



Universidad
Zaragoza

TRABAJO FIN DE GRADO

Desarrollo de preconcentradores microfabricados en silicio para la mejora en la detección de explosivos

Autor

Alberto Morales Samper

Director

María Pilar Pina Iritia

Co-director

Ismael Pellejero Alcázar

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2015



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Alberto Morales Samper

con nº de DNI 73091006-L en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado en Ingeniería Química, (Título del Trabajo)
Desarrollo de preconcentradores microfabricados en silicio para la mejora
en la detección de explosivos

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, _____

Fdo: _____

Desarrollo de preconcentradores microfabricados en silicio para la mejora en la detección de explosivos

RESUMEN

El progreso desarrollado en las últimas décadas en el campo de sensores de gases ha sido realmente destacable, dando lugar a dispositivos cada vez más sensibles, eficientes, fiables y con límites de detección cada vez menores. Sin embargo, en condiciones altamente demandantes; como por ejemplo en la detección de explosivos y otros agentes químicos relacionados con la seguridad ciudadana, existe la necesidad de detectar estos compuestos a nivel de trazas, y para alcanzar esta exigencia, se plantea el acondicionamiento y preconcentración de la muestra.

En este contexto, el proyecto tiene por objeto el desarrollo de micro-preconcentradores basados en silicio con una capa de zeolita integrada, con el objetivo de mejorar la respuesta de sensores másicos de gases tipo microcantilevers. El proyecto aborda el estudio experimental de la eficiencia de preconcentración de distintos preconcentradores: microconcentrador con zeolita integrada, microconcentrador de zeolita relleno exsitu y concentrador de lecho empacado. Se ha utilizado el hexano como molécula modelo para determinar las condiciones de operación más adecuadas de entre las estudiadas (caudales y temperaturas de adsorción-desorción), así como para evaluar la reproducibilidad en la fabricación y la repetitividad del proceso. En función de los resultados obtenidos en los preconcentradores se ha seleccionado el más destacado para un análisis detallado por medio de sensores másicos basados en microcantilevers.

La realización de los ensayos en laboratorio de los distintos prototipos de micro-preconcentradores se ha llevado a cabo en una instalación experimental montada ad hoc para este TFG. Los ensayos han permitido la obtención de las curvas de ruptura y la estimación del factor de concentración para los distintos preconcentradores. Se ha obtenido que para el mejor microconcentrador con zeolita integrada y en las condiciones de trabajo óptimas el factor de preconcentración de una corriente de hexano de concentración 500 ppmV ha sido de 61,6, con una eficiencia de adsorción del 91,6%. Al comparar estos resultados con los mostrados por el concentrador de lecho fijo cargado con la misma masa de adsorbente, en donde se obtuvo un factor de preconcentración de 28,5 con un 55% de eficacia de adsorción, se pone en valor la idoneidad de la utilización de este tipo de microdispositivos preconcentradores como método para mejorar la sensibilidad de los sensores actuales en la detección de trazas.

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	1
TABLA DE CONTENIDOS	3
TABLA DE ILUSTRACIONES	4
1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. MICROFABRICACIÓN	9
3. PRECONCENTRADORES	13
3.1 Método experimental	13
3.1.1 Fundamentos teóricos	13
3.1.2 Procedimiento experimental	16
3.2 Sistema experimental.....	16
3.2.1 Montaje experimental de laboratorio	16
3.2.2 Protocolo de medida	18
4. RESULTADOS	20
4.1 Determinación tiempo muerto y volumen muerto del sistema	21
4.2 Determinación temperatura de adsorción (-5°C, 25°C Y 90°C).....	22
4.3 Determinación de la temperatura de desorción (120°C Y 170°C).....	23
4.4 Relación de caudales de adsorción/desorción.....	24
4.5 Comparación entre preconcentradores (preconcentrador con zeolita integrada, preconcentrador con zeolita introducida manualmente y preconcentrador de lecho fijo).	26
4.6 Integración del microconcentrador con microcantilevers.....	28
5. CONCLUSIONES	29
6. BIBLIOGRAFÍA.....	30
ANEXOS	34

TABLA DE ILUSTRACIONES

<i>Ilustración 1. Capa de Silicalita intercrecida sobre oblea de silicio (planta – perfil y esquema de los poros de la estructura MFI).....</i>	<i>6</i>
<i>Ilustración 2. Esquema de las diferentes aplicaciones emergentes de recubrimientos zeolíticos en el ámbito de la microescala. Adaptado de [16].....</i>	<i>7</i>
<i>Ilustración 3. Diagrama de flujo de un proceso estándar de microfabricación sobre obleas de silicio por fotolitografía. Adaptado de [18]......</i>	<i>9</i>
<i>Ilustración 4. Esquema general de fabricación de micropreconcentradores con una capa de zeolita integrada.</i>	<i>11</i>
<i>Ilustración 5. Diseño de la máscara de un microconcentrador. a) diseño de la máscara en la cara superior microdispositivo y b) diseño del calentador en la cara dorso del microdispositivo.</i>	<i>11</i>
<i>Ilustración 6. Dorso lateral y vista superior del preconcentrador con silicalita 1 con los conectores de gas.</i>	<i>12</i>
<i>Ilustración 7. Curva de ruptura C/Co vs tiempo. Adaptada de [26]</i>	<i>14</i>
<i>Ilustración 8. Esquema de los parámetros a obtener necesarios para la caracterización de los preconcentradores.</i>	<i>15</i>
<i>Ilustración 9. Ampliación de la imagen anterior (Ilustración 8) en la cual se indica con exactitud las áreas de adsorción, A y B, a obtener y que son necesarias en la caracterización de los preconcentradores.</i>	<i>15</i>
<i>Ilustración 10. Esquema de la planta experimental.</i>	<i>17</i>
<i>Ilustración 11. Gráficas determinación tiempo muerto utilizando un microconcentrador sin zeolita para diferentes caudales de operación.</i>	<i>21</i>
<i>Ilustración 12. Gráficas determinación volumen muerto utilizando un microconcentrador sin zeolita para diferentes caudales de operación.</i>	<i>22</i>
<i>Ilustración 13. Gráfica comparativa de tres experimentos realizados a tres temperaturas diferentes de adsorción con caudales de 2 ml/min de adsorción y 10 ml/min de desorción.....</i>	<i>23</i>
<i>Ilustración 14. Gráfica comparativa de dos experimentos realizados a dos temperaturas diferentes de desorción.</i>	<i>24</i>
<i>Ilustración 15. Gráfica comparativa de dos preconcentradores realizados con dos relaciones de caudales adsorción/desorción diferentes.....</i>	<i>25</i>
<i>Ilustración 16. Ampliación de la Ilustración 15.</i>	<i>25</i>
<i>Ilustración 17. Gráfica comparativa de un preconcentrador con zeolita integrada, un preconcentrador con zeolita introducida manualmente y un lecho fijo.</i>	<i>27</i>
<i>Ilustración 18. Ampliación de la figura 17.....</i>	<i>27</i>
<i>Ilustración 19. Experimento donde se ha utilizado un cantiléver en lugar de un espectrómetro de masas como sistema de detección.</i>	<i>28</i>

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha destacado la importancia de microsistemas en el desarrollo tecnológico actual. La mejora en las técnicas de micromecanizado, microlitografía y microfluídica, ha permitido la miniaturización de muchos dispositivos gracias a los avances que se han y están llevando a cabo en esta área y que actualmente están siendo incorporados a la vida cotidiana de las personas. Estas técnicas tienen su origen y su aplicación en la industria microelectrónica; sin embargo la incorporación de materiales de diversa naturaleza ha supuesto una revolución en otros campos tales como ingeniería química y ciencia de la vida [1]. La miniaturización permite la integración al mismo tiempo de varios procesos en un único dispositivo portátil, como es la preparación de la muestra, la mezcla de reactivos químicos, los esquemas de multi-reacción, la separación de reactivos y productos, la purificación, el control de temperatura y composición, el análisis en diferentes partes del sistema, etc.... Además, comparándolos con los sistemas macroscópicos presenta ventajas adicionales, tales como dotar de una nueva funcionalidad a dispositivos ya existentes, sostenibilidad ambiental debido a una reducción del consumo de energía y materiales, y un menor costo de fabricación derivado de la producción en masa.

El mayor número de estos sistemas integrados miniaturizados se ha desarrollado en el campo de microsistemas para el análisis químico, (μ TAS – micro Total Analytical Systems), que consisten en integrar en tamaño de un chip un laboratorio “Lab-on- chip” [2-5]. En la última década, las aplicaciones en las que se han utilizado estos sistemas se han ampliado a otras áreas como las ciencias de la vida (la purificación de proteínas, separación de péptidos, análisis de aminoácidos, secuencia de ADN), microfluídica, separaciones en micro y nano canales e integración con otros microcomponentes tales como inyectores, concentradores de la muestra, sensores de flujo y temperatura, válvulas y detectores. En este campo, destaca el primer instrumento micro-analítico, ChemLabTM (año 1999) [6] desarrollado por el laboratorio nacional de Sandia para la detección de armas químicas, productos tóxicos y solventes orgánicos en la fase gaseosa. Se trata de un microcromatógrafo de gases (μ -GC) y dentro del propio instrumento está la columna de la separación cuyas paredes están recubiertas por una fase estacionaria que es responsable de la separación y la resolución de las especies gaseosas. Con respecto a los materiales adsorbentes, los más utilizados en este tipo de microdispositivos son de dos clases, no polares (PDMS (poli-dimetilsilosano), TEOS...) y los de carácter moderadamente polar (por introducción de grupos fluoruro). Sin embargo, la forma convencional para funcionalizar las paredes de los canales es post fabricación; es decir, una vez que se ha sellado la microcolumna, forzando a pasar una disolución de precursor a su través. Este método presenta inconvenientes tales como la heterogeneidad en la deposición, el de ser un procedimiento lento, debe hacerse en cada microdispositivo por separado y por lo tanto con una baja reproducibilidad.

El campo de interés de estos tipos de microdispositivos no es sólo la cromatografía de gases; sino que además, pueden utilizarse como microreactores para mejorar el control de reacción o para el acondicionamiento de mezclas gaseosas; por ejemplo, para mejorar el

rendimiento del sensor de gas, donde la preconcentración es una de las estrategias más comunes para dotar al conjunta de alta sensibilidad y selectividad [7,8].

En este contexto, el proyecto que aquí se presenta propone el desarrollo de un dispositivo microfluídico tipo preconcentrador revestido con materiales microporosos zeolíticos como capa adsorbente con el fin de ser utilizado en el análisis de muestras de gases. A diferencia de la mayoría de los trabajos publicados en este ámbito, la capa activa no se incorpora en una etapa posterior a la fabricación; por el contrario, la introducción del material adsorbente se lleva a cabo mediante la síntesis de una capa zeolítica bien integrada incluida en el esquema del proceso de microfabricación.

La principal parte de un concentrador es la fase específica adsorbente depositada en las paredes de los microcanales [9,10]. Los materiales activos más ampliamente utilizados en microfluídica son polímeros; como el ya mencionado PDMS (poli-dimetilsilosano) o el óxido de 2, 6-difenil-p-Fenileno, conocido comercialmente como Tenax [11]. Otros autores han utilizado pellets comerciales de carbones microporosos [12] como adsorbentes específicos en micro columnas cromatográficas y preconcentradores de gas. Sin embargo, los materiales nanoporosos inorgánicos como las zeolitas y materiales relacionados tipo MOFs (Metal Organic Frameworks) y titanosilicatos con excelentes propiedades químicas, físicas y de adsorción apenas se han estudiado en este campo. Por eso, este proyecto propone el uso de zeolitas como material adsorbente en el microconcentrador.

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos con excelentes propiedades adsorbentes, térmicas y mecánicas [13]. Sus aplicaciones principales son en procesos de intercambio iónico, adsorción y catálisis. El tipo de zeolita utilizada en estos experimentos es la Silicalita-1. Es una zeolita con una relación $Si/Al=\infty$, por lo tanto con mayor afinidad por moléculas apolares. Tiene una estructura tipo MFI lo que les da una alta estabilidad térmica y química que ha posibilitado su aplicación industrial en numerosos campos especialmente de su isomorfo ZMS-5 con relaciones de Si/Al menores. La silicalita es un material perfecto para adsorber gases apolares como el hexano, que es con el que se trabajó durante los experimentos, momento dipolar 0 D y de diámetro cinético 0,43 nm ligeramente inferior al tamaño de los canales porosos de la estructura MFI (aprox. 0,55 nm). En la **Ilustración 1** se muestran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de las capas de silicalita crecidas sobre silicio utilizadas en este proyecto. Se presenta también un esquema del tamaño y forma de los poros de la estructura MFI.

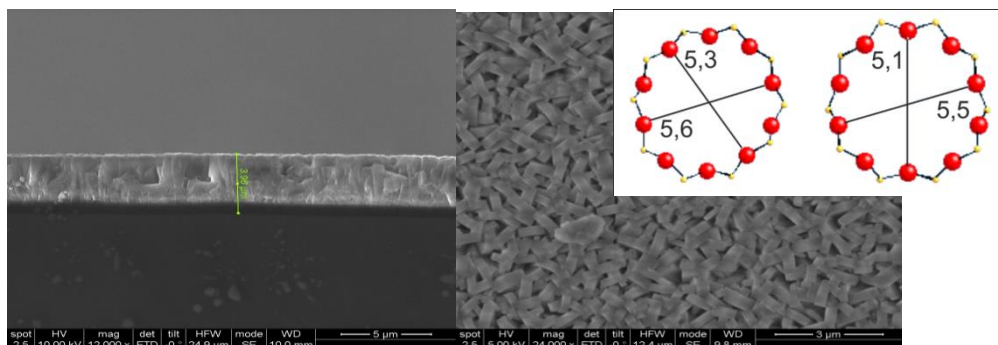


Ilustración 1. Capa de Silicalita intercrecida sobre oblea de silicio (planta – perfil y esquema de los poros de la estructura MFI).

Las propiedades de las zeolitas, en general, dependen de su estructura y composición química. La densidad de las zeolitas es considerada baja, entre los 1,9 y 2,3 g/cm³. Respecto a la dureza suele oscilar entre los 4 y 5 Mohs. Presentan una alta estabilidad térmica que es mayor cuanto menor es su contenido en aluminio. Una de las aplicaciones de las zeolitas es como tamiz molecular. Para ello es importante el tamaño de poro que puedan tener, ya que determina el tamaño máximo de las moléculas que puedan entrar. El acceso de moléculas de un tamaño concreto también dependerá de los canales y cavidades, los cuales son a su vez uniformes y con una distribución estrecha de tamaño. En cuanto a su superficie interna es elevada en torno a los 300 -700 m²/g, además su capacidad de adsorción también es alta debido a su estructura microporosa y ordenada. Otra de las propiedades a tener en cuenta es el intercambio iónico del catión de compensación que puede tener la zeolita ya que repercute sobre el tamaño de las moléculas que puedan llegar a adsorberse y difundir. También, un cambio en la ocupación catiónica puede modificar la distribución de centros activos dentro de las cavidades y, por ende su capacidad de adsorción.

Debido a todas estas características la aplicación por excelencia de las zeolitas es en el campo de la catálisis donde destacan en procesos industriales a gran escala como el craqueo catalítico FCC de destilados ligeros y medios para la obtención de gasolinas. Si bien, la posibilidad de crecer capas uniformes de diferentes zeolitas sobre soportes muy diversos y con una amplia variedad de estructuras ha abierto un amplio abanico de posibilidades en áreas muy diversas. En particular, en la pequeña y micro escala [14-16] es donde se han desarrollado nuevas aplicaciones emergentes, siendo dos las principales áreas tecnológicas de nuestro interés: i) membranas y capas para separación/reacción; y ii) recubrimientos funcionales sobre diversos sustratos. La **Ilustración 2** es un buen esquema de las nuevas posibilidades que surgen del cambio de escala. El esquema está dividido en cuatro partes dependiendo de la funcionalidad que tiene la zeolita o el recubrimiento zeolítico dentro de la aplicación. La rama de tratamiento de gases o líquidos, y más en concreto de los dispositivos de adsorción selectiva, ha sido en la que se ha desarrollado en este trabajo.

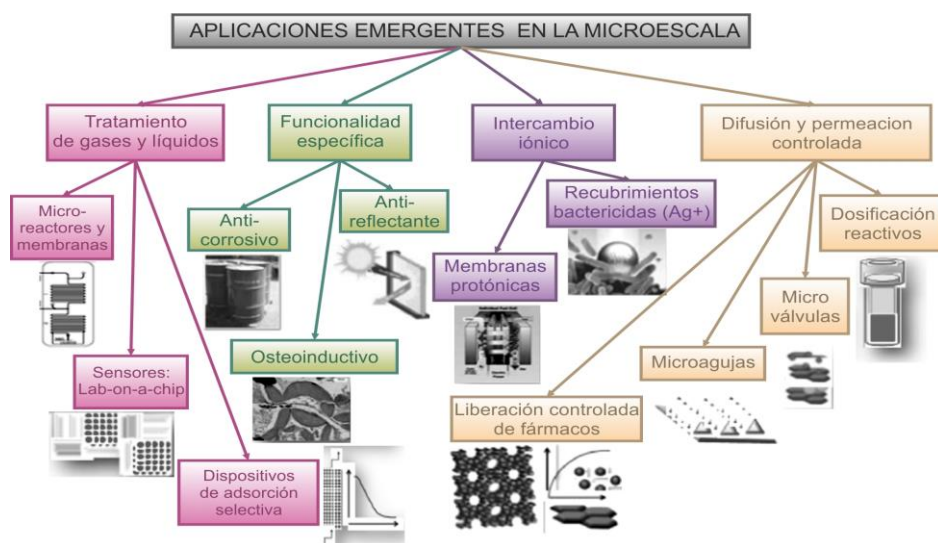


Ilustración 2. Esquema de las diferentes aplicaciones emergentes de recubrimientos zeolíticos en el ámbito de la microescala. Adaptado de [16].

Este proyecto se integra en la línea de trabajo que se está realizando en los últimos años dentro del grupo de investigación NFP (Nanostructured Films and Particles Research Group) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza y miembro integrante del Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón, en concreto en el área de desarrollo y fabricación de sensores químicos para detección de gases y vapores.

El TFG desarrollado se centra fundamentalmente en la prueba de concepto, puesta a punto de la planta experimental y determinación de los parámetros de trabajo de microconcentradores para su utilización en la mejora de la sensibilidad de sensores. En la memoria también se incluye el proceso de microfabricación de los mismos para facilitar la comprensión global de la investigación realizada.

2. MICROFABRICACIÓN

La miniaturización, o cambio de escala, conlleva un incremento en la relación entre la superficie y el volumen de los dispositivos. Este hecho permite que entren en juego una serie de fuerzas e interacciones poco significativas a nivel macro. Por ejemplo, las interacciones electrostáticas a nivel micro, o las fuerzas de interacción atómicas a nivel nano son predominantes frente a la gravedad (masa) o la inercia térmica que dominan a nivel macro [17]. De esta forma, a escala micro y nanométrica se pueden construir estructuras y desarrollar dispositivos impensables de llevar a cabo a la escala macro. Además otra de las principales ventajas es que se puede lograr integrar en un solo chip distintas funciones que permitan al microdispositivo interactuar con el medio, como por ejemplo integración de calefactores, sensores, antenas, diodos, etc.

Actualmente, existen muchas y muy diversas técnicas de microfabricación, la mayor parte de las técnicas se centra en los estándares desarrollados para el grabado de sustratos de silicio que son la base de la microelectrónica. El libro *Fundamentals of Microfabrication* de M.J. Madou [18] es un buen recopilatorio de las técnicas más habituales que básicamente constan de diferentes etapas de fotolitografía óptica seguida de un grabado del sustrato previamente sobre la oblea. El diagrama esquemático de la **Ilustración 3** muestra un ejemplo global de un protocolo estándar de microfabricación. La fabricación consta de “n” procesos estándar, tantos como “n” máscaras o diseños haya que definir en el sustrato. Cada proceso a su vez está basado en tres etapas básicas: crecimiento de la capa objetivo, fotolitografía y grabado selectivo de la capa objetivo. A estas etapas básicas se puede añadir una etapa de dopado del silicio para realizar circuitería impresa en caso de integración de otro tipo de sistemas.

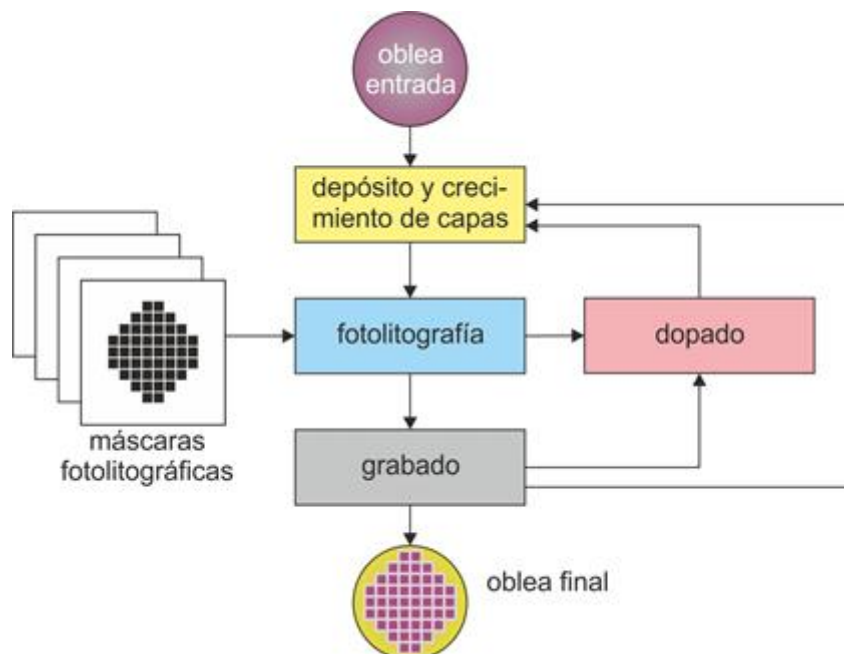


Ilustración 3. Diagrama de flujo de un proceso estándar de microfabricación sobre obleas de silicio por fotolitografía. Adaptado de [18].

