

**OBTENCIÓN DE SENSORES CROMATICOS POR EL PROCESO SOL GEL Y
EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES OPTICAS**

**SANDRA MILENA BORJA ORDÓÑEZ
NATHALY CAROLINA ROSERO NAVARRO**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE QUIMICA
SAN JUAN DE PASTO
2004**

**OBTENCIÓN DE SENSOSES CROMATICOS POR EL PROCESO SOL GEL Y
EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES OPTICAS**

**SANDRA MILENA BORJA ORDÓÑEZ
NATHALY CAROLINA ROSERO NAVARRO**

**Director (E)
PABLO ABAD MEJIA. Ing. Msc, PhD**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE QUIMICA
SAN JUAN DE PASTO
2004**

“Las ideas y conclusiones aportadas en la tesis de grado son responsabilidad exclusiva del autor.”

“artículo 1 del acuerdo 324 de octubre 11 de 1966, emanado del honorable consejo directivo de la universidad de Nariño!”

Nota de aceptación:

Presidente

Jurado

Jurado

San Juan de Pasto, septiembre de 2004

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos muy sinceros a nuestro director Msc. Carlos Córdoba Barahona, por su orientación, apoyo y colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Al Ing. Pablo Abad Mejia por sus valiosos y acertados aportes, que permitieron culminar satisfactoriamente nuestro trabajo.

Al grupo de investigación de materiales cerámicos de la Universidad de Nariño por brindarnos su amistad y transmitirnos sus conocimientos en la evolución de nuestro trabajo.

Al grupo de investigación de materiales cerámicos y vítreos de la Universidad Nacional de Colombia – sede Medellín, por acogernos fraternalmente y permitir el alcance de algunas de las metas propuestas.

A los Ingenieros Alejandro Toro y Medardo Antonio Pérez del laboratorio de Microscopia Electrónica Avanzada y los integrantes del laboratorio de Fisicoquímica Orgánica de la Universidad Nacional de Colombia – sede Medellín, por su apreciable colaboración y aporte a nuestro trabajo.

DEDICO A:

*Se poco pero el que me haya mantenido en lo difícil,
es una seguridad que no me abandonará.
Encontré la felicidad en el gusto por lo que
hago y no en las cosas efímeras y esto es el
resultado de tener lo que siempre he deseado.*

*Porque comprendí gracias a mi Padre,
Aún desde su eterno viaje a la eternidad que
el éxito se compone de esfuerzos y
gracias a mi Madre que el amor
y la dedicación es el motor de los valientes,
teniendo a Dios como instrumento célebre
de superación personal y como máxima de Vida
en el seno familiar, por eso a ellos dedico mi trabajo.*

*A mis hermanos dedico mis esfuerzos
ya que gracias a su precioso
don de la persistencia y la admiración
han entretendido los afectos que
se hacen cada vez mas largos y duraderos.*

*A mi tia, gracias por su ayuda, por sus consejos,
por guiarme y hacerme sentir una gran persona.*

*A Fernando por demostrarme cada día que
siempre habrá un mañana mejor, sabiendo
que puedo llegar al seguro puerto de sus
brazos y a mis dos grandes amigas por ser
la complicidad, el optimismo, la sinceridad,
el buen sentido del humor y cientos de
palabras que se traducen en un gracias.*

SANDRA

DEDICO A:

La vida es como un sendero que esta lleno de caminos largos y dificiles de recorrer, caminos que con esfuerzo y deseos de salir adelante se hacen mas llevaderos.

Dedico mi trabajo mi trabajo a Dios por darme la vida, por guiar mi camino hacia el éxito.

A mi padre por iluminarme en los momentos más inciertos, estoy segura que donde quiera que esté se siente orgulloso de mi.

A mi madre por estar a mi lado y brindarme su apoyo siempre, a mis hermanos por su comprensión y compañía y a todos los que estuvieron conmigo en el recorrido hacia este tan anhelado sueño.

Carolina

CONTENIDO	pág.
<i>INTRODUCCION</i>	23
1. MARCO TEÓRICO	24
1.1 TEORIA DE INDICADORES	24
1.1.1 Teoria iónica de indicadores.	24
1.1.2 Teoría cromófora de indicadores.	28
1.1.3 Teoria iónica-cromófora de indicadores.	30
1.2 FORMACIÓN DE LA RED VÍTREA	32
1.3 RECUBRIMIENTOS VÍTREOS Y PELÍCULAS DELGADAS	36
2. MATERIALES Y METODOLOGIA	38
2.1 PREPARACION DE LOS SOLES	38
2.2 PREPARACIÓN DE LOS SENSORES	38
2.3 EVALUACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS VÍTREOS	39
2.4 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ÓPTICO DE LOS SENSORES	39
2.5 COMPORTAMIENTO OPTICO DE LOS SENSORES	41
2.6 ESTABILIDAD Y DURABILIDAD DE LOS SENSORES	41
3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	43
3.1 EVALUACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS VÍTREOS.	43