Las capas a grabar son de muy distintos materiales: óxidos de silicio, nitruros de distintos materiales, metales, polisilicio, etc., y en nuestro caso es una capa de silicalita similar a la que se ha presentado en la **Ilustración 1**.

La capa de silicalita sobre oblea de silicio de 4 pulgadas es sintetizada utilizando un método de crecimiento secundario que consiste en dos pasos: en primer lugar, el sustrato es "sembrado" con nanopartículas de silicalita y después se lleva a cabo una síntesis hidrotermal secundaria para el crecimiento de una capa continua sobre ellos (ver **Anexo I**). Posteriormente se realiza el proceso fotolitográfico y el grabado selectivo de la misma. Los diferentes tipos de grabado y la metodología de integración de este tipo de zeolita en procesos de microfabricación se encuentran ampliamente descritos en trabajos anteriores del grupo de investigación NFP [19-21] y del grupo liderado por el profesor Yeung de la Universidad de Hong Kong [22, 23] pionero en la integración de zeolitas en microsistemas.

Fabricación del microconcentrador de silicalita: definición de proceso y caracterización morfológica.

A continuación se detalla el proceso de fabricación de los preconcentradores que se realizó en la Sala Blanca de Fabricación del INA. Aunque la fabricación no se realizó dentro del ámbito de este TFG se incluye este apartado para facilitar la comprensión y dotar de continuidad a la memoria.

El esquema de fabricación de microconcentrador consiste en 5 pasos básicos (A-E) que incluye fotolitografía, grabado, síntesis y proceso de sellado. Además se incluye un paso adicional con el fin de integrar un calefactor tipo resistencia metálica en el mismo chip. El procedimiento experimental se muestra esquemáticamente en la **Ilustración 4**. Este esquema se puede seguir no sólo para un microconcentrador, sino también para otros dispositivos microfluídicos. Como sustrato base se ha elegido una oblea de Si de 4 pulgadas de diámetro ($500 \pm 20 \mu\text{m}$ de grosor, orientación $\langle 100 \rangle$, "p" dopado y resistividad de $5-10 \Omega \cdot \text{cm}$) suministradas por SilTronix. La **Ilustración 5** muestra las máscaras fotolitográficas para el diseño de los microconcentradores con un calefactor integrado en la parte de abajo del silicio. Las máscaras fueron diseñadas mediante el software Clewin5[®] y fueron impresas en una película del acetato del alto grado por Microlithography Services Ltd. Cuatro de estos diseños son fabricados en cada oblea de 4 pulgadas.

En primer lugar, el proceso de fotolitografía se llevó a cabo sobre la cara superior de la oblea para definir el microconcentrador (paso A) utilizando una resina de fotolitografía específica (ProTEK[®] PSB – Brewer Science, Inc). La resina ProTEK[®] PSB es una resina fotosensible de tipo negativo y tiene la condición especial de ser químicamente estable bajo condiciones alcalinas de grabado [24]. Esta característica fue el punto clave para elegir este tipo de resina, porque la capa fotosensible tiene que soportar condiciones alcalinas fuertes durante la síntesis de zeolita ($\text{pH} > 12$) (paso C). La mayor parte del proceso de grabado del silicio se lleva a cabo en el paso B para definir la profundidad del canal. El ataque al silicio de la oblea se realiza con KOH (Panreac) 40% w/v a 80°C . Durante el proceso se utiliza un soporte especial de obleas (Advanced Micromachining Tools GmbH – AMMT) para proteger la cara

dorso y el borde de la oblea de la solución alcalina. Después de 1 h grabado el proceso se da por acabado y se consigue una profundidad de canal de 70 μm .

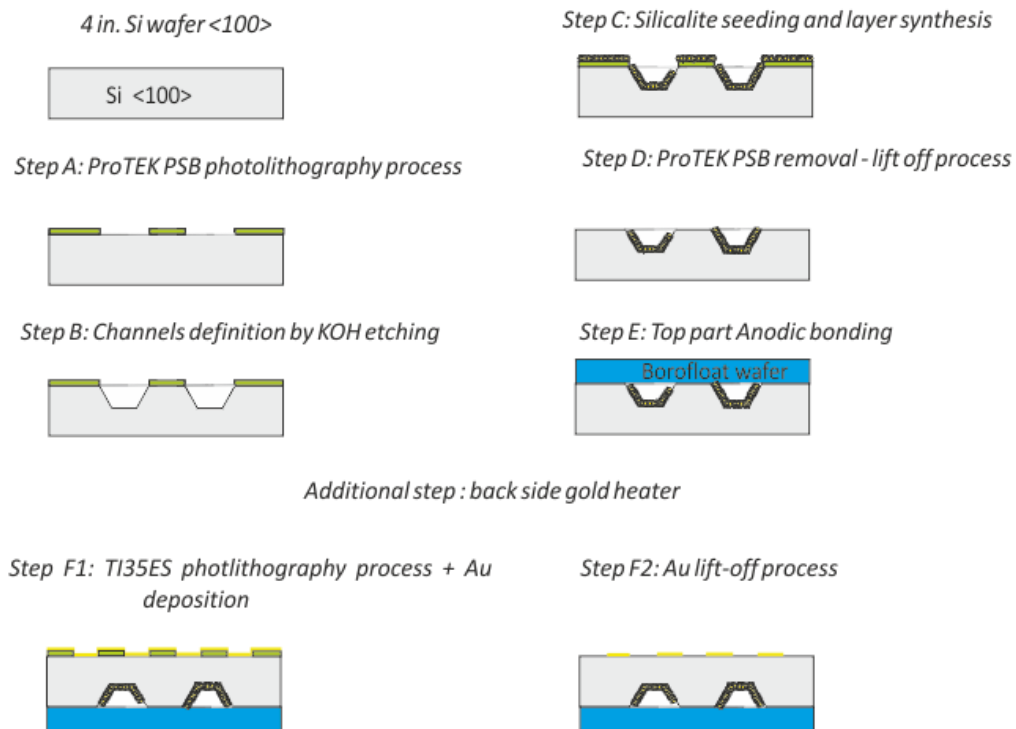


Ilustración 4. Esquema general de fabricación de microconcentradores con una capa de zeolita integrada.

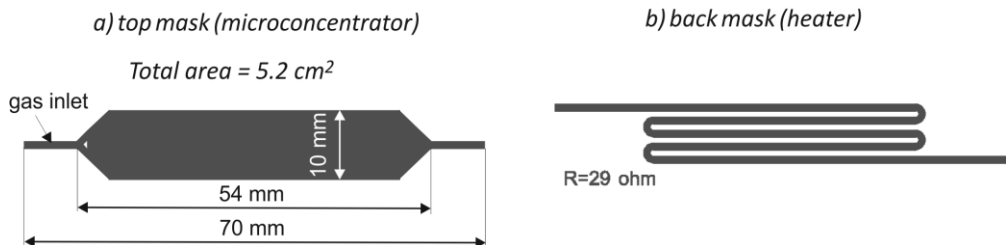


Ilustración 5. Diseño de la máscara de un microconcentrador. a) diseño de la máscara en la cara superior microdispositivo y b) diseño del calentador en la cara dorso del microdispositivo.

Una vez que los microcanales están fabricados y antes de eliminar la resina ProTEK[®] PSB, se lleva a cabo la síntesis de la zeolita (silicalita) (paso C). El proceso de decapado de la resina que queda debajo de la zeolita, proceso lift-off (paso D) es el punto clave de este procedimiento, porque las zonas protegidas por la resina deben quedar libres de cualquier resto para que el proceso de sellado anódico (paso E) entre el silicio y el pyrex se lleve a cabo satisfactoriamente. La eliminación de la capa y el proceso de despegue se realizan mediante disolución Piraña (1 H₂O₂: 4 H₂SO₄) sin calentamiento o enfriamiento externo. No se recomiendan concentraciones más altas de solución Piraña porque la capa de zeolita también puede ser dañada.

Después del decapado con Piraña, la oblea es enjuagada y limpiada con agua desionizada en una bañó de ultrasonidos para eliminar cualquier partícula que hubiera en la parte superior de la oblea. De esta manera se ha conseguido definir la silicalita solamente en el interior de los canales protegiendo perfectamente la superficie de silicio para el posterior sellado anódico.

Antes de sellar el dispositivo (paso E), la oblea es calcinada para eliminar el agente estructurante (Ver anexo síntesis) de la silicalita-1 (480°C durante 8 h). Para sellar la oblea de silicio prefabricadas se utilizó una cubierta de borofloat (pyrex específico para sellado anódico) de 4 pulgadas (Siegert Wafer GmbH). Los orificios de 1 mm de diámetro a la entrada y de la conexión de salida se hicieron en la oblea de borofloat mediante chorro de arena de 85 µm tamaño de grano. El proceso de sellado anódico se lleva a cabo con 1000 V a 350°C hasta que la corriente eléctrica entre electrodos es menor que 1 mA, que significa que la migración anódica de iones está cerca del final.

El proceso de fabricación del dispositivo microfluídico se termina cuando la oblea de silicio y la oblea de pyrex han sido selladas, y las entradas y salidas realizadas; sin embargo, hemos decidido añadir un paso adicional para definir un calefactor de oro en la parte inferior de la oblea de silicio con el fin de mejorar procesos de calentamiento del microdispositivo. Los pasos F1 y F2 se llevaron a cabo por un proceso de lift-off estándar con 10 nm de Cr más 150 nm de Au. Las capas metálicas fueron depositadas por evaporador térmico. El proceso fotolitográfico se llevó a cabo utilizando la resina fotolitográfica reversible TI35ES (Microchemicals) como capa de sacrificio. Finalmente las obleas se cortan en cuatro chips mediante el uso de una sierra de diamante rotatoria y las conexiones de acero inoxidable de Swagelok se pegan sobre los agujeros hechos en la oblea de borofloat con un pegamento de epoxy de alta temperatura (hasta 180°C) (Loctite Hysol 9492 A&B). Por último, la **Ilustración 6** muestra un preconcentrador de silicalita bien definido, listo para ser probado en los experimentos de detección de gas.

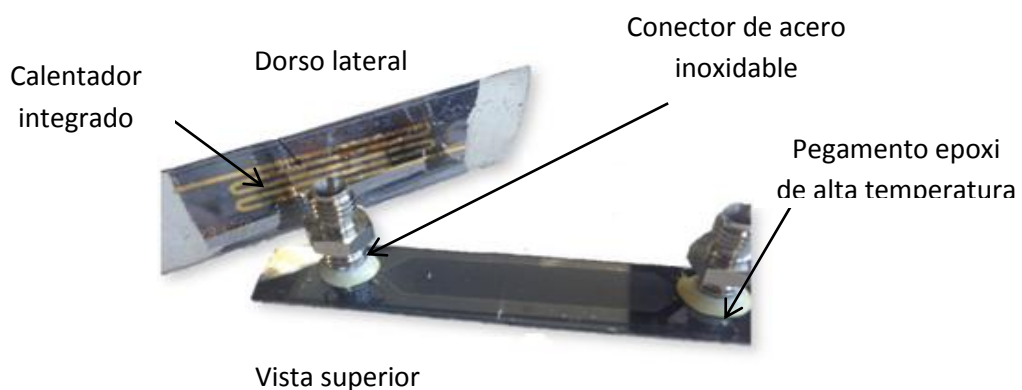


Ilustración 6. Dorso lateral y vista superior del preconcentrador con silicalita 1 con los conectores de gas.

3. PRECONCENTRADORES

Los preconcentradores usados en este proyecto están basados en silicio, los cuales han sido sometidos a un proceso de micromecanizado para definir la estructura de diseño que tendrán. Ver en los **Anexo III** los diferentes diseños de micropreconcentradores con los que se ha trabajado durante el TFG.

Las áreas expuestas para contacto gas-sólido en cada preconcentrador dependían del diseño que se le hubiera grabado, en cualquier caso comprendidas entre 0,43 y 6 cm², mientras la profundidad y longitud de cada preconcentrador eran de 70 μm y unos 4 cm respectivamente.

Sobre la pared del microcanal, se deposita la capa de material adsorbente en un volumen reducido lo que permitirá atrapar al analito durante la etapa de adsorción, y liberarse en la etapa de desorción cuando es calentado mediante un calefactor integrado en el dispositivo o un elemento calefactor externo. El objetivo de este último es liberar ese mismo analito de manera rápida y al mismo tiempo regenerar el material adsorbente para un posterior uso.

3.1 Método experimental

El principal objetivo del trabajo es probar y determinar las condiciones más adecuadas de trabajo de los microconcentradores, para ello durante cada experimento se llevan a cabo dos procesos; adsorción y desorción del analito escogido. La adsorción se entiende como el proceso por el cual un contaminante es adsorbido o retenido sobre la superficie de un compuesto adsorbente. Posteriormente puede ser liberado (desorción) mediante calor. Para la prueba de concepto se eligió como analito a adsorber el hexano (concentración 500 ppmV) dada su afinidad por la silicalita que es el adsorbente. Para determinar la eficiencia de concentración y determinar las mejores condiciones de trabajo se han elegido los parámetros de factor de preconcentración (PCF) y de fracción de lecho adsorbente utilizada (FLU) que da idea de la eficacia de adsorción.

3.1.1 Fundamentos teóricos

Se han nombrado anteriormente dos parámetros como son el factor de preconcentración o PFC y la longitud de lecho usado o FLU. Ambos son muy importantes a la hora de caracterizar y comparar los diferentes preconcentradores con los que se ha trabajado durante el PFG.

El factor de preconcentración se obtuvo como el ratio entre la altura del pico de desorción (C_{max} , máxima concentración de analito) y la altura de referencia de adsorción (C_0),

es decir, cuando se llega a la saturación del material adsorbente y este no puede adsorber más analito [25].

Para evaluar la eficacia del concentrador se ha utilizado el análisis de las curvas de ruptura [26]. Graficando C/C_0 vs tiempo (**Ilustración 7**), y admitiendo el modelo de flujo pistón ideal se obtienen los siguientes parámetros que nos permiten caracterizar el proceso de adsorción:

$$\text{Tiempo de ruptura } (t_b): t \text{ para } \frac{C}{C_0} = 0,1$$

$$\text{Tiempo de saturación } (t_s): t \text{ para } \frac{C}{C_0} = 0,95$$

$$FLU = \frac{t_b}{t_s} = \frac{A}{A + B}$$

Donde A: nos permite calcular el soluto adsorbido hasta el punto de ruptura.

A+B: nos permite calcular el soluto adsorbido hasta el punto de saturación.

C: es la concentración de soluto a la salida del microconcentrador a cada instante.

C_0 : es la concentración de soluto en la corriente que queremos acondicionar, es decir, a la entrada del microconcentrador.

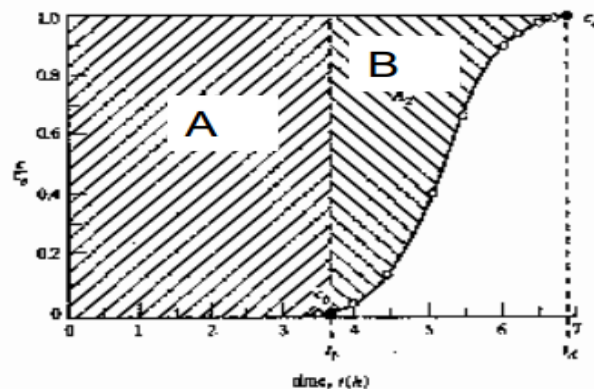


Ilustración 7. Curva de ruptura C/C_0 vs tiempo. Adaptada de [26]

Una vez obtenida la curva de ruptura y de desorción (ver **Ilustración 8 y 9**) se calculó el área de adsorción (área por encima de la curva, A+B), y el área de desorción (área bajo la curva), ambos mediante el método de los trapecios con la herramienta Excel, para comprobar que ambas coinciden cumpliéndose de este modo el balance de materia. Al área de adsorción se le resta el área correspondiente al tiempo muerto para tener los moles reales adsorbidos en el proceso. Mientras que al área de desorción se resta el área correspondiente al volumen muerto (obtenido experimentalmente del ensayo en blanco con el microconcentrador desnudo) para obtener los moles reales desorbidos. La caracterización del tiempo muerto y

del volumen muerto del sistema es explicada con más detalle en el **apartado 4.1 de Resultados** respectivamente.

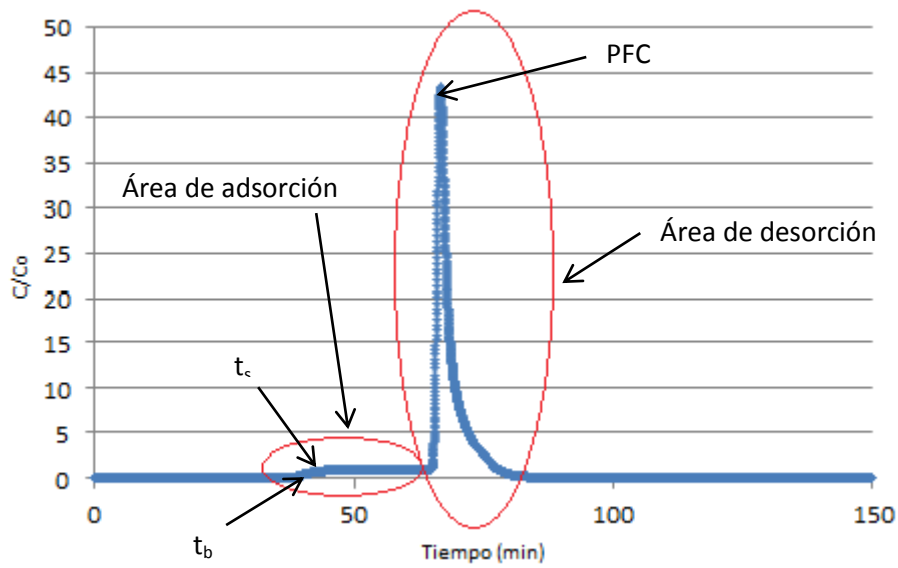


Ilustración 8. Esquema de los parámetros a obtener necesarios para la caracterización de los preconcentradores.

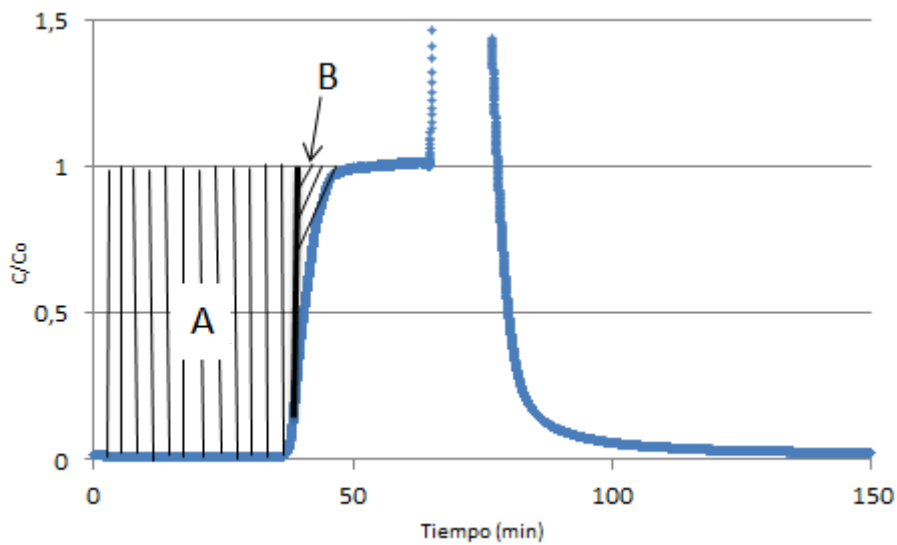


Ilustración 9. Ampliación de la imagen anterior (Ilustración 8) en la cual se indica con exactitud las áreas de adsorción, A y B, a obtener y que son necesarias en la caracterización de los preconcentradores.

3.1.2 Procedimiento experimental

Se realizaron experimentos a diferentes temperaturas tanto de adsorción como de desorción para determinar la influencia de la temperatura en el proceso de adsorción. En las temperaturas de adsorción se probaron 3 diferentes: alta temperatura ($\approx 90^{\circ}\text{C}$), temperatura de laboratorio o ambiente (25°C) y baja temperatura ($\approx -5^{\circ}\text{C}$). La temperatura por debajo del ambiente se consiguió mediante una celda Peltier. Para la desorción se utilizó el calefactor integrado, alimentado por una fuente de voltaje regulable en la que se alcanzan temperaturas de los 120°C , 150°C y 170°C . La calibración del heater de calefacción se realizó mediante cámara termográfica y se muestran en el **Anexo IV**.

También se realizaron experimentos para determinar la influencia de los caudales de adsorción y desorción, para determinar cuáles eran las condiciones más adecuadas de entre las estudiadas, tanto para la adsorción como para la desorción del hexano. Los primeros experimentos se realizaron a 2 ml/min de adsorción y 10 ml/min de desorción. A continuación se repitieron esos mismos experimentos pero con unos caudales de 5 ml/min de adsorción y 2 ml/min de desorción. La adsorción se realiza con 500 ppmV de hexano en N_2 y la desorción con N_2 seco de gran pureza (99.999%).

3.2 Sistema experimental

3.2.1 Montaje experimental de laboratorio

En este apartado se explicarán los diferentes componentes de los que consta la planta experimental así como su funcionamiento y posibles configuraciones para realizar los experimentos. En la **Ilustración 10** se muestra un esquema del montaje experimental realizado.

El suministro de gases de proceso se realiza a partir de las botellas de gases comprimidos de nitrógeno (99.999% Praxair) y hexano 500 ppmV en nitrógeno seco (Carburos Metálicos) que alimentan a la planta a través de dos medidores de flujo másico (Alicat) de rango 10 sccm y 5 sccm (previamente se calibraron para gas N_2), que nos permiten seleccionar la relación de caudales de los gases deseada. El preconcentrador se alimenta a través de una válvula de 4 vías permitiéndonos seleccionar la corriente de efluente, nitrógeno seco o 500 ppmV de hexano que queramos que entre en el sistema en cada momento.

Como se ha comentado anteriormente en el procedimiento experimental, el sistema de control de temperatura para la adsorción-desorción se realiza a través del heater integrado o de una celda termoeléctrica Peltier. Con la celda Peltier se consiguen temperaturas de entre -5°C y 90°C , mientras que con el heater integrado se pueden alcanzar temperaturas de hasta 170°C .

Este calentamiento está limitado por el pegamento utilizado para las uniones de las líneas de entrada y salida de gases, cuya temperatura máxima de trabajo dada por el fabricante y comprobada durante los experimentos es de 180°C. Por último, el análisis de los efluentes se realiza con un espectrómetro de masas. A continuación se detalla brevemente cada elemento que forma la planta, exceptuando el preconcentrador, del cual ya se ha hablado anteriormente.

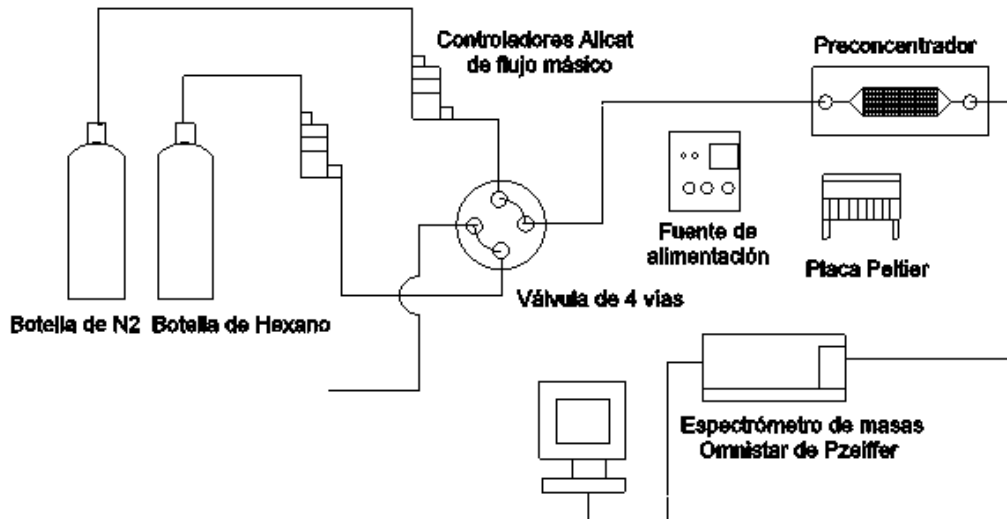


Ilustración 10. Esquema de la planta experimental.

Válvula de 4 vías.

Esta válvula de 4 vías (Valco Instruments) con salidas de 1/8 de pulgada tiene dos posiciones, A y B, que se pueden conmutar por medio de un actuador manual. A esta válvula están conectadas las líneas de gases que salen de los controladores de flujo. La función de esta válvula es la inyección de uno u otro gas al micropreconcentrador dependiendo de la posición A o B del actuador. El gas que no se dirige al dispositivo se lleva a venteo.

Celda Peltier

Es un dispositivo termoeléctrico en el cual se produce el calentamiento o enfriamiento de una unión entre dos metales distintos al pasar corriente eléctrica a través de la unión. Al invertir la corriente, se invierte también el sentido del flujo del calor. Este efecto es reversible e independiente de las dimensiones del conductor. El módulo Peltier de características: 1,7 W; 3.5V; $\Delta T=250^{\circ}\text{C}$; 30 x 30 mm; es utilizada en el proceso de adsorción a baja temperatura como un elemento rápido y eficaz de enfriamiento.

Controladores de flujo másico

Los 2 controladores de flujo másico Alicat son unos instrumentos que miden la presión, la temperatura, el caudal volumétrico y el caudal másico de forma rápida y precisa. Los controladores Alicat, aunque vienen calibrados para distintos gases de fábrica se recalibraron para comprobar su idoneidad en el rango de caudales deseados: 0 -10 sccm y 0-5 sccm respectivamente.

Fuente de alimentación de voltaje regulable

La función que tiene la fuente de alimentación en la planta era la de participar en la etapa de desorción para calentar el micropreconcentrador y liberar la muestra adsorbida en el mismo. Se conecta cada pinza de cocodrilo a cada lado del heater impreso en la cara dorso del preconcentrador, lo que generaba una diferencia de potencial que se traduce en disipación de calor por efecto Joule. Se selecciona el voltaje requerido 15 V y 19 V para alcanzar las temperaturas deseadas (Ver **Anexo IV**).

Espectrómetro de masas

Un espectrómetro de masas es un dispositivo que se basa en la separación y cuantificación de iones de una determinada muestra, ionizada previamente, en base a la relación carga/masa que presentan. La mezcla puede estar compuesta por distintos isótopos de una misma especie o bien por diferentes gases. El espectrómetro de masas utilizado fue *Omnistar de Pfeiffer* y la masa objeto de estudio es la de 56 u.m.a característica del hexano. En el **Anexo II** se describe las diferentes partes de las que consta.

3.2.2 Protocolo de medida

Los primeros experimentos llevados a cabo que se realizaron fueron para determinar los tiempos y volúmenes muertos del sistema experimental. El primero de ellos, en el cual no había micropreconcentrador conectado, ha tenido como objeto calcular el tiempo muerto del sistema, es decir, el tiempo que tardaba el analito en ser detectado por el espectrómetro de masas una vez abandonaba el punto de inyección (la válvula de 4 vías) . Se determinó para los distintos caudales utilizados (ver **Apartado 4.1 de Resultados**)

El protocolo de medida que se siguió para la caracterización de los micropreconcentradores fue el siguiente:

Inicialmente se realizó un calibrado del espectrómetro de masas a distintas concentraciones de hexano, siguiendo la masa 56 u.m.a, y a distintos caudales. La intensidad del masas con la concentración de hexano es lineal (**ver Anexo V**) a caudal constante, por lo cual se puede obtener fácilmente una ecuación de conversión de la intensidad de la señal del masas en unidades concentración de hexano. Sin embargo, experimentalmente se observa que esta calibración no es constante con el tiempo debido sobre todo a las variaciones de presión y temperatura de la cámara de ionización de un día a otro. Por esta razón, lo primero que se

realiza antes de iniciar el experimento correspondiente, es llevar a cabo la calibración para un punto de concentración conocida de hexano con el caudal de adsorción objeto de estudio.

Hay que destacar que, una vez terminada la etapa de desorción y para finalizar el experimento, se hace otro punto de calibración del espectrómetro, esta vez con el caudal de desorción con el gas hexano a la concentración conocida de 500 ppmV.

Concluida la calibración, el experimento se inicia con una etapa de limpieza del preconcentrador con nitrógeno (posición A de la válvula de 4 vías) como gas de arrastre y calentando a su vez el preconcentrador a la máxima temperatura de trabajo 170°C. El objetivo es la eliminación de los posibles contaminantes que se hayan podido introducir en el interior del dispositivo y así evitar cualquier perturbación en la medida una vez iniciado el experimento. La duración de esta etapa es de unos 30 minutos y una vez terminado este paso se apaga el sistema de calefacción.

A continuación, comienza el experimento con el ciclo de adsorción. La válvula de 4 vías se conmuta a la posición B y se anotaba el momento en que se cambia de posición ya que es necesario posteriormente para el análisis de los resultados experimentales.

El gas hexano que pasa por el preconcentrador, se deja un tiempo determinado hasta que la curva de ruptura se ha completado. La etapa de adsorción en los primeros experimentos se llevó a cabo a tres temperaturas: a baja temperatura (-5°C aproximadamente), a temperatura ambiente y a alta temperatura (por encima de los 90°C aproximadamente).

Alcanzada la saturación del adsorbente comienza la etapa de desorción. Para ello, se vuelve a conmutar la válvula de 4 vías a la posición A, al mismo tiempo que se enciende el sistema de calefacción y se anota el tiempo al cuál comienza la desorción. La etapa no termina hasta que se observa que prácticamente todo analito adsorbido anteriormente ha sido expulsado del preconcentrador, esto es, hasta que la intensidad de la señal leída por el espectrómetro es inferior a 1 ppm.

4. RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados más representativos obtenidos de los preconcentradores analizados. Se han seleccionado los resultados más interesantes para su análisis. Un resumen de los ensayos realizados se muestran en la **Tabla 1**, así mismo todos los resultados obtenidos de los experimentos llevados a cabo en todos los preconcentradores con los que se ha trabajado se muestran en el **Anexo V**.

Tabla 1: Tabla resumen de los preconcentradores utilizados mostrando el mejor resultado de PFC.

	Microgramos Silicalita	Nº Experimentos	PFC (Tª)
14_E_B (Zeolita integrada)	0,391	8	4,42 (85)
14_E_A (Zeolita exsitu)	0,391	6	1,06 (85)
15_E_B (Zeolita integrada)	5,452	5	15,78 (108)
23_E_B (Zeolita integrada)	3,271	3	31,76 (<150)
10_M_B (Zeolita integrada)	4,815	4	59,27 (150)
11_M_B (Zeolita integrada)	2,534	3	16,6 (105)
30_M_B (Zeolita integrada)	3,725	6	61,6 (170)
Reactor lecho fijo (Zeolita integrada)	4,800	2	28,5 (150)
10_J_A (Zeolita integrada)	Vacío	4	-
12_J_A (Zeolita exsitu)	1,700	1	1,125 (150)

4.1 Determinación tiempo muerto y volumen muerto del sistema

El experimento realizado con un preconcentrador desnudo o lo que es lo mismo sin zeolita en su interior, llamado experimento en blanco, se llevó a cabo siguiendo los pasos explicados en el apartado anterior (protocolo de medida). El objetivo es calcular el tiempo muerto del sistema y calcular la cantidad de hexano alojado en el volumen libre del preconcentrador (volumen muerto) y que se libera en la etapa de desorción a través de la integración del área bajo la curva en esta etapa. Esta área se restará a la obtenida cuando hay zeolita en el microconcentrador para obtener los moles reales desorbidos del analito en esta etapa y que tendrán que coincidir con los moles adsorbidos. Ver **Ilustración 11**.

Se determina el tiempo muerto del sistema como el tiempo de ruptura $t_{10\%}$ del preconcentrador vacío a los diferentes caudales utilizados. Se determinó que este tiempo muerto es de 5 minutos 8 segundos para 5 ml/min y 6 minutos 8 segundos para 2 ml/min. Este tiempo es el que se restará de los experimentos reales.

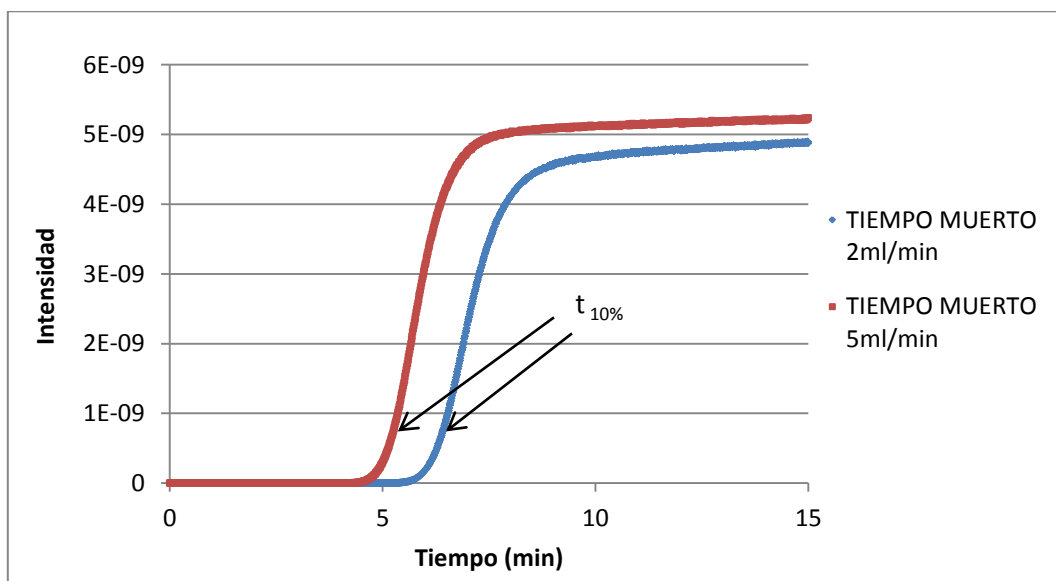


Ilustración 11. Gráficas determinación tiempo muerto utilizando un microconcentrador sin zeolita para diferentes caudales de operación.

Así mismo, el volumen muerto de desorción para el caudal de desorción de 2 ml/min ha sido de 0,015 moles y para el de 10 ml/min ha sido de 0,02 moles (ver **Ilustración 12**).

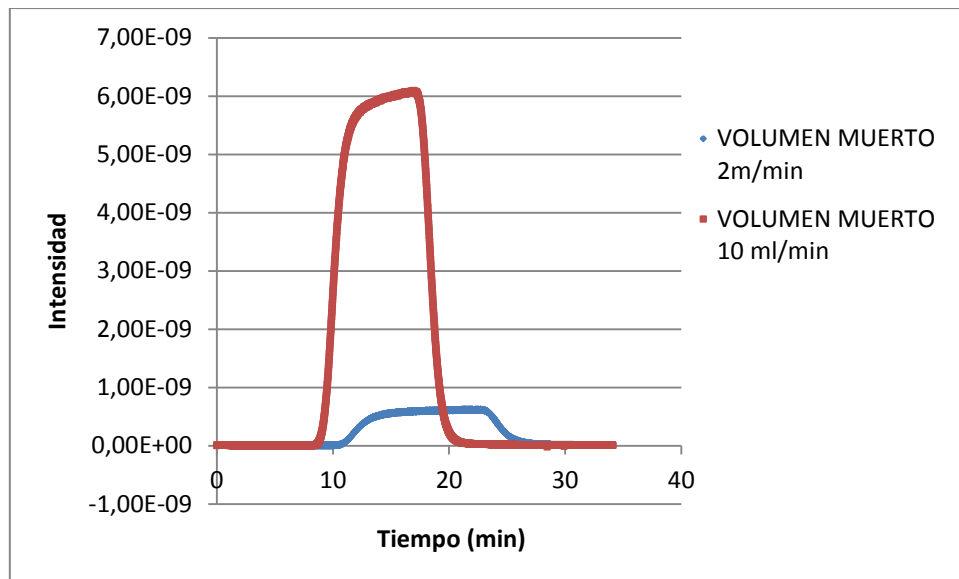


Ilustración 12. Gráficas determinación volumen muerto utilizando un microconcentrador sin zeolita para diferentes caudales de operación.

4.2 Determinación temperatura de adsorción (-5°C, 25°C Y 90°C).

Debido a que la adsorción es un proceso exotérmico, la temperatura a la que se lleva a cabo influye enormemente. Con el preconcentrador 14_E_B se realizaron varios experimentos donde se variaron la temperatura a la cual tenía lugar la adsorción. Utilizando la celda peltier como enfriador y calefactor las temperaturas de consigna de adsorción fueron de -5°C, 25°C y 90°C con el objetivo de saber cómo es la influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción del hexano sobre la silicalita, la temperatura de desorción fue de 90°C en todos ellos. Como bien se ven la siguiente figura (**Ilustración 13**) en donde se ha calculado el tiempo de saturación (t_b) y las áreas de adsorción (A y B), se observa que a 90°C la capacidad de adsorción disminuye comparada con la adsorción a temperatura ambiente o a -5°C. Sin embargo no se observa una gran mejora cuando se comparan las gráficas a 25°C y -5°C por lo que se decidió realizar la adsorción a temperatura ambiente dado que la mejora no es significativa a la concentración de hexano estudiada.

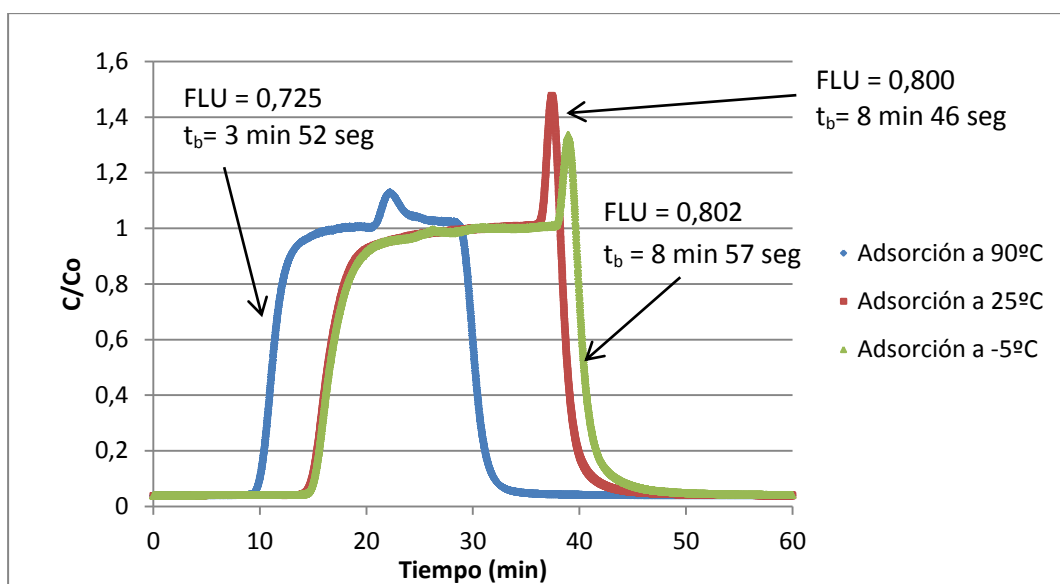


Ilustración 13. Gráfica comparativa de tres experimentos realizados a tres temperaturas diferentes de adsorción con caudales de 2 ml/min de adsorción y 10 ml/min de desorción.

4.3 Determinación de la temperatura de desorción (120°C Y 170°C).

Al igual que es muy importante la temperatura de adsorción es también muy importante la temperatura de desorción. Además, para conseguir un factor de preconcentración alto es muy importante que el calentamiento sea rápido para lograr liberar el analito en la menor fracción de caudal posible, es por esta razón que se utiliza el heater integrado para los procesos de desorción, para favorecer la transmisión de calor al adsorbente y minimizar las pérdidas.

Los experimentos se llevaron a cabo con el preconcentrador 30_M_B. En el experimento Precon_28 se utilizó la fuente de alimentación de 15 V, para la fase de calentamiento durante la desorción, que lograba alcanzar una temperatura de 120°C; mientras que para los experimento Precon_30 se usó la fuente de 19 V que llegaba a los 170°C. Para ambos experimentos, la adsorción se llevó a cabo con hexano a razón de 5 ml/min a 25°C y la posterior desorción con nitrógeno gas a razón de 2 ml/min siempre a alta temperatura

A continuación se muestra la gráfica (**Ilustración 14**) donde se observa la diferencia de señal que existe para un mismo dispositivo cuando la desorción es a dos diferentes temperaturas. Se observa que se consiguió una señal de intensidad mayor y por lo tanto mayor factor de preconcentración en el experimento a mayor temperatura, como era de esperar. Además el pico de desorción a 170°C es más estrecho consiguiendo evacuar el dispositivo en menos tiempo y por lo tanto mejorar la preconcentración. Debido a las limitaciones del sistema (uniones) 170°C es la máxima temperatura de utilización, aunque la mayoría de experimentos se han realizado a 150°C para alargar la vida útil de cada uno de los sistemas realizados.

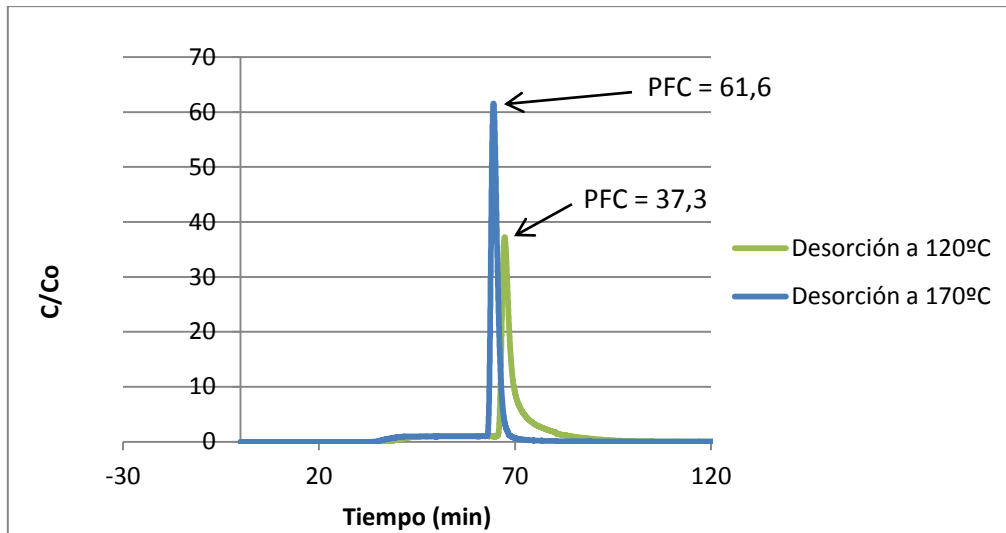


Ilustración 14. Gráfica comparativa de dos experimentos realizados a dos temperaturas diferentes de desorción.