3.2. ESTUDIO ÓPTICO DEL SENSOR EN MEDIOS LÍQUIDOS	49
3.3 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL SENSOR EN MEDIOS LÍQUIDOS.	56
3.3.1 Estudio del comportamiento del sensor en medios líquidos a diferente pH.	56
3.3.2 Estudio del comportamiento del sensor en medios líquidos a diferentes concentraciones molares de HCl.	60
3.3.3 Estudio de la respuesta óptica de los sensores.	
3.3.4 Estudio de la reversibilidad de los sensores.	69
3.4 Evaluación del comportamiento químico del sensor en medios gaseosos.	73
3.5 ESTUDIO ÓPTICO DE LA RESISTENCIA DE LOS SENSORES.	81
3.5.1 Estudio óptico de la resistencia química de los sensores.	81
3.5.2 Estudio óptico de la resistencia térmica de los sensores.	88
3.5.3 Estudio óptico de la resistencia a la radiación UV de los sensores.	92
4. CONCLUSIONES	97
5. RECOMENDACIONES	99
BIBLIOGRAFIA	100

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Equilibrios ácido-base de un indicador.	25
Figura 2. Disociación de un indicador	26
Figura 3. Constantes ácida y básica de un indicador.	26
Figura 4. Cambio del color ácido de un indicador en función de la concentración del ión hidronio	27
Figura 5. Cambio del color básico de un indicador en función de la concentración del ión hidronio	27
Figura 6. Cromóforos formados del anillo bencénico.	29
Figura 7. Equilibrio de los tautómeros del azul de bromotimol. <u>7A</u> tautómero neutro, <u>7B</u> tautómero ácido y <u>7C</u> tautómero básico.	30
Figura 8. Equilibrio de los tautómeros del azul de timol. <u>8A</u> tautómero neutro, <u>8B</u> tautómero ácido y <u>8C</u> tautómero básico.	31
Figura 9. Etapa de hidrólisis del proceso sol-gel para el <u>9A</u> tetraetóxido y <u>9B</u> metiltetraetóxido de silicio.	33
Figura 10. Mecanismo de reacción de la hidrólisis del proceso sol gel.	34
Figura 11. Etapa de condensación del proceso sol gel.	34
Figura 12. Mecanismo de reacción de la condensación del proceso sol gel.	35
Figura 13. Adherencia del recubrimiento vítreo al sustrato.	37
Figura 14. Microgramas de las películas dopadas con los indicadores, <u>1a</u> sustrato de vidrio, <u>1b</u> azul de Bromotimol, <u>1c</u> mezcla de los indicadores, <u>1d</u> azul de timol.	44
Figura 15. Microgramas de los xerogeles dopados con los indicadores, <u>2a</u> azul de Bromotimol, <u>2b</u> mezcla de los indicadores, <u>2c</u> azul de timol.	45

Figura 16. Microanálisis químico de la película dopada con el indicador azul de timol.	46
Figura 17. Microanálisis químico de la película dopada con el indicador azul de Bromotimol.	46
Figura 18. Microanálisis químico de la película dopada con la mezcla de indicadores.	46
Figura 19. Espectros IR del recubrimiento dopado con el indicador azul de Bromotimol.	47
Figura 20. Espectros IR del recubrimiento dopado con el indicador azul de timol.	48
Figura 21. Espectros IR del recubrimiento dopado con la mezcla de indicadores.	48
Figura 22. Espectros de absorción del azul de bromotimol en solución y dopado en la matriz vítrea, 9<u>a</u> solución ácida, 9<u>b</u> solución básica y 9<u>c</u> solución neutra.	50
Figura 23. Espectros de absorción de la mezcla de indicadores en solución y dopado en la matriz vítrea, 10<u>a</u> solución ácida, 10<u>b</u> solución básica y 10<u>c</u> solución neutra.	52
Figura 25. Representación esquemática del indicador azul de timol atrapado en la matriz vítrea.	54
Figura 26 . Espectros de absorción del azul de timol en solución y dopado en la matriz vítrea, 11<u>a</u> solución ácida, 11<u>b</u> solución básica y 11<u>c</u> solución neutra	54
Figura 28. Evolución óptica del sensor dopado con azul de bromotimol a diferentes valores de pH.	58
Figura 27. Evolución óptica del sensor dopado con azul de timol a diferentes valores de pH.	58
Figura 29. Evolución óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores a diferentes valores de pH.	59
Figura 30. Evolución óptica del sensor dopado con azul de timol a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico	61

Figura 31. Evolución óptica del sensor dopado con azul de bromotimol a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.	62
Figura 32. Evolución óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.	63
Figura 33. Respuesta óptica del sensor dopado con azul de timol 18a HCl 1M y 18b HCl 12M.	64
Figura 34. Respuesta óptica del sensor dopado con azul de bromotimol 19a HCl 1M y 19b HCl 12M.	66
Figura 35. Respuesta óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores 20a HCl 1M y 20b HCl 12M	68
Figura 36. Evolución reversible de las 21a longitudes de onda y 21b intensidades de absorción durante ciclos ácido-neutro para el sensor dopado con azul de timol.	70
Figura 37. Evolución reversible de las: 22a longitudes de onda y 22b intensidades de absorción durante ciclos ácido-neutro para el sensor dopado con azul de bromotimol	71
Figura 38. Evolución reversible de las: 23a longitudes de onda y 23b intensidades de absorción durante ciclos ácido-neutro para el sensor dopado con la mezcla de indicadores	72
Figura 39. Reacción de un sensor con amoniaco.	74
Figura 40. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con azul de bromotimol bajo una atmósfera básica y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.	74
Figura 41. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores bajo una atmósfera básica y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.	76
Figura 42. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores bajo una atmósfera ácida y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.	80
Figura 43. Resistencia química del sensor dopado con azul de timol en soluciones concentradas de ácido 29a HCl 6M y 29b CH₃COOH 6M	82

Figura 44. Resistencia química del sensor dopado con azul de bromotimol en soluciones concentradas de ácido 30a HCl 6M y 30b CH₃COOH 6M	84
Figura 45. Resistencia química del sensor dopado con la mezcla de indicadores en soluciones concentradas de ácido 31a HCl 6M y 31b CH₃COOH 6M	86
Figura 46. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de timol después del tratamiento térmico.	89
Figura 47. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de bromotimol después del tratamiento térmico.	90
Figura 48. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con la mezcla de indicadores después del tratamiento térmico.	91
Figura 49. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con azul de timol después de la exposición a la radiación UV.	92
Figura 50. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con azul de bromotimol después de la exposición a la radiación UV.	93
Figura 51. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores después de la exposición a la radiación UV.	94
Figura 52. Micrograma del recubrimiento vítreo dopado con azul de bromotimol después de la exposición a la radiación UV.	95
Figura 53. Micrograma del recubrimiento vítreo dopado con la mezcla de indicadores después de la exposición a la radiación UV.	96

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición de los soles.	38
Tabla 2. Prueba piloto del sensor dopado con Azul de Timol.	40
Tabla 3. Prueba piloto del sensor dopado con Azul de Bromotimol.	40
Tabla 4. Prueba piloto del sensor dopado con Mezcla de indicadores.	40
Tabla 5. Longitudes de onda correspondientes a los sensores expuestos en medios (acuoso y gaseoso) ácido y básico.	56
Tabla 6. Longitudes de onda correspondientes a los indicadores en solución.	56
Tabla 7. Evolución óptica del sensor dopado con azul de timol a diferentes valores de pH.	57
Tabla 8. Evolución óptica del sensor dopado con azul de bromotimol a diferentes valores de pH.	58
Tabla 9. Evolución óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores a diferentes valores de pH.	59
Tabla 10. Evolución óptica del sensor dopado con azul de timol a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.	61
Tabla 11. Evolución óptica del sensor dopado con azul de bromotimol a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.	62
Tabla 12. Evolución óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.	63
Tabla 13. Respuesta óptica del sensor dopado con azul de timol 13 <u>a</u> HCl 1M y 13 <u>b</u> HCl 12M.	65
Tabla 14. Respuesta óptica del sensor dopado con azul de bromotimol 14 <u>a</u> HCl 1M y 14 <u>b</u> HCl 12M.	67
Tabla 15. Respuesta óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores 15 <u>a</u> HCl 1M y 15 <u>b</u> HCl 12M.	69

Tabla 16. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con azul de bromotimol bajo una atmósfera básica y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.	75
Tabla 17. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores bajo una atmósfera básica y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.	76
Tabla 18. Evolución de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de timol bajo una atmósfera ácida y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.	78
Tabla 19. Evolución de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de bromotimol bajo una atmósfera ácida y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.	79
Tabla 20. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores bajo una atmósfera ácida y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.	81
Tabla 21. Resistencia química del sensor dopado con azul de timol en soluciones concentradas de ácido 21<u>a</u> HCl 6M y 21<u>b</u> CH₃COOH 6M.	83
Tabla 22. Resistencia química del sensor dopado con azul de bromotimol en soluciones concentradas de ácido 22<u>a</u> HCl 6M y 22<u>b</u> CH₃COOH 6M	85
Tabla 23. Resistencia química del sensor dopado con la mezcla de indicadores en soluciones concentradas de ácido 23<u>a</u> HCl 6M y 23<u>b</u> CH₃COOH 6M	87
Tabla 24. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de timol después del tratamiento térmico.	89
Tabla 25. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de bromotimol después del tratamiento térmico.	90
Tabla 26. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con la mezcla de indicadores después del tratamiento térmico.	91
Tabla 27. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con azul de timol después de la exposición a la radiación UV.	92

Tabla 28. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con azul de bromotimol después de la exposición a la radiación UV. 93

Tabla 29. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores después de la exposición a la radiación UV. 94

GLOSARIO

Las siguientes definiciones son conceptos generales utilizados en el contexto del presente trabajo.

ACUOSO: sustancias o componentes altamente hidratados o en solución.

ALCOXIDO: también llamados alcoholatos, son compuestos con fórmula química $M(OR)_Z$, resultan de la sustitución de un catión metálico sobre un grupo alcohólico.

AUXOCROMO: es un grupo saturado que unido a un cromóforo, altera tanto la longitud de onda, como la intensidad del máximo de absorción (por ejemplo: Cl, NH_2 , OH, etc.)