4.4 Relación de caudales de adsorción/desorción.

Uno de los parámetros más importantes en los sistemas microfluídicos es el caudal de trabajo, ya que, debido a las dimensiones de los canales, altos caudales pueden dar lugar a fuertes pérdidas de carga (10 ml/min $\Delta P = 1379$ mbar para el preconcentrador) y a aumentos de presión elevados que rompan el dispositivo. En los sistemas de preconcentración, los caudales bajos pueden dar lugar a una mejor preconcentración; si bien se han de asegurar unos tiempos de trabajo razonablemente cortos.

Se realizaron experimentos a dos diferentes relaciones de caudal de adsorción y desorción. Por un lado una relación de caudal adsorción / desorción, 5 ml/min - 2 ml/min y por otro una relación 2 ml/min de adsorción y 10 ml/min de desorción. A continuación, en la **Ilustración 15** y **16** se comparan dos experimentos representativos. En el experimento Precon_19, los caudales de adsorción y desorción fueron de 2:10 ml/min respectivamente. Mientras que el experimento del preconcentrador Precon_29 se realizó con una relación de caudal adsorción / desorción, 5:2 ml/min respectivamente.

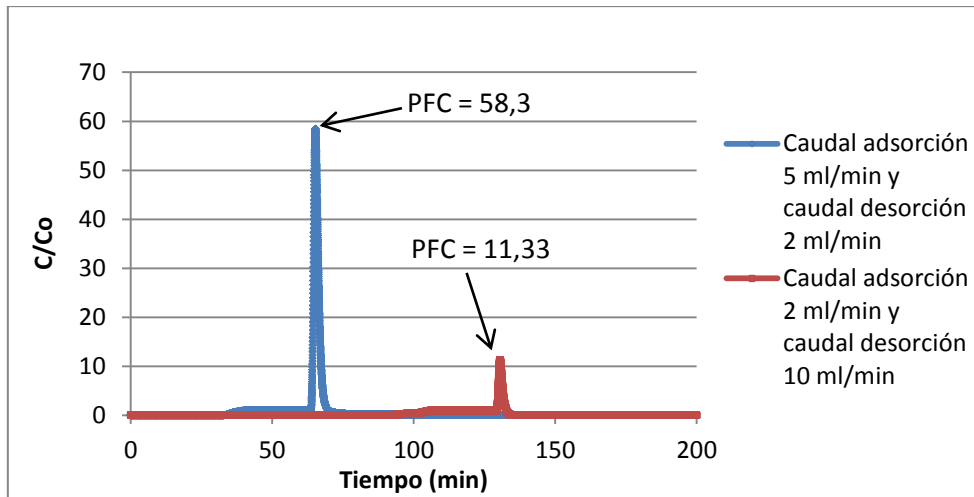


Ilustración 15. Gráfica comparativa de dos preconcentradores realizados con dos relaciones de caudales adsorción/desorción diferentes.

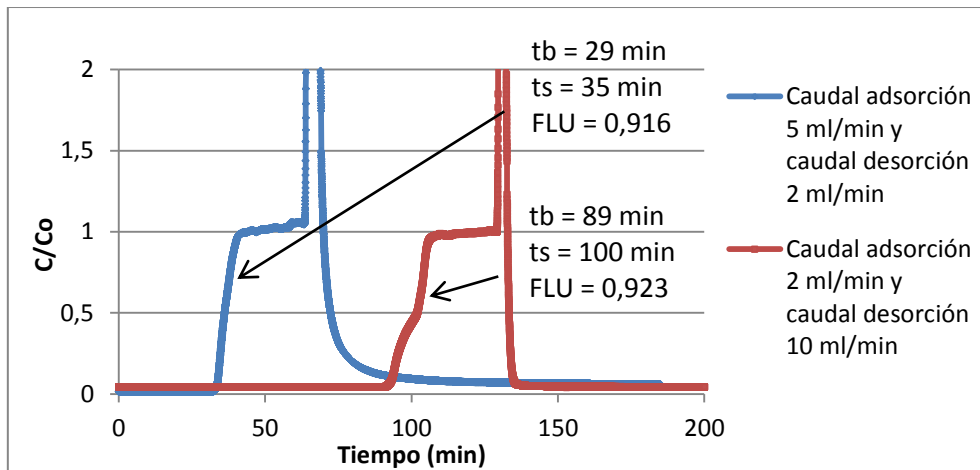


Ilustración 16. Ampliación de la Ilustración 15.

En esta gráfica, como era de esperar, podemos concluir que al adsorber a 2 ml/min de hexano como es el caso del experimento Precon_19, tarda la zeolita más tiempo en saturarse que cuando se adsorbe a 5 ml/min como ocurre en el del Precon_29, sin embargo como se desprende del FLU la eficacia de adsorción es muy similar, por lo tanto adsorber a 5ml/min es más adecuado para minimizar tiempos. Otra observación a destacar es la gran diferencia de la intensidad de la señal de desorción conseguida entre los dos experimentos debido al efecto de dilución que se produce a mayor caudal. Esto es debido a que caudales de desorción bajos hace que el analito salga más concentrado, en ambos casos la temperatura de desorción era la misma, 150°C. Aunque el pico de desorción es más estrecho en el de mayor caudal se consigue un mejor PFC disminuyendo el caudal de desorción a 2 ml/min. Por lo tanto la mejor relación de trabajo es 5 ml/min para adsorción y 2 ml/min para desorción, siempre y cuando la aplicación permita los tiempos de respuesta obtenidos.

4.5 Comparación entre preconcentradores (preconcentrador con zeolita integrada, preconcentrador con zeolita introducida manualmente y preconcentrador de lecho fijo).

En este apartado se comparan tres tipos de preconcentrador:

- preconcentrador zeolita integrada (precon_29) que es el objeto de este proyecto
- preconcentrador con silicalita introducida manualmente (precon_38) mediante una disolución de nanopartículas en etanol (Ver **Anexo V**)
- preconcentrador de lecho fijo (precon_33) en donde 4,8 mg de silicalita se mezclan con micropartículas de cuarzo molido y se introducen en un filtro de gases Swagelok (Ver **Anexo VI**).

Los experimentos de comparación que se presentan en las **ilustraciones 17 y 18 y Tabla 2** se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de caudales de adsorción y desorción, 5 ml/min y 2 ml/min respectivamente, y a la misma temperatura de desorción, 150°C. Condiciones previamente establecidas por los resultados descritos en las secciones anteriores.

Se observa en las gráficas que en el preconcentrador con zeolita introducida en el proceso de fabricación alcanza un PFC más alto que en los otros dos experimentos y también una mejor eficacia de adsorción FLU con respecto a los otros dos experimentos. El PFC del reactor de lecho fijo, aunque tiene la misma cantidad de silicalita que el microconcentrador, es menor debido a que la masa térmica de todo el reactor es mayor y a que se calienta en un horno precalentado a 150°C y por lo tanto no tiene una eficiencia energética tan alta como la que se consigue con el calefactor integrado. Esto también se observa en que el pico de desorción es más ancho que en el caso del micropreconcentrador. Con respecto al FLU, en el caso del lecho fijo es también menor debido a la peor distribución de la zeolita y al peor contacto fluido –adsorbente.

Por último, destacar que el microconcentrador con silicalita introducida manualmente no da ningún resultado satisfactorio, esto se debe a que la etapa de llenado es crítica y en la cual apenas se ha podido introducir zeolita, debido obstrucciones en el canal de entrada que impedían el llenado.

Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos podemos concluir que el preconcentrador en el que la zeolita ha sido introducida durante su fase de construcción, es decir, fabricándolo in situ ha dado unos excelentes resultados de preconcentración con la molécula modelo de hexano.

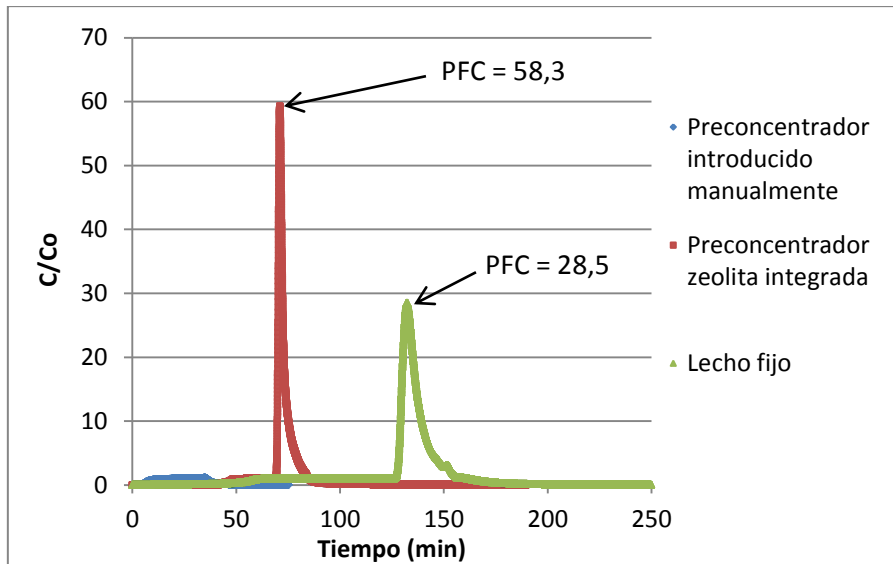


Ilustración 17. Gráfica comparativa de un preconcentrador con zeolita integrada, un preconcentrador con zeolita introducida manualmente y un lecho fijo.

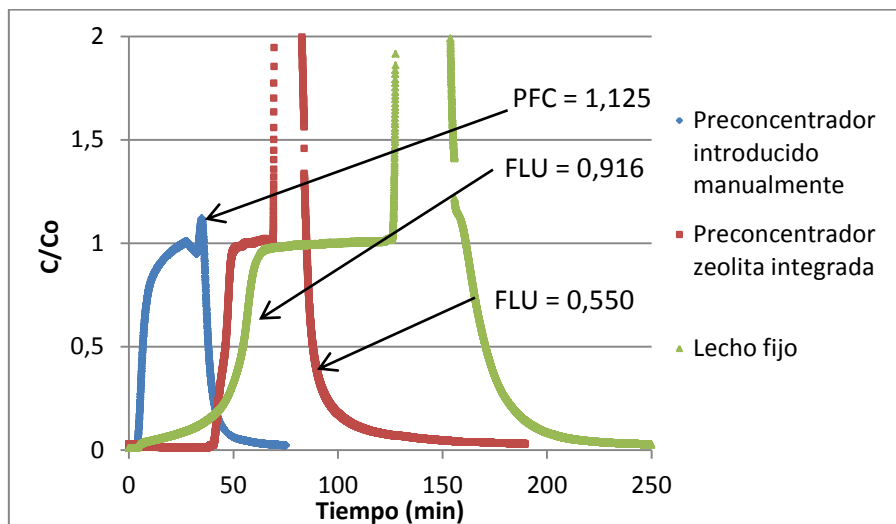


Ilustración 18. Ampliación de la figura 17.

Tabla 2: Tabla de resultados de comparativa de un preconcentrador con zeolita integrada, un preconcentrador con zeolita introducida manualmente y un lecho fijo.

	t_b	t_s	FLU	PFC
Zeolita integrada	29'	35'	0,916	58,3
Lecho Fijo	23' 54"	5' 12"	0,550	11,3
Zeolita introducida manualmente	0'	12' 18"	0	1,125

4.6 Integración del microconcentrador con microcantilevers.

Por último, los microconcentradores se probaron en un sistema real de detección de gases y vapores utilizando sensores tipo microcantilever funcionalizados con materiales nanoporosos. La línea de investigación de detección de gases y vapores a nivel de trazas y en especial de explosivos es una de las más importantes del grupo de NFP y ha dado lugar a importantes publicaciones y artículos de diseminación [27-29]. Los cantilevers son sensores másicos de tipo resonador, su principio de transducción se basa en que cambian la frecuencia de resonancia cuando aumenta la masa, esto es, cuando el analito se adsorbe en el material nanoporoso se observa una disminución de la frecuencia de resonancia. Debido a que la detección de explosivos o agentes de guerra química es una aplicación altamente demandante e implica la detección de ultratrazas (ppb o ppt) hace indispensable el pretratamiento de la muestra y la preconcentración (Ver **Anexo VIII**).

En la **Ilustración 19** se muestra un experimento de preconcentración de 100 ppmV de hexano utilizando un microconcentrador tipo XXX y en donde el sensor es un cantilever funcionalizado con silicalita. La preconcentración se lleva a cabo durante 5 minutos (min. 5 a 10 del experimento), posteriormente se dejan 2,5 min para ventear las líneas con N₂ y se realiza la desorción del preconcentrador. Se observa una caída de la frecuencia de hasta -160 Hz, lo que corresponde a una concentración aproximada de 500 ppmV de hexano. Lo cual indica que en 5 min que ha actuado el preconcentrador hemos conseguido preconcentrar la corriente por 5 con respecto a la corriente de entrada.

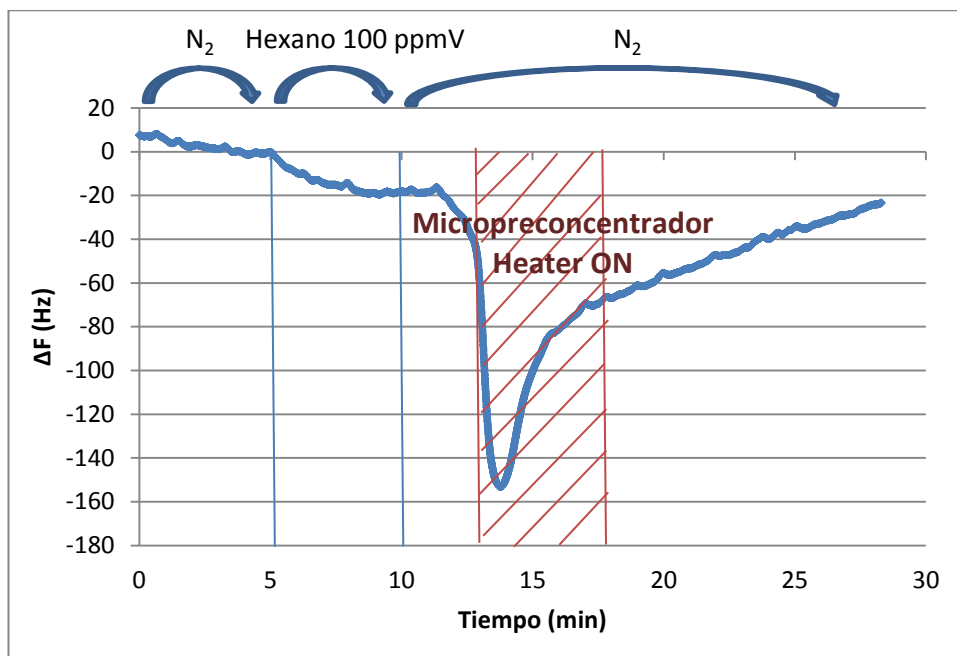


Ilustración 19. Experimento donde se ha utilizado un cantiléver en lugar de un espectrómetro de masas como sistema de detección.

5. CONCLUSIONES

Este trabajo ha permitido el estudio de micro-preconcentradores basados en Si con una capa de zeolita integrada y de los principales parámetros del ciclo de operación (caudal y temperatura) para acondicionamiento de corrientes diluidas en vapores orgánicos (hexano como molécula modelo). Los resultados obtenidos durante el proyecto han sido aceptados para su presentación en el congreso 26th Micromechanics and Microsystems Europe Workshop que tendrá lugar en Toledo en septiembre de 2015. Así mismo, se ha enviado un artículo para su revisión a la revista "Lab on a Chip" (Factor de impacto 6,115) en la que gran parte de los resultados obtenidos son presentados.

Se han abordado los planteamientos iniciales y se ha cumplido con el objetivo principal del proyecto que era la prueba de concepto de los microdispositivos como preconcentradores. Como trabajo futuro cabe incidir que estos preconcentradores se seguirán utilizando y estudiando para adsorción de explosivos y derivados como el 2-nitrotolueno, pentrita, TNT y hexógeno.

Como principales conclusiones del trabajo.

- 1- Los ensayos realizados han demostrado que la utilización de zeolita como material adsorbente en preconcentradores proporciona buenos resultados de adsorción del analito deseado. La integración de la misma en el proceso de fabricación hace que los preconcentradores fabricados tengan mejores prestaciones que sus homólogos microestructurados que incorporan el material adsorbente una vez sellado el microdispositivo o que el lecho fijo convencional.
- 2- A mayor temperatura de desorción se consigue mayor intensidad en la señal del hexano, es decir, se obtiene mayores factores de reconcentración. La integración de un calefactor en el propio chip permite una rápida liberación del analito, mucho mejor que con un calentamiento convencional.
- 3- Una relación adecuada de caudales de adsorción-desorción también mejora los tiempos de reacción del sistema, la eficacia y los factores de preconcentración.
- 4- La combinación de microconcentrador y sensores (cantilevers) conduce a sistemas con elevadas prestaciones para detección de gases/vapores a bajas concentraciones.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Gardeniers, J.G.E. and van den Berg, A., "Lab-on-a-chip systems for biomedical and environmental monitoring". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (2004). 378(7): p. 1700-1703.
- [2]. Dittrich, P.S. and Manz, A., "Lab-on-a-chip: microfluidics in drug discovery". *Nature Reviews Drug Discovery*, (2006). 5(3): p. 210-218.
- [3]. Srinivasan, V., Pamula, V. K. and Fair, R.B., "An integrated digital microfluidic lab-on-a-chip for clinical diagnostics on human physiological fluids". *Lab on a Chip*, (2004). 4(4): p. 310-315.
- [4]. Erickson, D. and Li, D.Q., "Integrated microfluidic devices". *Analytica Chimica Acta*, (2004). 507(1): p. 11-26.
- [5]. Wang, J., "From DNA biosensors to gene Chips" *Nucleic Acids Research*, (2000). 28(16): p. 3011-3016.
- [6] C. C. Wong ; D. R. Adkins ; G. C. Frye-Mason ; M. L. Hudson ; R. J. Kottenstette ; C. M. Matzke ; J. N. Shadid ; A. G. Salinger; "Modeling transport in gas chromatography columns for the Micro-ChemLab". *Proc. SPIE 3877, Microfluidic Devices and Systems II*, 120 (August 19, 1999);
- [7] Lu, C.-J., Steinecker, W.H., Tian, W.-C., Oborny, M.C., Nichols, J.M., Agah, M., Potkay, J.A., Chan, H.K.L., Driscoll, J., Sacks, R.D., Wise, K.D., Pang, S.W., and Zellers, E.T., "First-generation hybrid MEMS gas chromatograph". *Lab on a Chip*, 2005. 5(10): p. 1123-1131.
- [8] Lambertus, G., Elstro, A., Sensenig, K., Potkay, J., Agah, M., Scheuering, S., Wise, K., Dorman, F., and Sacks, R., "Design, Fabrication, and Evaluation of Microfabricated Columns for Gas Chromatography". *Analytical Chemistry*, 2004. 76(9): p. 2629-2637.
- [9] Mohsen, Y., Sanchez, J.-B., Berger, F., Lahlou, H., Bezverkhyy, I., Fierro, V., Weber, G., Celzard, A., and Bellat, J.-P., "Selection and characterization of adsorbents for the analysis of an explosive-related molecule traces in the air". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. 176(0): p. 124-131.
- [10] Lahlou, H., Vilanova, X., and Correig, X., "Gas phase micro-preconcentrators for benzene monitoring: A review". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. 176(0): p. 198-210.
- [11] Alfeeli, B., Jain, V., Johnson, R.K., Beyer, F.L., Heflin, J.R., and Agah, M., "Characterization of poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide) films as adsorbent for microfabricated preconcentrators". *Microchemical Journal*, 2011. 98(2): p. 240-245.
- [12] Gràcia, I., Ivanov, P., Blanco, F., Sabaté, N., Vilanova, X., Correig, X., Fonseca, L., Figueras, E., Santander, J., and Cané, C., "Sub-ppm gas sensor detection via spiral μ -preconcentrator". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008. 132(1): p. 149-154.
- [13] <http://www.iza-structure.org/databases/>

- [14] Davis, M.E., "Ordered porous materials for emerging applications". *Nature*, 2002. 417(6891): p. 813-821.
- [15] Coronas, J. and Santamaria, J., "The use of zeolite films in small-scale and micro-scale applications". *Chemical Engineering Science*, 2004. 59(22-23): p. 4879-4885.
- [16] Pina, M.P., Mallada, R., Arruebo, M., Urbiztondo, M., Navascues, N., de la Iglesia, O., and Santamaria, J., "Zeolite films and membranes. Emerging applications". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. 144(1-3): p. 19-27.
- [17] Lang, W., "Reflexions on the future of microsystems". *Sensors and Actuators A: Physical*, 1999. 72(1): p. 1-15.
- [18] Madou, M.J., "Fundamentals of Microfabrication". Second ed. 2002: CRC Press.
- [19] Pellejero, I., Urbiztondo, M., Villarroya, M., Sese, J., Pina, M.P., and Santamaria, J., "Development of etching processes for the micropatterning of silicalite films". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 114(1-3): p. 110-120.
- [20] Pellejero, I., Agusti, J., Urbiztondo, M.A., Sese, J., Pina, M.P., Santamaria, J., and Abadal, G., "Nanoporous silicalite-only cantilevers as micromechanical sensors: Fabrication, resonance response and VOCs sensing performance". *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2012. 168: p. 74-82.
- [21] Pellejero, I., Urbiztondo, M.A., Pina, M.P., and Santamaria, J., "Reinforced SW-1 micromembranes integrated on chip: Application to CO₂ separation". *Journal of Membrane Science*, 2014. 460: p. 34-45.
- [22] Wan, Y.S.S., Chau, J.L.H., Yeung, K.L., and Gavriilidis, A., "1-Pentene epoxidation in catalytic microfabricated reactors". *Journal of Catalysis*, 2004. 223(2): p. 241-249.
- [23] Sun, W., Lam, K.F., Wong, L.W., and Yeung, K.L., "Zeolite micropattern for biological applications". *Chemical Communications*, 2005(39): p. 4911-4912.
- [24] Rahim, R., Bais, B., Majlis, B., and Sugandi, G., "ProTEK PSB coating as an alternative polymeric protection mask for KOH bulk etching of silicon". *Microsystem Technologies*, 2013. 19(6): p. 905-914.
- [25] Mohsen, Y., Sanchez, J. B., Berger, F., Lahlou, H., Bezverkhyy, I., Fierro, V., Weber, G., Celzard, A., Bellat, J.P.; Selection and characterization of adsorbents for the analysis of an explosive-related molecule traces in the air; *Sensors and Actuators* (2013) 124-131.
- [26] ^{PFD} Presentación Adsorción- Web del Profesor.
<http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/csalas/OPIV/ADSORCION.pdf>
- [27] M.A. Urbiztondo, I. Pellejero, M. Villarroya, J. Sesé, M.P. Pina, I. Dufour, J. Santamaría, Zeolite-modified cantilevers for the sensing of nitrotoluene vapors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 137, Issue 2, 2 April 2009, Pages 608-616

[28] M.A. Urbiztondo, A. Peralta, I. Pellejero, J. Sesé, M.P. Pina, I. Dufour, J. Santamaría, Detection of organic vapours with Si cantilevers coated with inorganic (zeolites) or organic (polymer) layers, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volumes 171–172, August–September 2012, Pages 822-831

[29] Cápsulas de Nanotecnología: "La nariz electrónica". 14 enero 2015.
<https://youtu.be/prmHQI-2GTs>

ANEXOS

ANEXO I. SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS

La síntesis convencional de estos materiales se realiza en condiciones hidrotermales, es decir, utilizando agua como disolvente, a altas temperaturas que pueden llegar a ser superiores a 200°C y bajo presión autógena.