BANDAS DE ABSORCIÓN: son la representación cinética y potencial que poseen los átomos y las moléculas debido a la energía cinética y potencial de sus electrones.

BANDAS DE VIBRACION: son la representación de la energía cinética y potencial que poseen las moléculas debido al movimiento de vibración.

CATALISIS ACIDA: proceso catalítico que acelera las reacciones de hidrólisis y polimerización a pH muy bajos.

CATALISIS BASICA: proceso catalítico que acelera las reacciones de hidrólisis y polimerización a pH muy altos.

COLOIDAL: estado natural, donde las partículas que conforman el coloide se encuentran en forma de precipitado.

CONDENSACION: etapa de polimerización posterior a la hidrólisis del proceso sol-gel que involucra la formación de enlaces siloxano y productos secundarios como agua y alcohol.

CROMOFORO: es la parte estructural de la molécula responsable de una determinada absorción de radiación electromagnética (por ejemplo: $C=C$, $C=N$, $N=N$, etc.).

DENSIFICACION: proceso por medio del cual el sol se va tornando rígido y solidificado para dar origen al gel.

DOPADO: Adición controlada de elementos o compuestos a la matriz sol-gel con el objeto de conseguir o producir un material con alguna característica deseada.

ESPECTRO INFRARROJO IR: gráfico de absorción o transmitancia en función de la longitud de onda en el intervalo de $10^5 - 10^3$ nm o frecuencia de $100 - 10000$ cm^{-1} .

ESPECTROSCOPIA IR: es el estudio de la interacción de los átomos y moléculas con la radiación electromagnética comprendida entre las regiones visible y de las microondas.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV VIS: es el estudio de la estructura electrónica de las moléculas.

ESTEQUIOMETRICAS: cantidad de moles apropiadas con las que se debe trabajar una reacción.

GEL: es una estructura sólida tridimensional interconectada, que se expande a través de un medio líquido y que está limitado por el tamaño de partícula.

GELIFICACIÓN: proceso que involucra la evaporación de una fase generalmente volátil para formar un gel de consistencia sólida.

HÍBRIDOS ORGANO-INORGANICOS: son compuestos que como su nombre lo indica están formados por una parte orgánica y una parte inorgánica.

HIDRÓLISIS: etapa inicial del proceso Sol- Gel donde se da la solvatación y la desprotonación de los precursores.

INDICADORES ÁCIDO BASE: son sustancias orgánicas de alto peso molecular cuyo color en solución depende del pH del medio.

INMERSIÓN: es una técnicas de fabricación de recubrimientos que consiste en sumergir una parte del recubrimiento en la solución que contiene los precursores y después extraerlo.

LIGANDO: son cada uno de los átomos o grupos químicos unidos al átomo central.

MATRIZ VITREA: es una estructura sólida tridimensional que interconectada forma una especie de red, se produce de la hidrólisis y de la condensación del proceso de sol gel.

MECANISMO DE REACCIÓN: ruta que siguen los reactivos hasta convertirse en productos.

MICROPOROS: son los poros o intersticios que se forman en la matriz sólida tridimensional.

pH: es una medida de la concentración de iones hidrógeno que permite determinar la alcalinidad, la acidez o la neutralidad de las sustancias químicas.

PRECURSORES: son compuestos que se utilizan inicialmente y se someten a las diversas reacciones para obtener el material deseado.

RANGO DE pH: es el intervalo de valores de pH por el cual se ve el cambio o viraje de color del indicador

REVERSIBILIDAD: es una propiedad de los procesos físicos y químicos que expresa la posibilidad de hacer que estos discurran en sentido contrario.

RECUBRIMIENTOS VÍTREOS: son finos revestimientos depositados por el procedimiento sol gel sobre substratos de vidrio sódico cálcico y que contiene una mezcla de alcóxidos de silicio y un dopante orgánico específico, de acuerdo a la utilidad que se le desee dar.

SENSORES CROMÁTICOS: son dispositivos que consisten de un recubrimiento vítreo dopado con un indicador ácido-base específico y que permiten medir las variaciones de pH en ambientes gaseosos y líquidos.

SILANOL: grupo resultante de la hidrólisis de los alcóxidos de silicio, en el cual un ligando hidroxilo se enlaza a un átomo de Silicio.

SILOXANO: enlace resultante de la condensación de grupos siloxano, en el cual dos átomos de oxígeno se enlazan a un átomo de silicio.

SOL: suspensión coloidal de partículas sólidas en un medio líquido. Solución de varios reactivos que sufren reacciones de hidrólisis y de condensación. El peso molecular del tipo de óxido que se produce no deja de aumentar. A medida que crecen, estas especies suelen empezar a unirse unas a otras formando una red tridimensional.

SOL GEL: técnica que se utiliza para la síntesis de diversos materiales cerámicos y vítreos, la cual se trabaja en un medio líquido.

SOLUCIONES TAMPÓN: son soluciones amortiguadoras de pH, es decir, que al añadir un ácido o una base fuerte su pH no varía.

SOLVENTE: sustancias químicas aptas desde el punto de vista químico para disolver un soluto en particular.

SUSTRATO: cuerpo sobre el cual puede ser depositado un recubrimiento vítreo.

TAUTÓMEROS: formas isoméricas moleculares que solo difieren entre sí por la posición de un determinado grupo, existen en equilibrio y pueden interconvertirse de forma **reversible**.

XEROGEL: gel que se obtiene cuando el secado se realiza a temperatura ambiente. Remanente cuando se extrae la parte líquida de un alcogel mediante evaporación o mediante métodos similares. Los xerogeles pueden conservar su forma original, aunque a menudo se agrietan.

RESUMEN

El desarrollo industrial y otros factores han hecho que el grado de contaminación ambiental aumente en los últimos años, debido a la producción cada vez mayor de sustancias tóxicas, paralelamente, la preocupación por controlar este fenómeno ha conllevado a que se realice un monitoreo de la acidez ambiental. La preparación, estudio químico y óptico de sensores cromáticos, constituye una solución a esta necesidad.

Mediante la técnica de sol gel se incorporó de manera independiente el ácido α -hidroxi- α,α -bis(5-hidroxycarbacril)- p -toluensulfónico (azul de timol), el dibromotimolsulfonaftaleina (azul de bromotimol) y una mezcla de los dos indicadores en finos recubrimientos vítreos preparados a partir de tetraetóxido y metiltrietóxido de silicio para la producción de sensores cromáticos de pH, encontrándose que estos indicadores conservan sus propiedades ácido-base dentro de la matriz vítrea en rangos de pH entre $0.5 < \text{pH} < 7$ y $7 < \text{pH} < 12$ para medios líquidos y para medios gaseosos ácidos o básicos. Además se encontró que en medios altamente ácidos (HCl 1-12 M) predomina el tautómero ácido de los indicadores.

A los sensores obtenidos se les realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia IR con el propósito de evaluar su microestructura. También, se evaluó el comportamiento de los sensores en cuanto a su reversibilidad, respuesta y sensibilidad óptica, monitoreadas por espectrometría de absorción UV VIS.

La estabilidad, resistencia y durabilidad se evaluó con un tratamiento químico, exponiendo los sensores a soluciones de ácido concentradas (HCl 6M y CH_3COOH 6M), con un tratamiento térmico y una exposición a la radiación UV.

Los sensores cromáticos obtenidos permitieron realizar una medición sencilla de pH en diferentes medios, ya que solo implica una simple observación visual y gozan de otras características que los hacen prácticos, tales como: su tamaño, estabilidad, reversibilidad y durabilidad.

ABSTRACT

Industrial development and others factors have done that the ambiental contamination increase in the last years, due to the production more and more of toxic substances, parallely, the preoccupation for control this phenomenon has done to realize a monitoreo of ambiental acidity. The chromatic sensors' preparation, chemical and optical study, constitute a solution to this necessity.

Through the sol gel technical were incorporated independently a-hidroxy-a,a-bis(5-hidroxicarbacyl)-p-toluensulphonic acid (thymol blue), dibromthymolsulfonephthalein (bromthymol blue) and a dyes' mixture into fine silica sol gel coatings prepared from tetraethoxy silane and methyltriethoxysilane for production of pH chromatic sensors, finding that the indicators conserve its acid-basic properties inside of silica matrix in pH range between $0.5 < \text{pH} < 7$ and $7 < \text{pH} < 12$ for acid or basic liquid medium and gas medium. Besides we find that acid concentration (HCl 1-12 M) prevail the indicators' acid tautomer.

The sensors were subjected to studies about of scanning electron microscope and IR spectrometry in order to evaluate its microstructure. Also, we evaluated the sensors' behavior as to its reversible optical response and sensibility, by means of spectrometry UV VIS.

Stability, resistance and durability were evaluated with a chemical treatment, exhibiting the sensors a concentrated acid solution (HCl 6M and CH_3COOH 6M), with a thermal tretment and a radiation UV.

The prepared chromatic sensors let to realize a easy pH measurement in several medium, since just it implicate a simple visual observation and they have of others chararacteristics doing it practical, such as : its size, stability, reversible optical response and durability.

INTRODUCCION

El proceso de sol gel, fue desarrollado extensivamente en el siglo pasado para la producción de materiales de construcción y decorativos, tales como cristales, cerámica, catalizadores, capas, compuestos y fibras. Su estudio actualmente ha tomado auge y ha permitido la preparación de nuevas generaciones de materiales avanzados; no fácilmente asequibles por otros métodos.

Esto ha hecho del proceso sol gel objeto de estudios avanzados en programas de maestría y doctorado en las áreas de la química, de la física y de la ciencia de los materiales.

Muchas de las aplicaciones se deben a la disposición de la matriz vítrea obtenida por el proceso sol gel, ya que su estructura porosa permite introducir o atrapar muchas especies química tales como biomoléculas, metales, moléculas orgánicas, metales de transición, moléculas luminiscentes, colorantes orgánicos, entre otros.