En la siguiente figura se muestra las etapas generales que se dan durante la síntesis hidrotermal de zeolitas. Se distinguen cuatro etapas diferenciadas:

- 1) La inducción es el periodo inicial, la temperatura va aumentando hasta el valor óptimo de síntesis, en ella los nutrientes se reorganizan en el gel, se van formando núcleos y se van disolviendo.
- 2) Durante la nucleación el tamaño de los núcleos se hace lo suficientemente grande como para que sean estables en la disolución
- 3) Le sigue el crecimiento cristalino de los núcleos formados
- 4) Finalmente, la fase de agotamiento cuando por falta de nutrientes se detiene el crecimiento y la formación de nuevos núcleos.

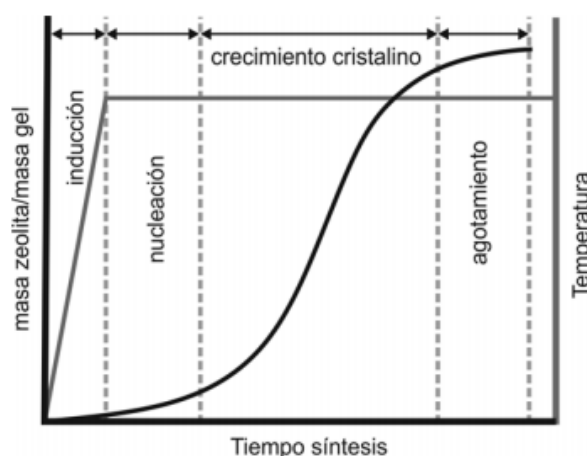


Ilustración 20. Curva típica de cristalización en la síntesis hidrotermal de zeolitas. Etapas que tienen lugar.

Para el caso de la silicalita (zeolita solamente de silicio) se utilizó como agente estructurante el TPA (Tetrapropilamonio).

Para favorecer el crecimiento cristalino y ayudar a que en la etapa de nucleación se puede introducir nanocristales de la zeolita a sintetizar en el seno del gel, acción que habitualmente se llama sembrado. Esta adicción es fundamental en la consecución de capas o membranas zeolíticas soportadas sobre diferentes sustratos con orientación preferencial. En estos casos se siembra el soporte para favorecer el crecimiento cristalino de la capa soportada frente a la nucleación- crecimiento en el seno del gel. El método de siembra que se escogió fue el de recubrimiento por centrifugación "spin-coating" que está indicado para superficies planas como las obleas utilizadas en microfabricación.

Para preparar las nanopartículas de silicalita-1 fue necesario preparar un recorrido hidrotérmal. Para ello se utilizó una solución con la siguiente composición 408 H₂O; 25 TEOS (Tetraetilo ortosilicato) (Aldrich); 9 TPAOH (hidróxido de Tetrapropilamonio) (Aldrich); EtOH 100; según la receta de *Mintova et al.*, 28. El producto resultante fue purificado lavándola varias veces con agua destilada. Finalmente, se prepararon las suspensiones de siembra por dispersión en las recién centrifugadas nanopartículas (80 -120 nm) en etanol (99.5% Panreac). Un 4 % de suspensión de estos nanocristales fue utilizado para la siembra por spin coating en los microconcentradores prefabricados.

La síntesis hidrotérmal secundaria de la zeolita seleccionada se llevó a cabo en un autoclave de revestimiento de teflón (1 L) durante 72 h a 130° C sumergiendo la oblea microfabricada de los sembrados en un gel precursor con la siguiente composición molar: 2 TPAOH (hidróxido de Tetrapropilamonio) (Aldrich) como agente de dirección estructurado (SDA); 40 TEOS (Tetraetilo ortosilicato (Aldrich); y 20000 H₂O. Siguiendo esta receta una capa gruesa de 4 µm se cultivó.

La morfología de las muestras preparadas fue examinada por emisión de campo con microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) (FEI inspeccionar F). Un análisis de DRX se realizaron para confirmar la pureza de las películas de zeolita sintetizada.

ANEXO II. ESPECTRÓMETRO

La espectrometría de masas se fundamenta en un principio simple: cuando un flujo de partículas cargadas se somete a la acción de un campo magnético experimenta una desviación; la amplitud de dicha desviación depende de la masa y de la carga de las partículas que integran el flujo.

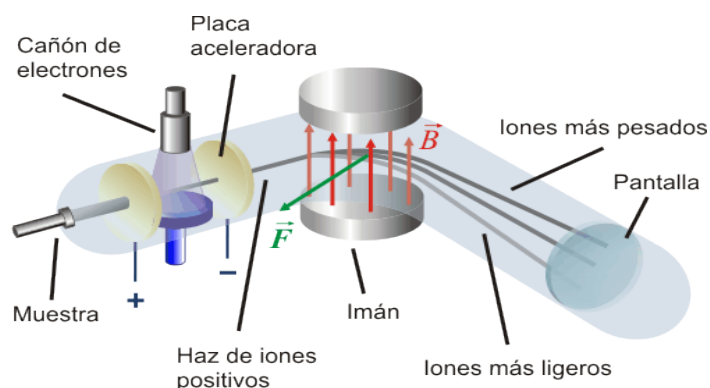


Ilustración 21. Esquema representativo de las diferentes partes de la que consta un espectrómetro de masas.

Este aparato de rayos positivos utiliza campos magnéticos y electrostáticos que producen desviaciones opuestas en el mismo plano para convertir las moléculas en iones, a continuación, ordena los iones por su masa-carga cociente.

Todos los espectrómetros cuentan con cuatro características comunes: un sistema para introducir la sustancia que se desea analizar en el instrumento, un sistema para ionizar la sustancia, un acelerador que dirige los iones hacia el instrumento de medida y un sistema para separar los distintos iones analizados y para registrar el espectro de masas de la sustancia.

El espectrómetro de masas consta, esencialmente, de tres partes: la cámara de ionización, la cámara de desviación y el detector.

Cámara de ionización

En la cámara de ionización, los átomos de la sustancia que se pretende identificar reciben una energía de excitación que les hace perder electrones. A veces dicha energía se consigue simplemente calentando la muestra. Como consecuencia de la pérdida de electrones, los átomos se convierten en partículas cargadas positivamente que reciben el nombre de iones. Los átomos se convierten en partículas cargadas positivamente que reciben el nombre de iones. Los iones producidos en la cámara de ionización pasan luego a la cámara de desviación.

Cámara de desviación

La cámara de desviación está sometida a un campo magnético intenso. Cuando el flujo de iones positivos atraviesa la cámara, la trayectoria de cada uno de ellos experimenta una desviación por efecto del campo magnético; en lugar de atravesar la cámara en línea recta, lo hacen siguiendo una curva. El grado de curvatura de cada trayectoria depende de la masa y de la carga del ion positivo; los iones pesados siguen una trayectoria que se aparta mucho de la línea recta, mientras que los más ligeros resultan más desviados.

Al salir de la cámara de desviación, los iones positivos chocan con una placa fotográfica, o un elemento superior, instalada en el detector.

Detector

El detector registra la magnitud de las desviaciones con respecto a la línea recta experimentadas por las trayectorias de las partículas que integran la muestra, indicando así la masa y la carga de dichas partículas. Dado que cada elemento y cada átomo poseen una masa y una carga características, la lectura del registro recogido por el detector permite identificar los átomos presentes en la muestra.

ANEXO III. DISEÑO DE LOS MICROPRECONCENTRADORES

14_E_B

Este micropreconcentrador comprende los experimentos que van Precon_1 al Precon_6 y que se pueden ver en el **Anexo V**.



Ilustración 22. Imagen y esquema de diseño del preconcentrador 14_E_B.

14_E_A

Este micropreconcentrador comprende los experimentos que van Precon_7 al Precon_9.



Ilustración 23. Imagen y esquema de diseño del preconcentrador 14_E_A.

15_E_B

Este micropreconcentrador comprende los experimentos que van Precon_10 al Precon_14.



Ilustración 24. Imagen y esquema de diseño del preconcentrador 15_E_B.

23_F_B

Este micropreconcentrador comprende los experimentos que van Precon_15 al Precon_17.



Ilustración 25. Imagen y esquema de diseño del preconcentrador 23_F_B.

10_M_B

Este micropreconcentrador comprende los experimentos que van Precon_18 al Precon_22.



Ilustración 26. Imagen y esquema de diseño del preconcentrador 10_M_B.

11_M_B

Este micropreconcentrador comprende los experimentos que van Precon_23 al Precon_25.



Ilustración 27. Imagen y esquema de diseño del preconcentrador 11_M_B.

30_M_B

Este micropreconcentrador comprende los experimentos que van Precon_26 al Precon_31.

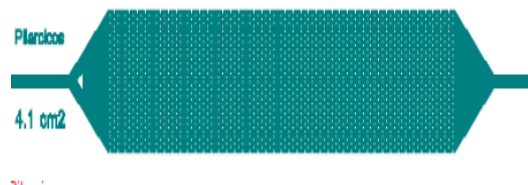


Ilustración 28. Imagen y esquema de diseño del preconcentrador 30_M_B.

REACTOR DE LECHO FIJO

Este micropreconcentrador comprende los experimentos que van Precon_32 al Precon_33.



Ilustración 29. Imagen de un reactor de lecho fijo.

10_J_A

Este micropreconcentrador comprende los experimentos que van Precon_34 al Precon_37.



Ilustración 30. Imagen y esquema de diseño del preconcentrador 10_J_A.

12_J_A

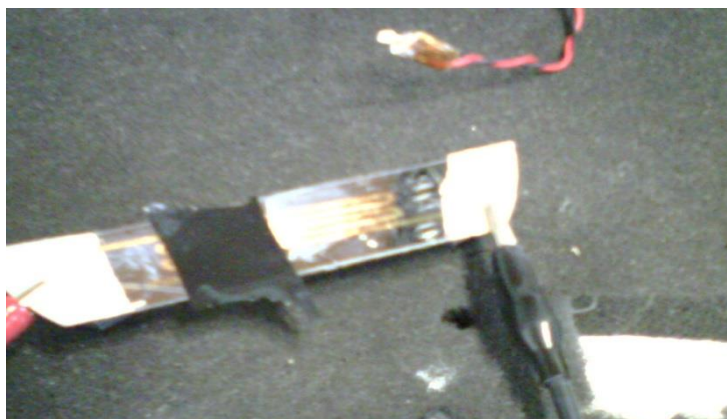
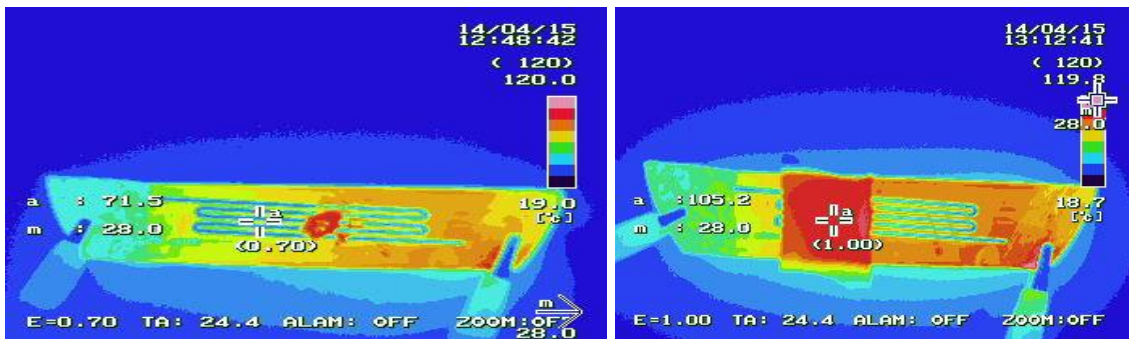
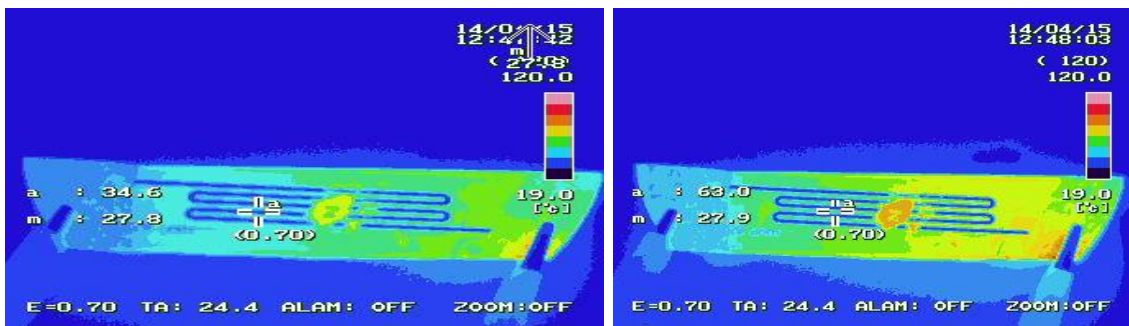
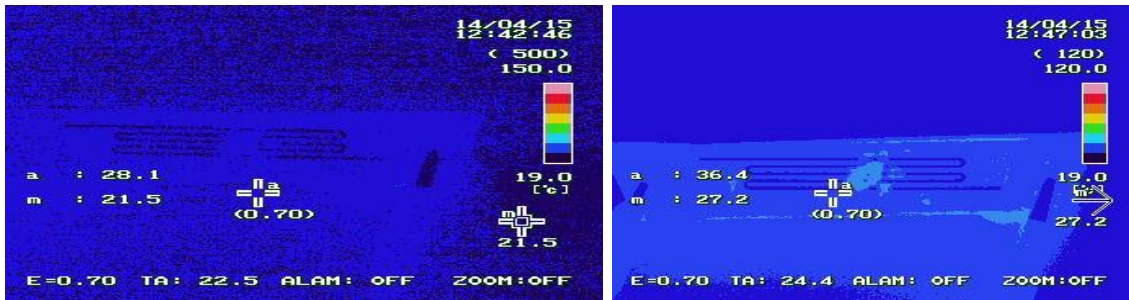
Este micropreconcentrador corresponde al experimento con el nombre Precon_38.



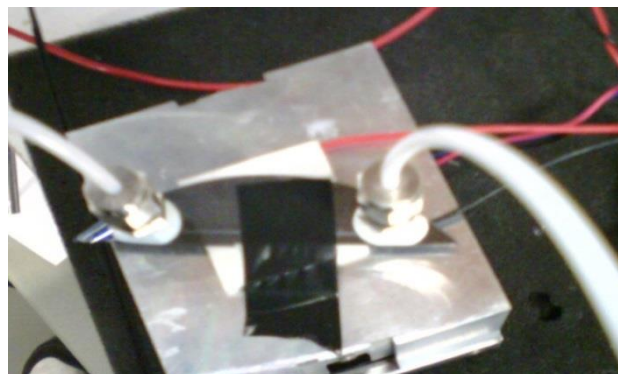
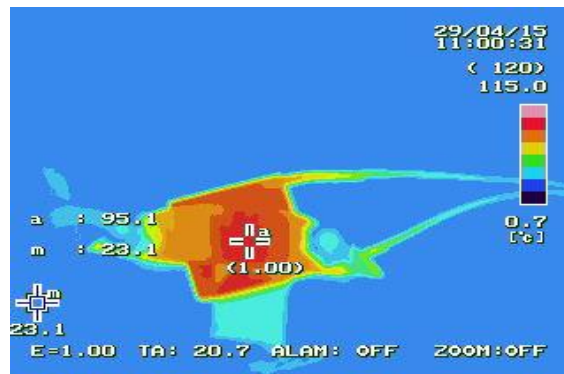
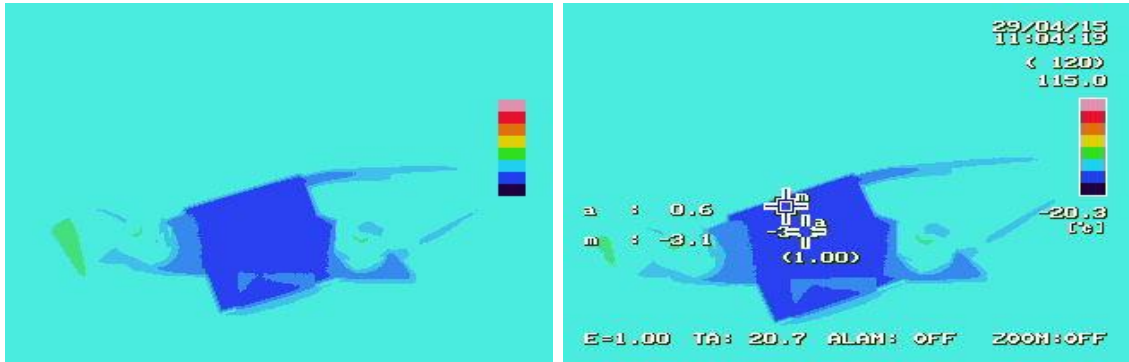
Ilustración 31. Imagen y esquema de diseño del preconcentrador 12_J_A.

ANEXO IV. IMÁGENES DE LA CÁMARA TERMOGRÁFICA

Las siguientes imágenes muestran tanto el proceso de calentamiento durante la fase de desorción como la temperatura que se alcanzaba en un preconcentrador para aquellos que llevaban impresos la resistencia y para la que se utilizó una fuente de tensión.



En estas otras imágenes se muestra el grado de calentamiento a la que se era capaz de llegar utilizando la placa Peltier en la etapa de desorción.



ANEXO V. BOMBA DE JERINGA

El objetivo del por qué se usó este sistema para el relleno de zeolita dentro de los preconcentradores es el control y la administración de la silicalita dentro del dispositivo de forma automatizada, confiable y segura.

Dicho instrumento posee las siguientes propiedades y características:

- Precisión.
- Suministro constante.
- Seguridad y confiabilidad.
- Sistemas de control.

En este controlador el usuario define el flujo en microlitros por minuto. El controlador ocluye la línea de infusión manteniendo el flujo deseado. En la **Ilustración 31** se ve una bomba jeringa como la que se ha utilizado para la introducción de la silicalita en el interior de los micropreconcentradores.



Ilustración 31. Imagen de una bomba jeringa tipo.

ANEXO VI. REACTOR DE LECHO FIJO

Para el reactor de lecho fijo se empleó un pequeño dispositivo de acero (filtro de partículas Swagelok) en el que se introdujo dentro de un dedal cilíndrico (150 nm diámetro poro) que había en su interior la silicalita en polvo calcinada (4,8 mg). Para rellenar todo el volumen del dedal, la zeolita se dispersó en micropartículas densas (50 μm de diámetro) de cuarzo. Además a la salida de dicho reactor se colocó un filtro de lana de vidrio para evitar que cualquier partícula pudiera llegar al espectrómetro de masas.