Esto debido a que los enlaces entre la matriz y los compuestos dopantes son bastante débiles, y los dopantes pueden reaccionar y dar respuesta a cualquier agente o cambio externo al cual sean sensibles. Este es el caso de los compuestos orgánicos comúnmente usados como indicadores en las determinaciones volumétricas o complexométricas que tienen una importante aplicación en dispositivos optoelectrónicos y sensores químicos.

Debido a la versatilidad del proceso sol gel se consideró importante aplicar esta técnica y desarrollar un estudio acerca de su aplicación en la fabricación de sensores cromáticos de pH, los cuales se utilizarán en el monitoreo de ambientes gaseosos y líquidos. De esta manera se incorporó azul de timol y azul de bromotimol por separado y una mezcla de los dos dentro de una matriz vítrea, caracterizándolos por diferentes técnicas (microscopia electrónica de barrido, IR y UV VIS), evaluándose sus propiedades ácido base y su resistencia.

De esta manera se obtuvo sensores de pH de fácil manejo, que se pueden emplear en el monitoreo de condiciones ambientales líquidas o gaseosas, trabajo con el cual se contribuyó al estudio de la química inorgánica y específicamente en el campo de la química de materiales.

1. MARCO TEÓRICO

Skoog, manifiesta que:

Los indicadores ácido-base son sustancias orgánicas de alto peso molecular cuyo color en solución depende del pH del medio. Muchos ejemplos de este tipo se presentan naturalmente en varias plantas, lo que ha hecho que sus propiedades sean organizadas y utilizadas durante miles de años para la determinación de la alcalinidad o basicidad del agua. Estos compuestos son muy empleados por la química moderna para estimar el pH de soluciones e indicar el punto final de las titulaciones ácido-base¹.

Sin embargo, Alexeyev afirma que “hasta finales del último siglo las investigaciones con respecto a los indicadores fueron puramente empíricas, caracterizadas únicamente por las propiedades fisicoquímicas del cambio de color”²

1.1 TEORIA DE INDICADORES

1.1.1 Teoría iónica de indicadores. Willard; Merritt y Dean mencionan que:

Ostwald, en 1891 intentó mostrar la relación que existe entre el comportamiento de indicadores y la teoría de ionización electrolítica propuesta por Arrhenius en 1887. Él asume que los indicadores en agua u otros solventes se comportan como ácidos o bases débiles y así participan en reacciones de equilibrio involucrando el ión hidronio, donde las moléculas sin disociar difieren de color, con respecto al de sus iones, esto es a lo que se conoce como teoría iónica de indicadores.³

¹ SKOOG, D., WEST, D. Fundamental of Analytical Chemistry. Holb, Rinehart and Winston. 2 ed. USA : 1969. p. 8 - 24

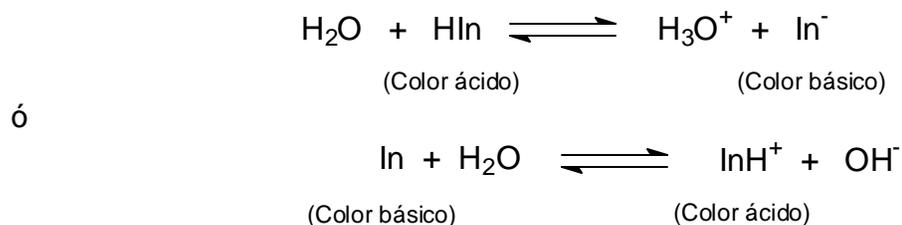
² ALEXEYEV, V. Quantitative Analysis. MIR publisher. Mosrow. 1980. p. 234 - 289

³ WILLARD, H. H., MERRITT, L.L., DEAN, J.A. Instrumental Methods of Analysis. D. Van Nostrand Company, Inc. London : 1951. p. 184 - 188

Así mismo, Skoog⁴, Alexeyev⁵, y Caseres⁶, manifiestan que :

Sin discutir la naturaleza de los rearrreglos estructurales se puede simbolizar las reacciones de asociación o disociación de un indicador ácido-base de la siguiente manera:

Figura 1. Equilibrios ácido-base de un indicador.



En el primer equilibrio se observa que el indicador se comporta como un ácido débil que produce en la disociación un anión In^- y el ión hidronio. En el segundo equilibrio el indicador actúa como una base débil capaz de combinarse con el ión hidronio para formar el ácido conjugado de la base.

En cualquiera de los dos casos las dos especies involucradas en el equilibrio difieren en el color. Tales especies (y por lo tanto su color) predominantes dependen del pH, así, para el primer indicador HIn será el mayor constituyente en una solución fuerte de ácido y será el responsable del “color ácido” del indicador, mientras que In^- representará su “color básico”, en el caso del segundo indicador, la especie In predominará en una solución básica y así será la responsable del “color básico” de su indicador, mientras que InH^+ constituirá el “color ácido”⁷.

⁴ SKOOG, D., Op cit., p. 257

⁵ ALEXEYEV, V. Op cit., p. 235

⁶ CASARES G. J. Tratado de Análisis Químico. 3 ed. Toledo, México : s.n 1927. p. 251

⁷ CASARES G. J. Ibid., p. 257

Las anteriores expresiones muestran que la relación de las dos formas de un indicador varía constantemente con un cambio de la concentración del ión hidronio. Así, también es esperado un cambio continuo en el color del indicador con una variación en el pH de la solución¹⁰.