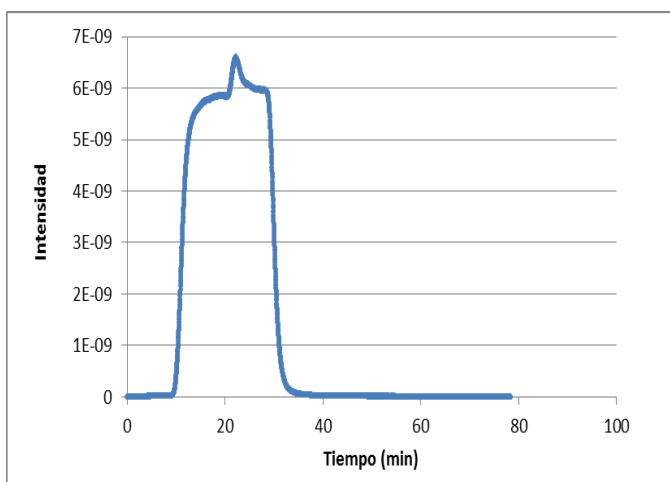


Ilustración 32. Reactor de lecho fijo.

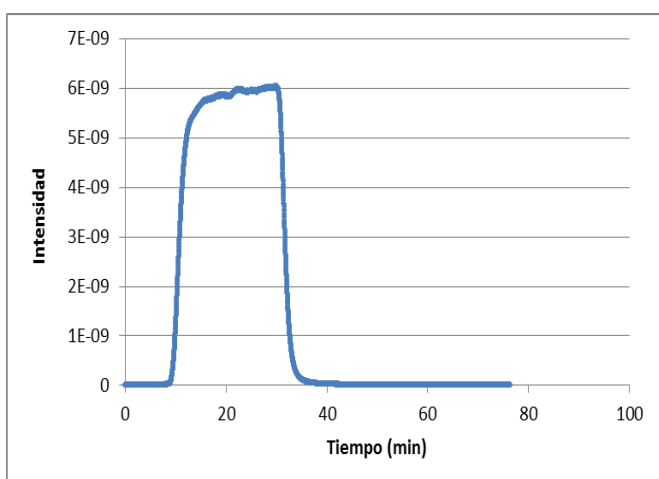
ANEXO VII. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS

A continuación se muestra no solo las gráficas donde se visualiza la señal obtenida por el espectrómetro de masas, las condiciones de trabajo (el modo de introducir la zeolita dentro de los dispositivos y los miligramos que contenían, la temperaturas de adsorción/ desorción, el método de calentar) sino también los parámetros obtenidos para todos y cada uno de los experimentos que se han realizado durante el TFG.

PRECON_1 (14_E_B)

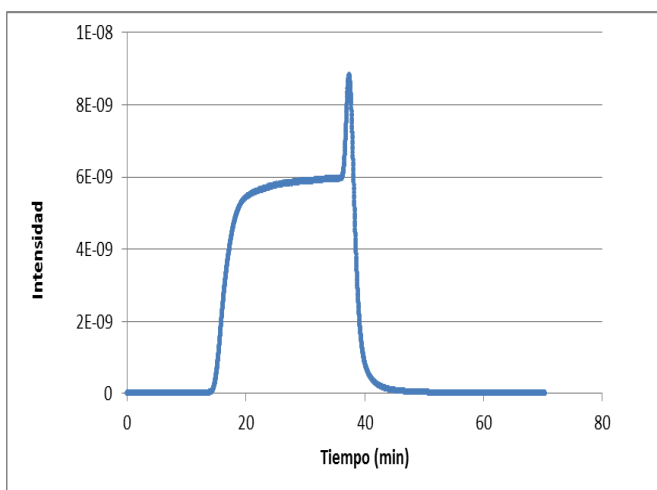


Tipo micropreconcentrador	Capa	
Miligramos de zeolita	0,391	
Caudal adsorción (ml/min)	2	
Caudal desorción (ml/min)	10	
Temperatura adsorción (°C)	90	
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	85
FLU	0,725	
PFC	1,13	
t_b (min)	3,9	
t_s (min)	7,7	
Moles adsorbidos	0,014	
Moles desorbidos	0,027	

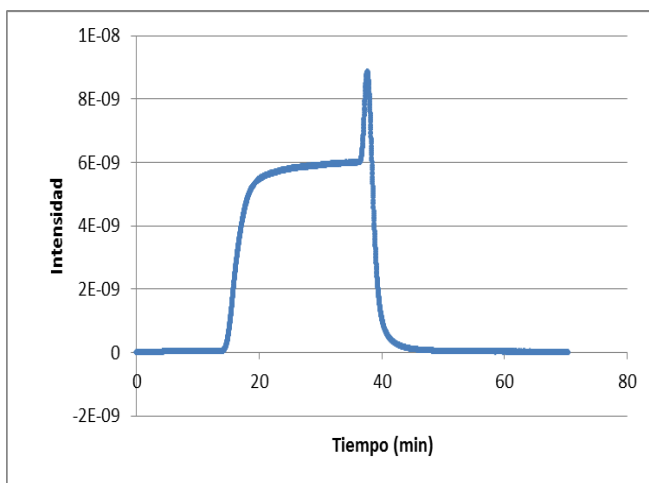


Tipo micropreconcentrador	Capa	
Miligramos de zeolita	0,391	
Caudal adsorción (ml/min)	2	
Caudal desorción (ml/min)	10	
Temperatura adsorción (°C)	90	
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	85
FLU	0,680	
PFC	1,03	
t_b (min)	3,4	
t_s (min)	7,9	
Moles adsorbidos	0,013	
Moles desorbidos	0	

PRECON_2 (14_E_B)

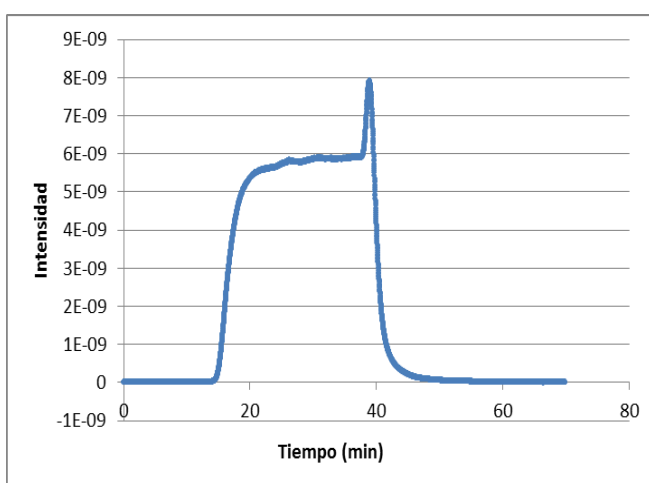


Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		0,391
Caudal adsorción (ml/min)		2
Caudal desorción (ml/min)		10
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	85
FLU		0,800
PFC		1,48
t_b (min)		8,7
t_s (min)		15,5
Moles adsorbidos		0,03
Moles desorbidos		0



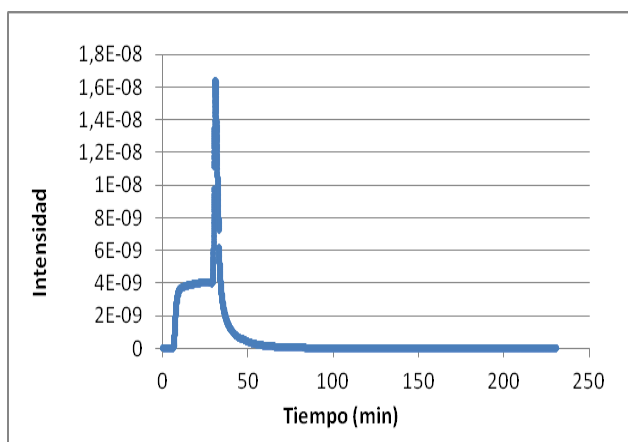
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		0,391
Caudal adsorción (ml/min)		2
Caudal desorción (ml/min)		10
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	85
FLU		0,679
PFC		1,48
t_b (min)		8,7
t_s (min)		15
Moles adsorbidos		0,018
Moles desorbidos		0

PRECON_3 (14_E_B)



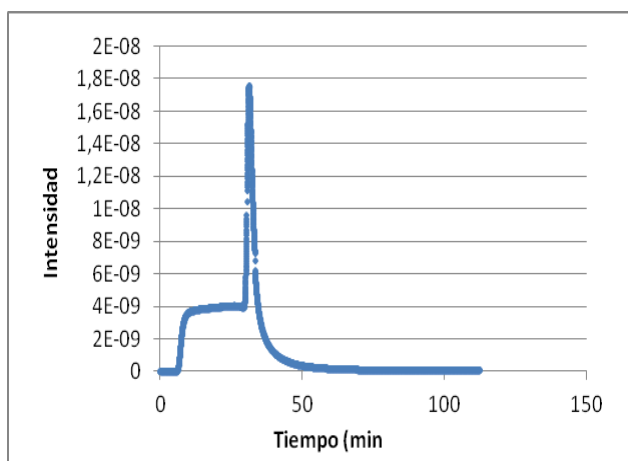
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		0,391
Caudal adsorción (ml/min)		2
Caudal desorción (ml/min)		10
Temperatura adsorción (°C)		-5
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	85
FLU		0,803
PFC		1,34
t_b (min)		9
t_s (min)		15,5
Moles adsorbidos		0,031
Moles desorbidos		0

PRECON_4 (14_E_B)



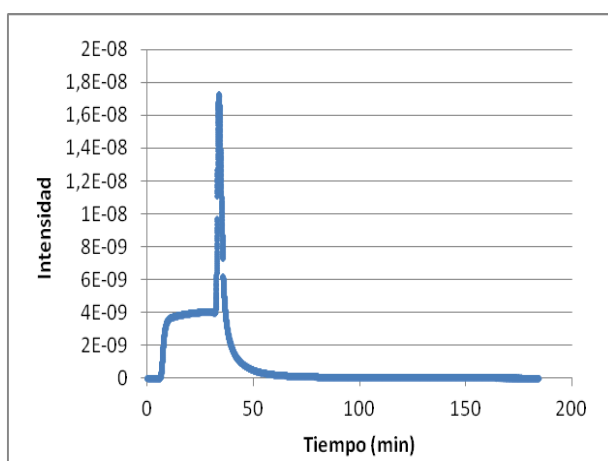
Tipo micropreconcentrador	Capa
Miligramos de zeolita	0,391
Caudal adsorción (ml/min)	5
Caudal desorción (ml/min)	2
Temperatura adsorción (°C)	25
Temperatura desorción (°C)	Pt 100 85
FLU	0,262
PFC	4,16
t_b (min)	0,5
t_s (min)	4,6
Moles adsorbidos	0,009
Moles desorbidos	0,028

PRECON_5 (14_E_B)



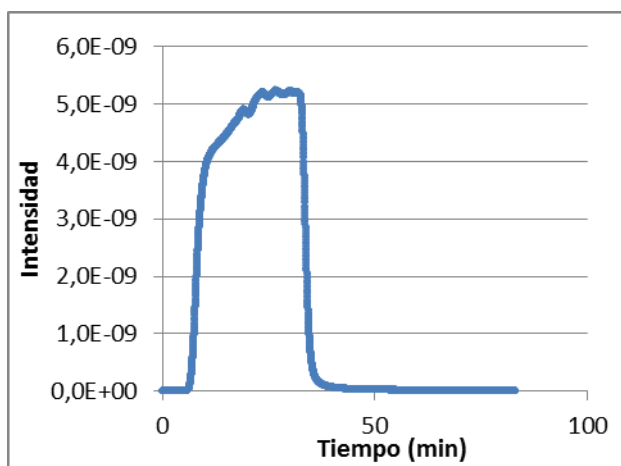
Tipo micropreconcentrador	Capa
Miligramos de zeolita	0,391
Caudal adsorción (ml/min)	5
Caudal desorción (ml/min)	2
Temperatura adsorción (°C)	25
Temperatura desorción (°C)	Pt 100 85
FLU	0,210
PFC	4,42
t_b (min)	0,4
t_s (min)	5,6
Moles adsorbidos	0,009
Moles desorbidos	0,028

PRECON_6 (14_E_B)

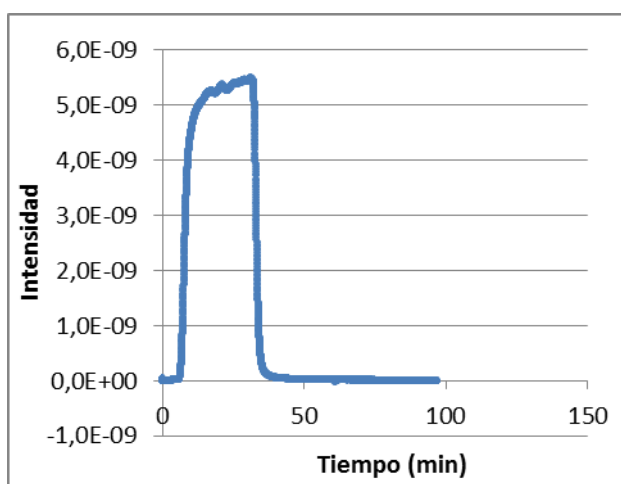


Tipo micropreconcentrador	Capa
Miligramos de zeolita	0,391
Caudal adsorción (ml/min)	5
Caudal desorción (ml/min)	2
Temperatura adsorción (°C)	25
Temperatura desorción (°C)	Pt 100 85
FLU	0,520
PFC	4,38
t_b (min)	1,6
t_s (min)	6,3
Moles adsorbidos	0,014
Moles desorbidos	0,033

PRECON_7 (14_E_A)

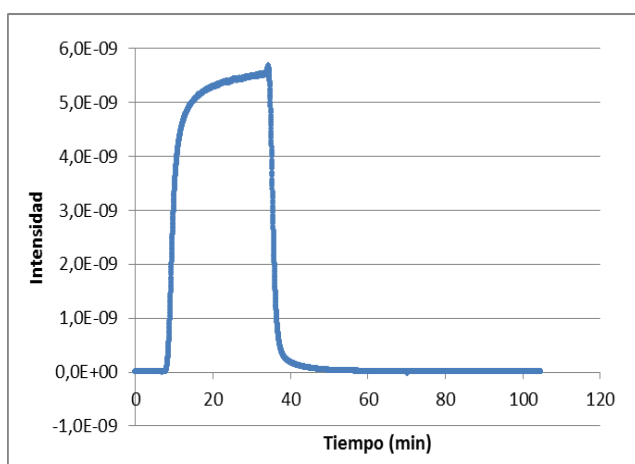


Tipo micropreconcentrador		Manual
Miligramos de zeolita		0,391
Caudal adsorción (ml/min)		2
Caudal desorción (ml/min)		10
Temperatura adsorción (°C)		90
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	85
FLU		0,257
PFC		1,01
t_b (min)		1
t_s (min)		15,2
Moles adsorbidos		0
Moles desorbidos		0

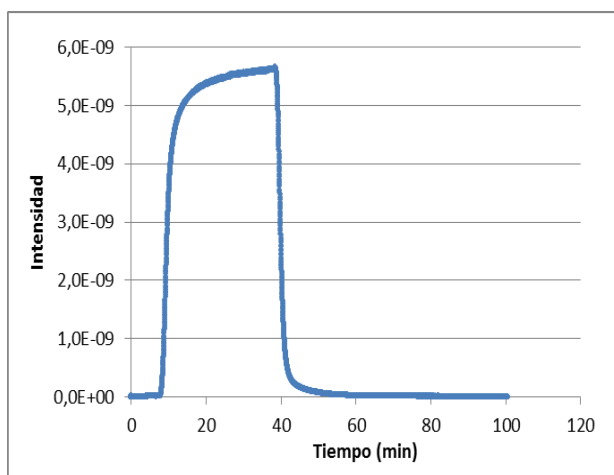


Tipo micropreconcentrador		Manual
Miligramos de zeolita		0,391
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		90
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	85
FLU		0,340
PFC		1,06
t_b (min)		0,87
t_s (min)		6,3
Moles adsorbidos		0
Moles desorbidos		0

PRECON_8 (14_E_A)

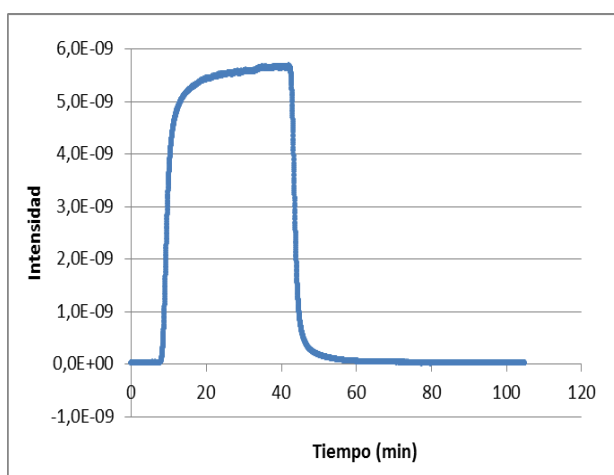


Tipo micropreconcentrador		Manual
Miligramos de zeolita		0,391
Caudal adsorción (ml/min)		2
Caudal desorción (ml/min)		10
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	85
FLU		0,517
PFC		1,04
t_b (min)		2,4
t_s (min)		10,8
Moles adsorbidos		0
Moles desorbidos		0

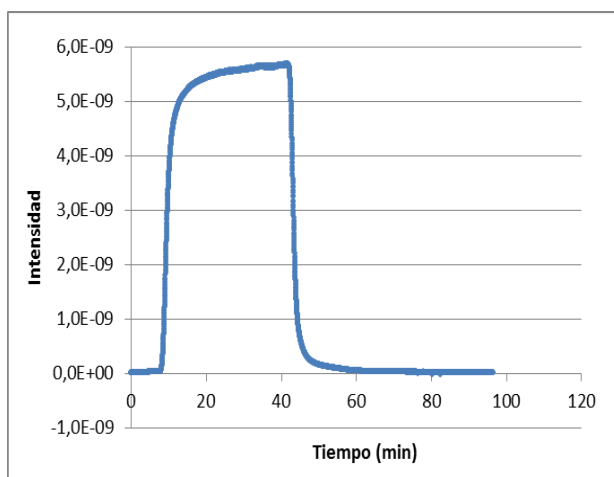


Tipo micropreconcentrador	Manual
Miligramos de zeolita	0,391
Caudal adsorción (ml/min)	2
Caudal desorción (ml/min)	10
Temperatura adsorción (°C)	25
Temperatura desorción (°C)	Pt 100 85
FLU	0,548
PFC	1,02
t_b (min)	4,2
t_s (min)	12,6
Moles adsorbidos	0
Moles desorbidos	0

PRECON_9 (14_E_A)

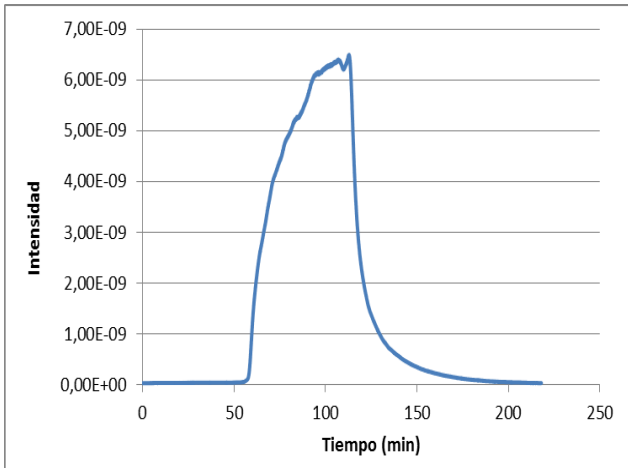


Tipo micropreconcentrador	Manual
Miligramos de zeolita	0,391
Caudal adsorción (ml/min)	2
Caudal desorción (ml/min)	10
Temperatura adsorción (°C)	-5
Temperatura desorción (°C)	Pt 100 85
FLU	0,578
PFC	1,02
t_b (min)	2,55
t_s (min)	10
Moles adsorbidos	0
Moles desorbidos	0



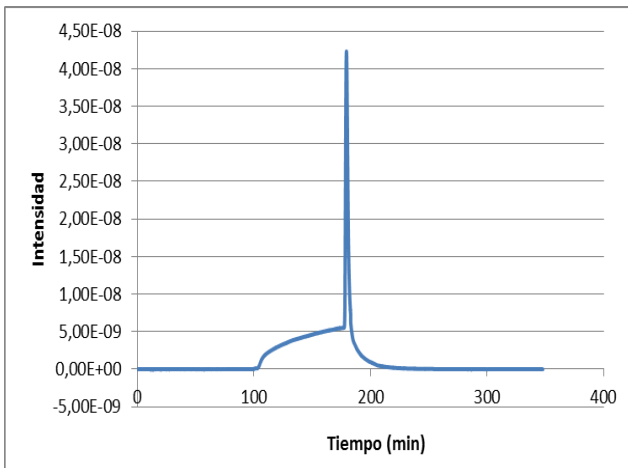
Tipo micropreconcentrador	Manual
Miligramos de zeolita	0,391
Caudal adsorción (ml/min)	2
Caudal desorción (ml/min)	10
Temperatura adsorción (°C)	-5
Temperatura desorción (°C)	Pt 100 85
FLU	0,576
PFC	1,02
t_b (min)	2,5
t_s (min)	9,85
Moles adsorbidos	0
Moles desorbidos	0

PRECON_10 (15_E_B)



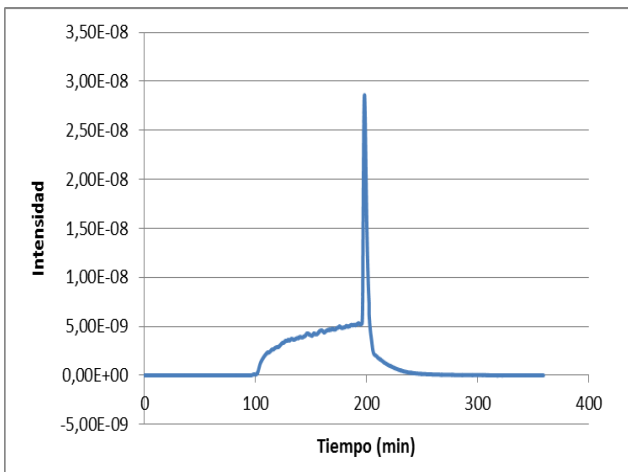
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		5,452
Caudal adsorción (ml/min)		2
Caudal desorción (ml/min)		10
Temperatura adsorción (°C)		90
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	108
FLU		0,823
PFC		1,03
t_b (min)		53
t_s (min)		86,2
Moles adsorbidos		0,108
Moles desorbidos		0,322

PRECON_11 (15_E_B)



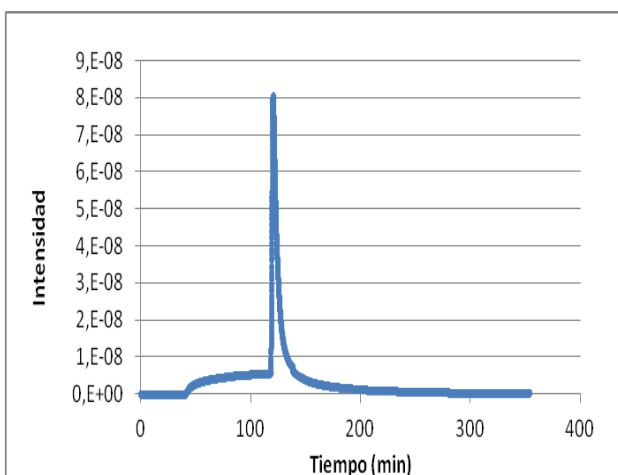
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		5,452
Caudal adsorción (ml/min)		2
Caudal desorción (ml/min)		10
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	108
FLU		0,827
PFC		7,45
t_b (min)		97,5
t_s (min)		158
Moles adsorbidos		0,306
Moles desorbidos		0,171

PRECON_12 (15_E_B)



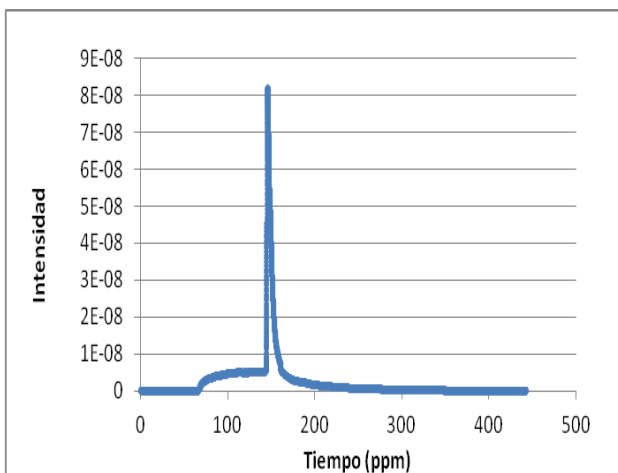
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		5,452
Caudal adsorción (ml/min)		2
Caudal desorción (ml/min)		10
Temperatura adsorción (°C)		-5
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	108
FLU		0,809
PFC		5,52
t_b (min)		96,4
t_s (min)		168,5
Moles adsorbidos		0,167
Moles desorbidos		0,244

PRECON_13 (15_E_B)



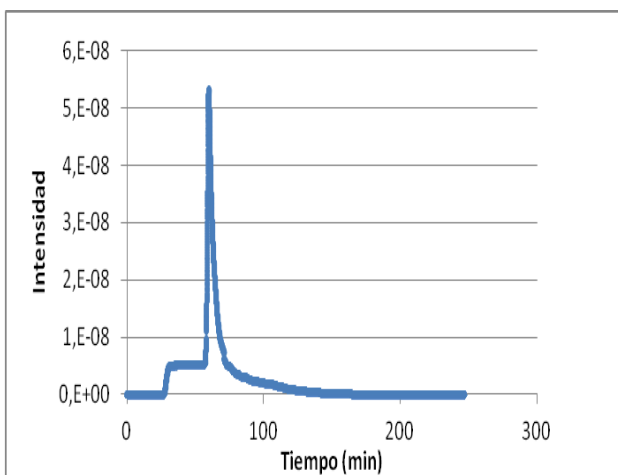
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		5,452
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	108
FLU		0,702
PFC		15,06
t_b (min)		33
t_s (min)		79,4
Moles adsorbidos		0,294
Moles desorbidos		0,398

PRECON_14 (15_E_B)



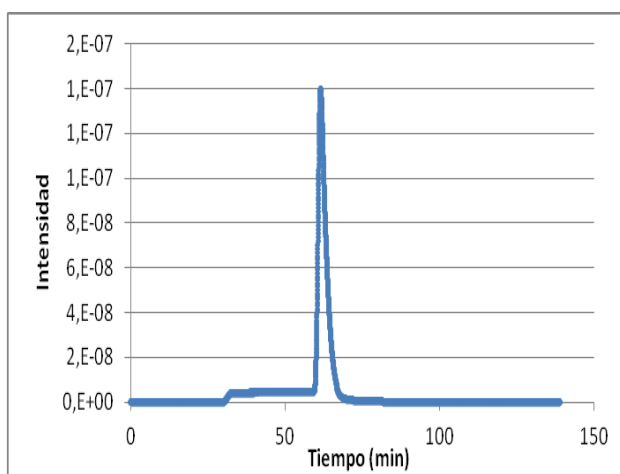
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		5,452
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		-5
Temperatura desorción (°C)	Pt 100	108
FLU		0,741
PFC		15,78
t_b (min)		31,8
t_s (min)		68,8
Moles adsorbidos		0,266
Moles desorbidos		0,383

PRECON_15 (23_F_B)



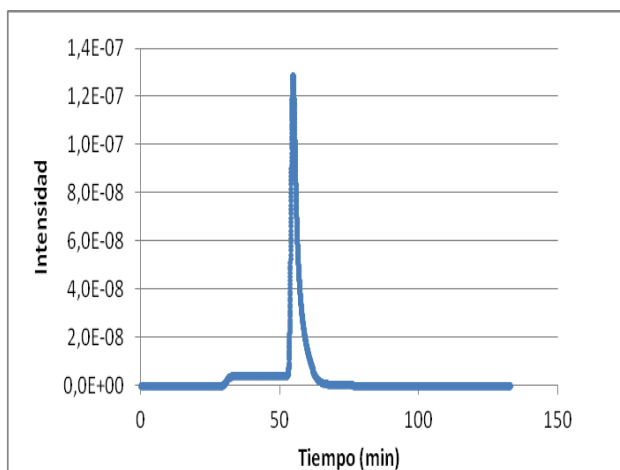
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		3,271
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	>150
FLU		0,937
PFC		10,17
t_b (min)		22,6
t_s (min)		26,2
Moles adsorbidos		0,151
Moles desorbidos		0,207

PRECON_16 (23_F_B)



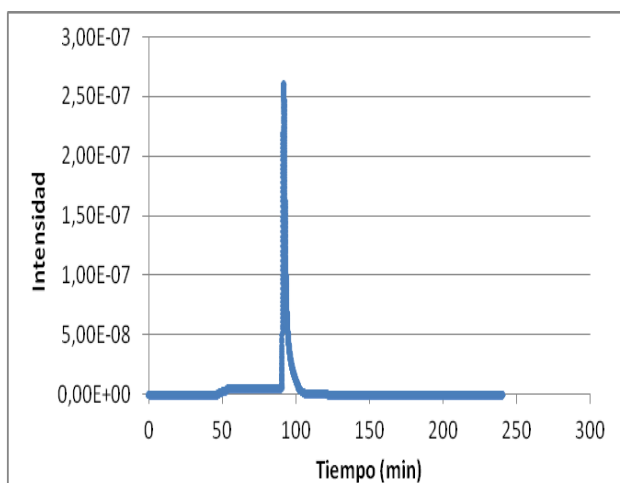
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		3,271
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	>150
FLU		0,955
PFC		31,76
t_b (min)		25,4
t_s (min)		28,4
Moles adsorbidos		0,139
Moles desorbidos		0,208

PRECON_17 (23_F_B)



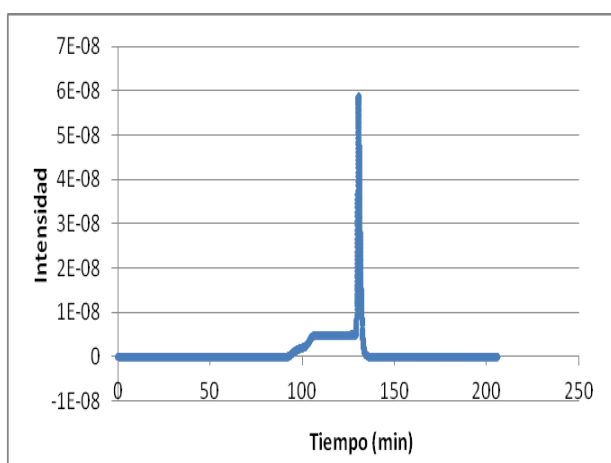
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		3,271
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	>150
FLU		0,945
PFC		30
t_b (min)		24,7
t_s (min)		28,1
Moles adsorbidos		0,133
Moles desorbidos		0,191

PRECON_18 (10_M_B)



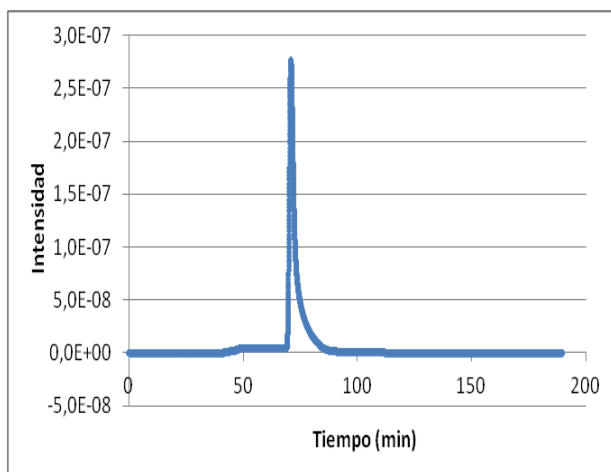
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		4,815
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	150
FLU		0,922
PFC		49,19
t_b (min)		42,2
t_s (min)		49,3
Moles adsorbidos		0,291
Moles desorbidos		0,357

PRECON_19 (10_M_B)



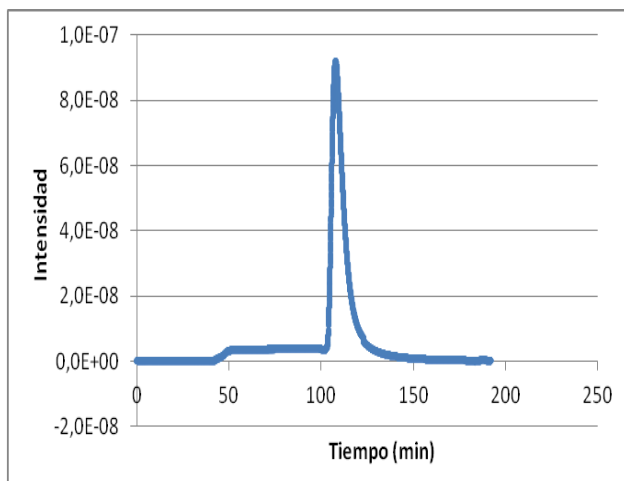
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		4,815
Caudal adsorción (ml/min)		2
Caudal desorción (ml/min)		10
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	150
FLU		0,923
PFC		11,33
t_b (min)		89
t_s (min)		100
Moles adsorbidos		0,224
Moles desorbidos		0,098

PRECON_20 (10_M_B)



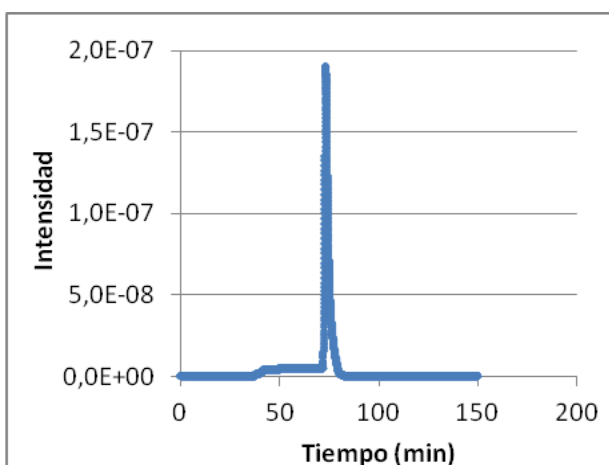
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		4,815
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura desorción (°C)		25
Temperatura adsorción (°C)	Fuente tensión	150
FLU		0,897
PFC		59,27
t_b (min)		36,3
t_s (min)		44,23
Moles adsorbidos		0,225
Moles desorbidos		0,454

PRECON_21 (10_M_B)



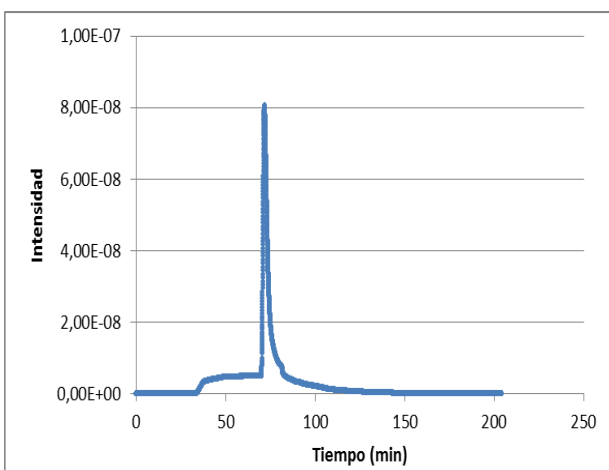
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		4,815
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	150
FLU		0,866
PFC		23,5
t_b (min)		37,2
t_s (min)		53,2
Moles adsorbidos		0,200
Moles desorbidos		0,401

PRECON_22 (10_M_B)



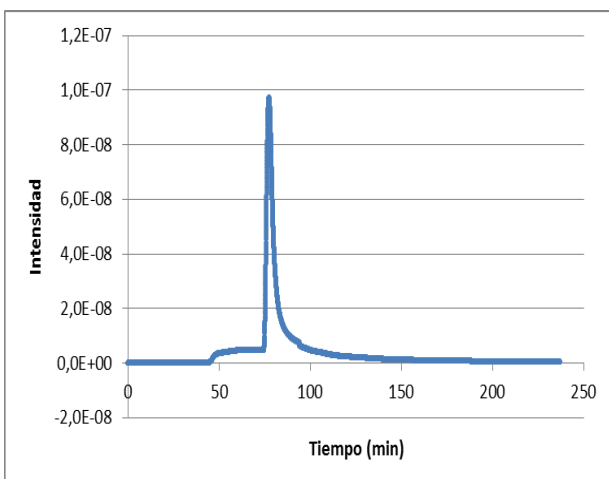
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		4,815
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	150
FLU		0,907
PFC		38,37
t_b (min)		32,2
t_s (min)		38,5
Moles adsorbidos		0,208
Moles desorbidos		0,533

PRECON_23 (11_M_B)



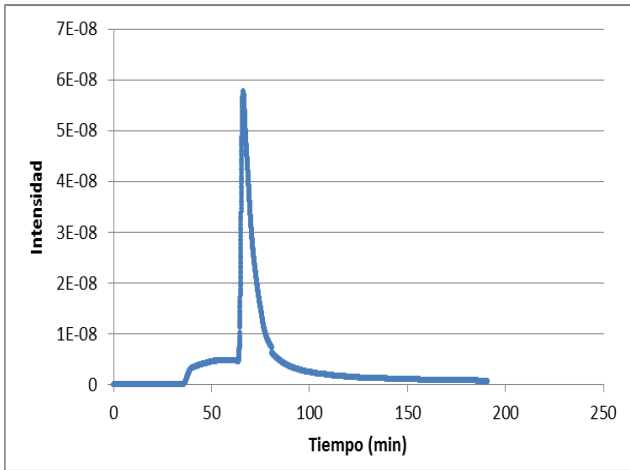
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		2,635
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	105
FLU		0,878
PFC		16,6
t_b (min)		27,9
t_s (min)		42
Moles adsorbidos		0,185
Moles desorbidos		0,199

PRECON_24 (11_M_B)



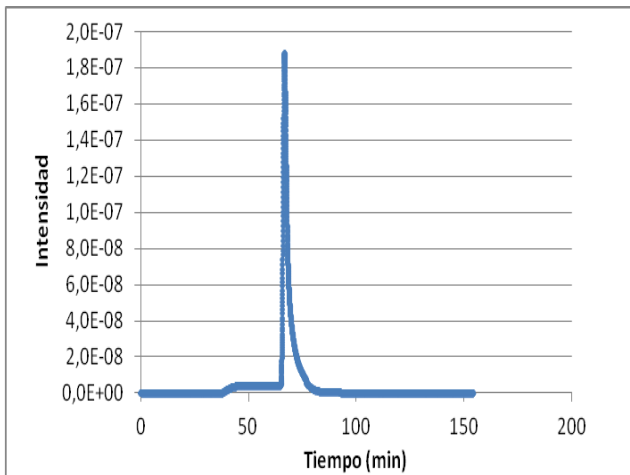
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		2,635
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	105
FLU		0,891
PFC		12,27
t_b (min)		32,3
t_s (min)		47,1
Moles adsorbidos		0,207
Moles desorbidos		0,356

PRECON_25 (11_M_B)



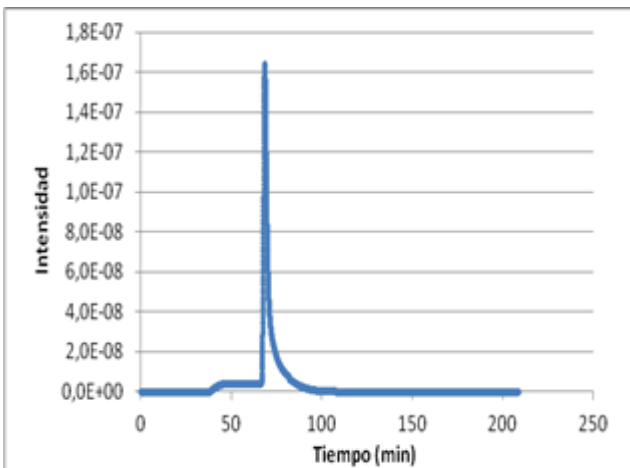
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		2,635
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	105
FLU		0,894
PFC		12,27
t_b (min)		30,8
t_s (min)		43,5
Moles adsorbidos		0,192
Moles desorbidos		0,289

PRECON_26 (30_M_B)



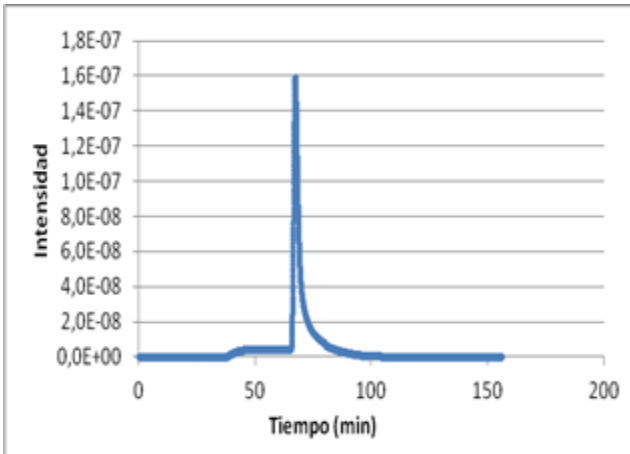
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		3,725
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	120
FLU		0,822
PFC		43,29
t_b (min)		33,2
t_s (min)		40,3
Moles adsorbidos		0,186
Moles desorbidos		0,276

PRECON_27 (30_M_B)



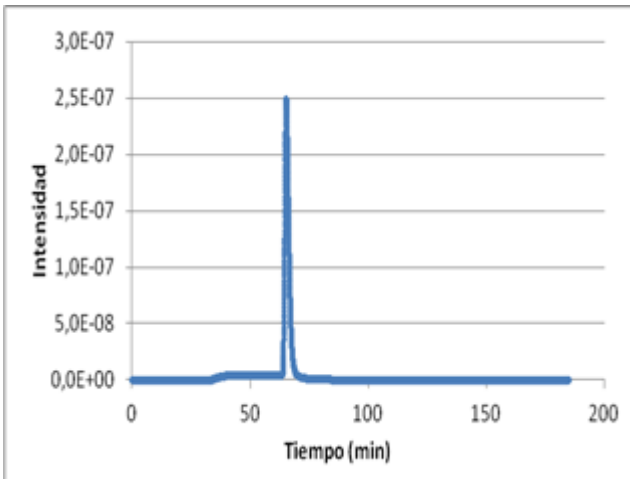
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		3,725
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	120
FLU		0,920
PFC		38,6
t_b (min)		33,6
t_s (min)		40,9
Moles adsorbidos		0,185
Moles desorbidos		0,288

PRECON_28 (30_M_B)