Para el ojo humano normal, una solución que contiene dos especies coloreadas, A y B, aparecerá de color A si la intensidad del color A es 10 tantos mayor que la del color B. En cambio si la intensidad del color B es 10 tantos mayor que la del color A, la solución se verá de color B³⁷. Así el “cambio de color” involucra una mayor alteración en la posición del equilibrio del indicador.

Sustituyendo las dos razones de concentración dentro de la expresión de la constante de disociación del indicador, se puede encontrar la variación de la concentración del ión hidronio necesaria para efectuar el cambio de color del indicador. Así para el color ácido del indicador,

Figura 4. Cambio del color ácido de un indicador en función de la concentración del ión hidronio

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1[\text{H}_3\text{O}^+]}{10} = Ka$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10Ka$$

y similarmente, para el color básico del indicador,

Figura 5. Cambio del color básico de un indicador en función de la concentración del ión hidronio

$$\frac{10[\text{H}_3\text{O}^+]}{1} = Ka$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10}Ka$$

las anteriores expresiones pueden representarse en términos de pH de la siguiente manera:

¹⁰ SKOOG, D., Op cit., p. 258

$pH = -1 - \log Ka$ para el color ácido

$pH = +1 - \log Ka$ para el color básico

ó

$$\text{rango } pH = pKa \pm 1$$

Así, un indicador que tiene una constante de disociación de 1×10^{-5} podría mostrar un cambio de color cuando el pH de la solución en la cual fue disuelto cambia de 4 a 6. Este intervalo de valores de pH por el cual se ve el cambio de color del indicador o viraje se llama “el intervalo de transición de pH o gama de transición de pH”. Una relación similar puede derivarse fácilmente para un indicador de tipo básico³³. Ha de observarse que este intervalo de transición de pH de los indicadores es a menudo de dos unidades de pH, aunque en algunos indicadores puede ser menor. La causa de ello es que el ojo humano responde más fácilmente a ciertos colores que a otros y también se debe al hecho de que algunos indicadores son por naturaleza de color más intenso que otros aun en idénticas concentraciones¹¹.

1.1.2 Teoría cromófora de indicadores. Posteriores investigaciones relacionadas con el fenómeno del tautomerismo atribuyen el cambio de color de los indicadores a cambios de estructura de la molécula, así, cuando un cambio en el color es observado, el cambio se asocia con la formación de una nueva sustancia proveniente de un rearrreglo intramolecular de la sustancia original más conocida como tautómero.

La teoría que explica este comportamiento se conoce como teoría cromófora, su nombre se origina debido a que el color de los compuestos orgánicos se atribuye a la presencia en sus moléculas de ciertos grupos atómicos (radicales) o grupos con enlaces dobles, conocidos como cromóforos.

Por lo tanto solo la consideración del equilibrio tautomérico modifica la ecuación original de Ostwald a tal grado de afirmarse que: la verdadera constante de ionización es una función de varios equilibrios y constantes de ionización que involucran los diferentes tautómeros¹²

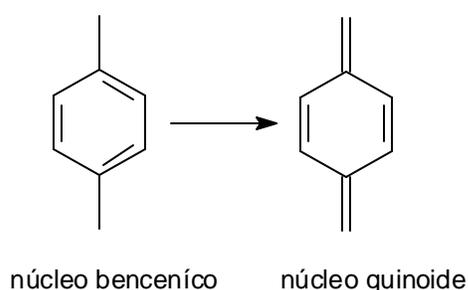
¹¹ FISCHER, R. B., PETERS, D. G. Op cit., p. 259

¹² WILLARD, H. ., MERRITT, L., DEAN, J. A. Op cit., p. 184

Con respecto a esta última teoría Alexeyev., explica que:

Los cromóforos incluyen el grupo nitro $O=N=O$, el cual puede ser convertido en el grupo $O=N-OH$, y el grupo azo $-N=N-$ bajo ciertas condiciones puede ser transformado en el grupo $=N-NH$. Los grupos quinoide son otro cromóforo importante, que se forman del anillo bencénico, y según la teoría cromófora es muchas veces responsable del cambio de color en los indicadores, como en el caso de la estructura molecular del azul de timol y azul de bromotimol.

Figura 6. Cromóforos formados del anillo bencénico.



Además, a parte de los grupo antes mencionado, los cromóforos incluyen arreglos de varios grupos carbonilos $-C=O$ o dobles enlaces.

El color del compuesto orgánico también es influenciado por la presencia de otro tipo de grupos conocidos como auxocromos, que a diferencia de los cromóforos, no le confieren por si solos color al compuesto, solo cuando se encuentran unidos a grupos cromóforos, aumentándole su acción y profundizando el color producido por estos. Los auxocromos más importantes son el $-OH$ y el $-NH_2$, y también grupos formados por el reemplazo de átomos de hidrógeno del $-NH_2$ por varios radicales; por ejemplo, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$, entre otros¹³.