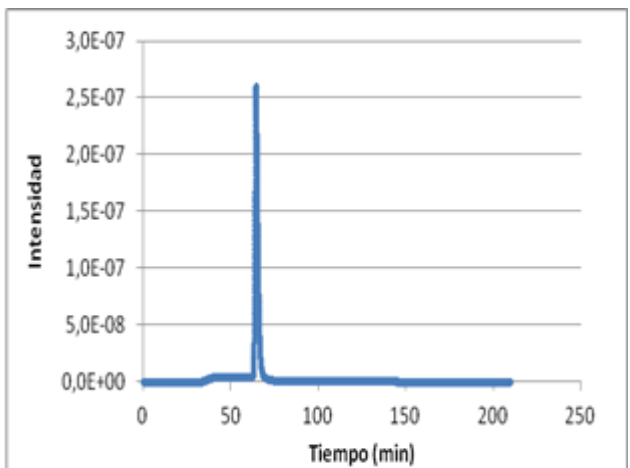
Tipo micropreconcentrador	Capa
Miligramos de zeolita	3,725
Caudal adsorción (ml/min)	5
Caudal desorción (ml/min)	2
Temperatura adsorción (°C)	25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión 120
FLU	0,930
PFC	37,3
t_b (min)	33,3
t_s (min)	40,6
Moles adsorbidos	0,184
Moles desorbidos	0,277

PRECON_29 (30_M_B)



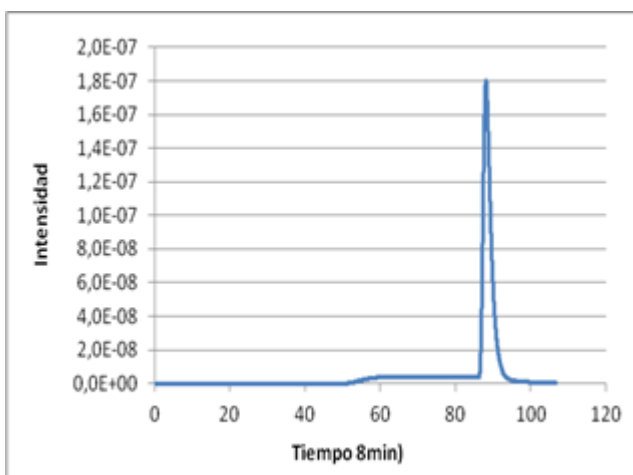
Tipo micropreconcentrador	Capa
Miligramos de zeolita	3,725
Caudal adsorción (ml/min)	5
Caudal desorción (ml/min)	2
Temperatura adsorción (°C)	25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión 170
FLU	0,916
PFC	58,3
t_b (min)	29
t_s (min)	35
Moles adsorbidos	0,158
Moles desorbidos	0,259

PRECON_30 (30_M_B)



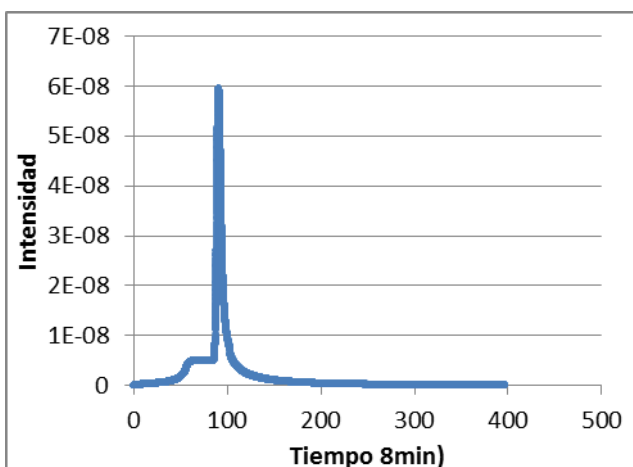
Tipo micropreconcentrador	Capa
Miligramos de zeolita	3,725
Caudal adsorción (ml/min)	5
Caudal desorción (ml/min)	2
Temperatura adsorción (°C)	25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión 170
FLU	0,916
PFC	61,6
t_b (min)	29,9
t_s (min)	36,5
Moles adsorbidos	0,164
Moles desorbidos	0,250

PRECON_31 (30_M_B)



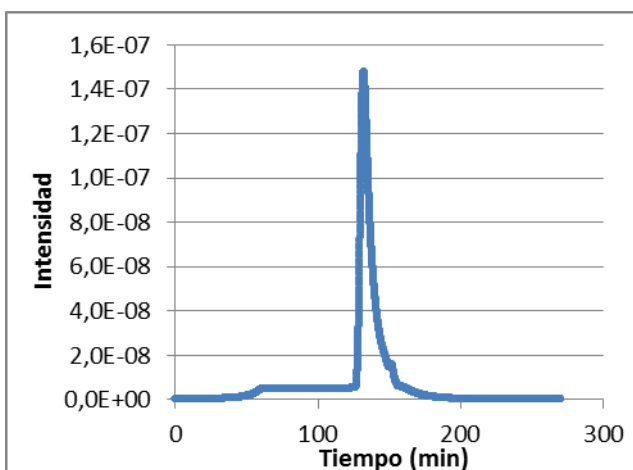
Tipo micropreconcentrador		Capa
Miligramos de zeolita		3,725
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	170
FLU		0,940
PFC		55,6
t_b (min)		47,3
t_s (min)		54,9
Moles adsorbidos		0,328
Moles desorbidos		0,347

PRECON_32 (Reactor lecho fijo)



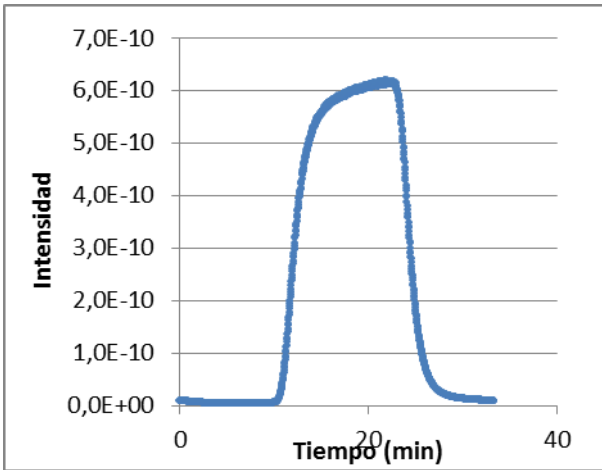
Tipo micropreconcentrador		Silicalita
Miligramos de zeolita		4,8
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Horno	100
FLU		0,438
PFC		11,77
t_b (min)		19,7
t_s (min)		54,6
Moles adsorbidos		0,257
Moles desorbidos		0,304

PRECON_33 (Reactor lecho fijo)



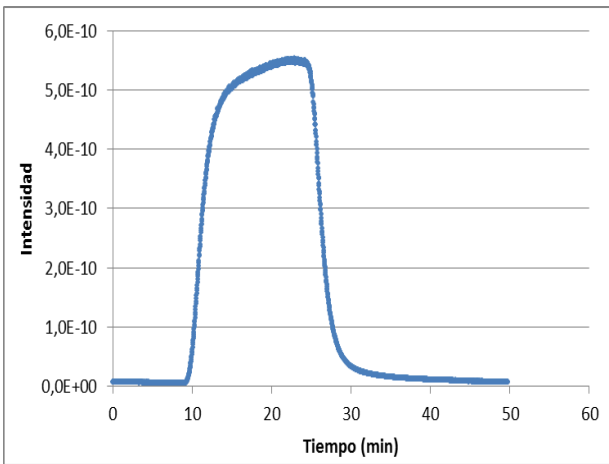
Tipo micropreconcentrador		Silicalita
Miligramos de zeolita		4,8
Caudal adsorción (ml/min)		5
Caudal desorción (ml/min)		2
Temperatura adsorción (°C)		25
Temperatura desorción (°C)	Horno	150
FLU		0,503
PFC		28,5
t_b (min)		23,9
t_s (min)		57,2
Moles adsorbidos		0,279
Moles desorbidos		0,760

PRECON_34 (10_J_A)



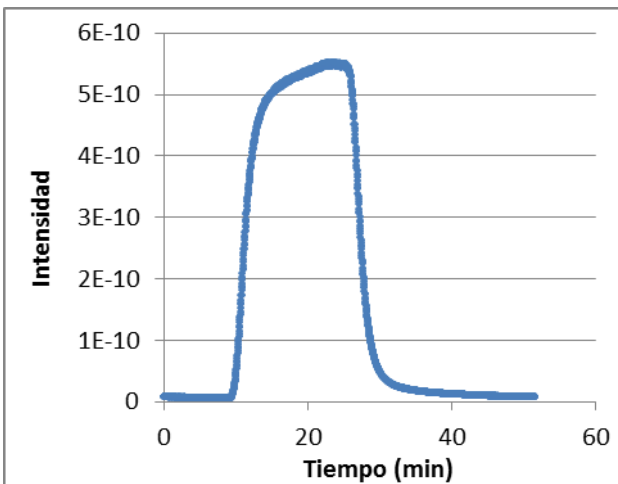
Miligramos de zeolita	Vacío
Caudal desorción (ml/min)	2
Volumen muerto (ppm *min)	176575

PRECON_35 (10_J_A)



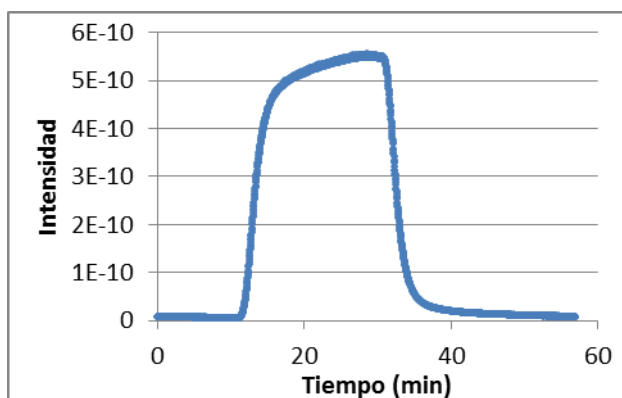
Miligramos de zeolita	Vacío
Caudal desorción (ml/min)	2
Volumen muerto (ppm*min)	188319

PRECON_36 (10_J_A)



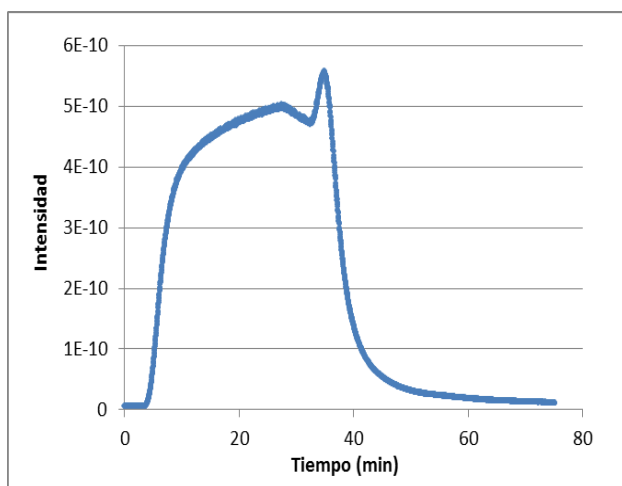
Miligramos de zeolita	Vacío
Caudal desorción (ml/min)	2
Volumen muerto (ppm *min)	204060

PRECON_37 (10_J_A)



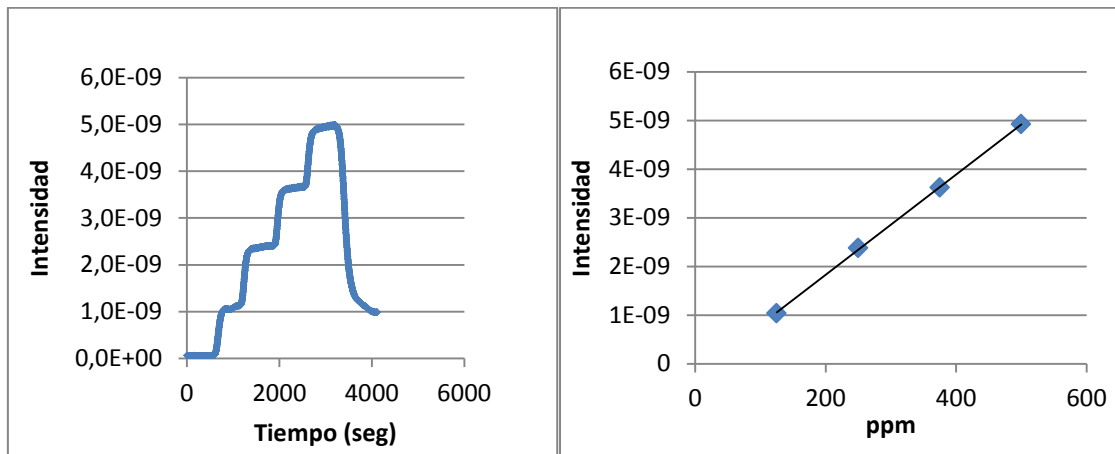
Miligramos de zeolita	Vacío
Caudal desorción (ml/min)	2
Volumen muerto (ppm* min)	148011

PRECON_38 (12_J_A)



Tipo micropreconcentrador	Manual	
Miligramos de zeolita		
Caudal adsorción (ml/min)	5	
Caudal desorción (ml/min)	2	
Temperatura adsorción (°C)	25	
Temperatura desorción (°C)	Fuente tensión	120
FLU	0,554	
PFC	1,125	
t_b (min)	0	
t_s (min)	12,5	
Moles adsorbidos	0,058	
Moles desorbidos	0,096	

Calibración caudal de 2 ml/min

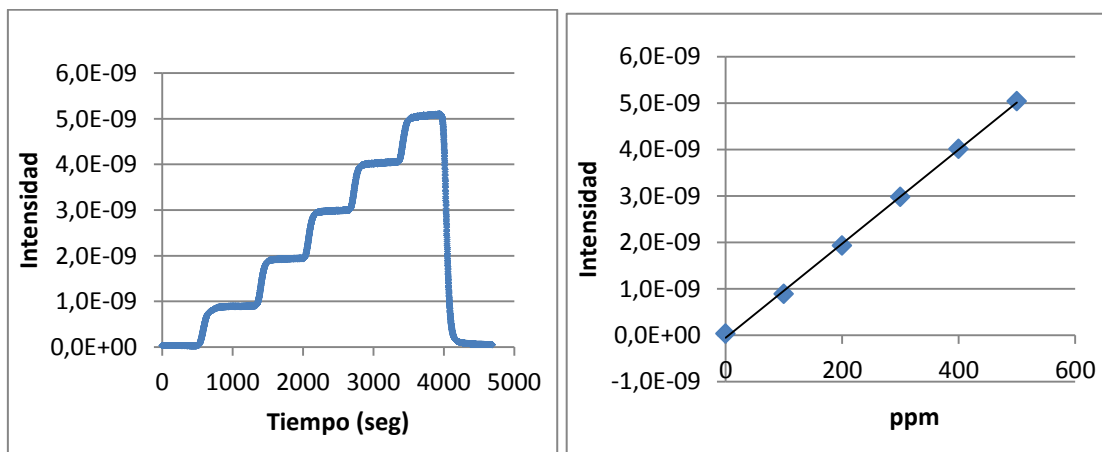


Donde la ecuación de la recta que relaciona la intensidad de la señal con las ppm es:

Intensidad = 1,0E-11* ppm – 2,3E-10 donde la pendiente de la recta tiene unidades de A/ppm y el término independiente A

O lo que es lo mismo: **ppm = 9,7 E+10 * Intensidad + 22,3** donde la pendiente de la recta tiene ahora unidades de ppm/A y el término independiente ppm. Esta es la ecuación que realmente se usó para calibrar los datos que obteníamos del espectrómetro de masas para este caudal de 2 ml/min.

Calibración caudal de 5 ml/min

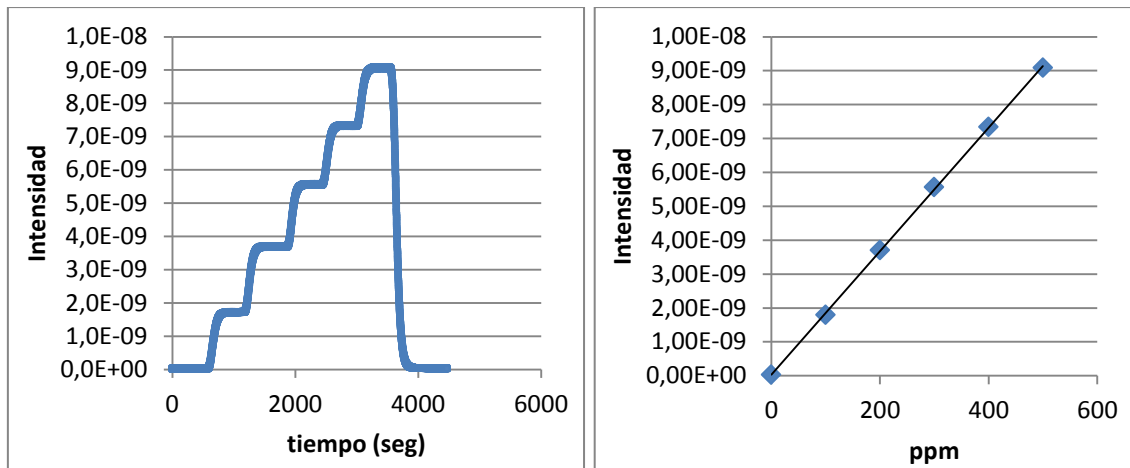


Donde la ecuación de la recta que relaciona la intensidad de la señal con las ppm es:

Intensidad = 1,0E-11* ppm – 5,3E-10 donde la pendiente de la recta tiene unidades de A/ppm y el término independiente A.

O lo que es lo mismo: $\text{ppm} = 9,9 \text{ E}+10 * \text{Intensidad} + 5,2$ donde la pendiente de la recta tiene ahora unidades de ppm/A y el término independiente ppm. Esta es la ecuación que realmente se usó para calibrar los datos que obteníamos del espectrómetro de masas para este caudal de 5 ml/min.

Calibración caudal de 10 ml/min



Donde la ecuación de la recta que relaciona la intensidad de la señal con las ppm es:

Intensidad = 1,8E-11* ppm + 2,8E-10 donde la pendiente de la recta tiene unidades de A/ppm y el término independiente A

O lo que es lo mismo: $\text{ppm} = 5,5 \text{ E}+10 * \text{Intensidad} - 1,5$ donde la pendiente de la recta tiene ahora unidades de ppm/A y el término independiente ppm. Esta es la ecuación que realmente se usó para calibrar los datos que obteníamos del espectrómetro de masas para este caudal de 10 ml/min.

ANEXO VIII. CALIBRACIÓN DEL MICROCANTILEVER COMO SENSOR DE HEXANO

En esta primera gráfica se relaciona la caída de frecuencia debido a la adsorción del analito (hexano) en el material nanoporoso (Silicalita) que recubre el cantiléver. Esta gráfica sirve de calibración para los experimentos de preconcentración en donde se utiliza el cantiléver como sensor.

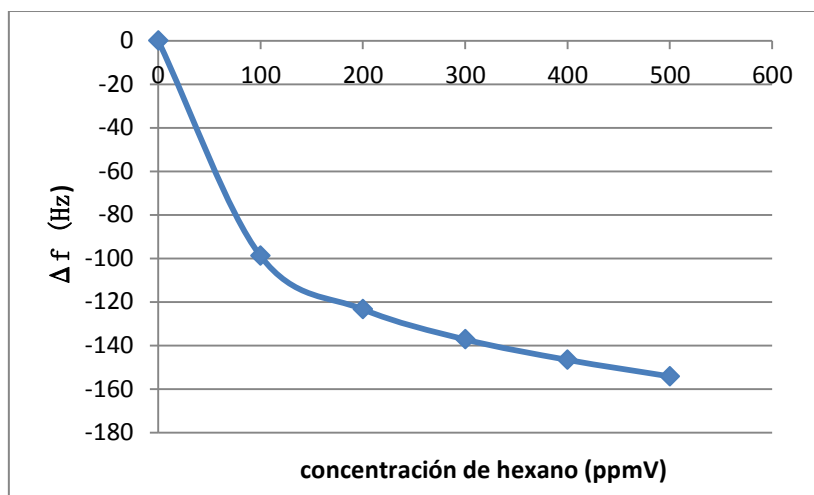


Ilustración 32. Gráfica en el que se relaciona la caída de frecuencia con la concentración de hexano (ppmV).

Esta segunda gráfica representa la variación de la frecuencia de resonancia (Hz) del microcantilever con el tiempo indicando aproximadamente la concentración de hexano (ppmV) que corresponde a cada frecuencia de resonancia.

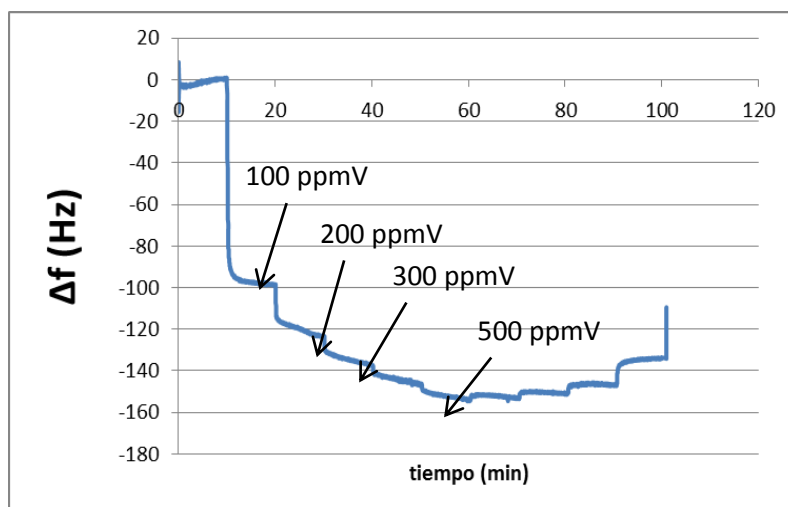


Ilustración 33. Gráfica en el que se gráfica representa la variación de la frecuencia de resonancia del microcantilever con el tiempo.