Según la teoría cromófora, Alexeyev¹⁴, y Willard¹⁵; manifiestan que “el cambio de color de un indicador es consecuencia de un cambios isomérico, es decir, un reagrupamiento intramolecular que cambia la estructura del indicador más no su composición. Así, si este reagrupamiento conduce a la formación (o desaparición)

¹³ ALEXEYEV, V. Op cit., p. 236

¹⁴ Ibid., p. 237

¹⁵ WILLARD, H. H. Op cit., p. 185

de grupos que producen el color (cromóforos, auxocromos), el color también cambia. Puede notarse que la interconversión de formas isoméricas es un proceso reversible en indicadores, conocido como tautomerismo, y los correspondientes isómeros como tautómeros”.

1.1.3 Teoría iónica-cromófora de indicadores. Pueden parecer diferentes los procesos que proponen la teoría iónica y cromófora de indicadores y a simple vista ser incompatibles. Sin embargo, por separado no son exclusivas y por el contrario resultan más efectivas cuando se complementan la una con la otra. De esta manera puede establecerse que los cambios de color en los indicadores están asociados con los cambios en sus estructuras. Así, surge la pregunta de ¿porqué suceden cambios en la estructura de los indicadores cuando un ácido o un álcali se añade a la solución?. Una respuesta a esta pregunta debe buscarse en la teoría iónica de indicadores, ya que en total acuerdo con esta teoría, una (o algunas veces ambas) de las formas tautoméricas del indicador es un ácido o base débil o una sustancia anfótera.

Figura 7. Equilibrio de los tautómeros del azul de bromotimol. 7A tautómero neutro, 7B tautómero ácido y 7C tautómero básico.

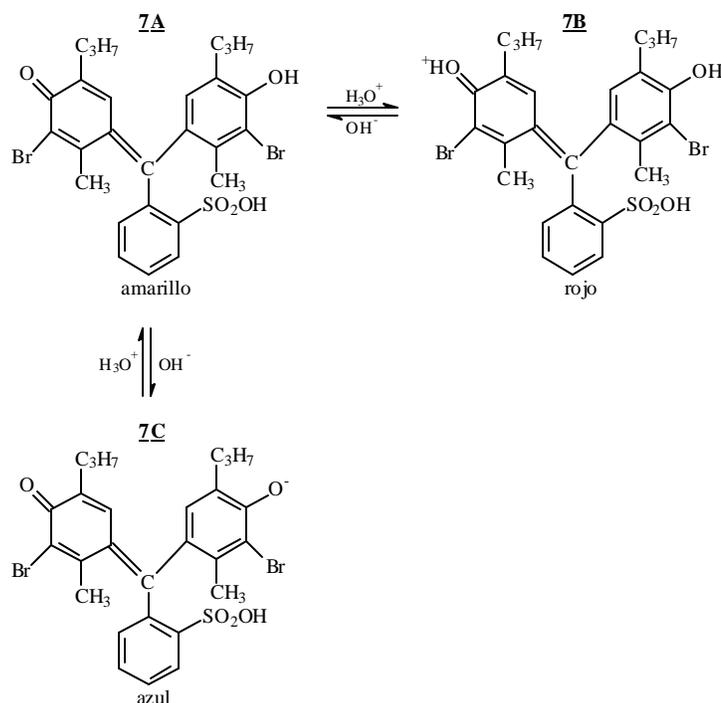
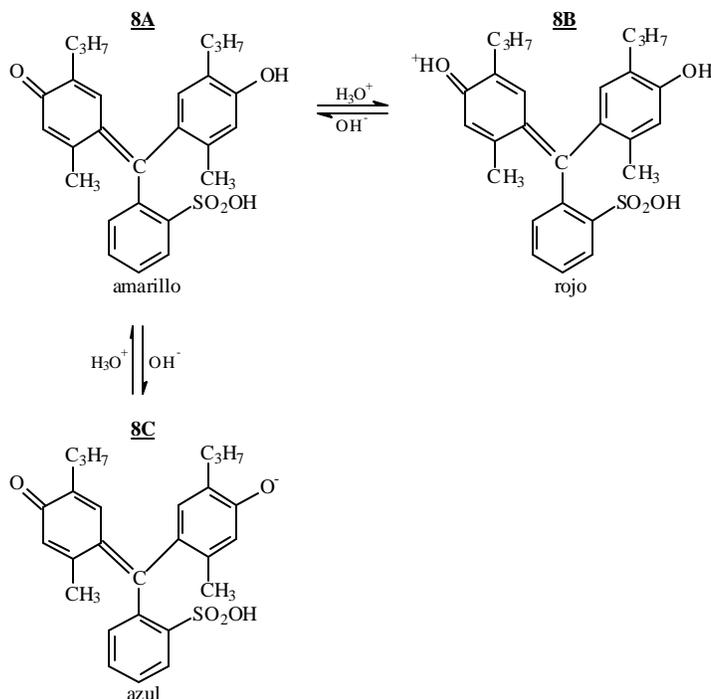


Figura 8. Equilibrio de los tautómeros del azul de timol. 8A tautómero neutro, 8B tautómero ácido y 8C tautómero básico.



En el caso de los indicadores azul de timol y azul de bromotimol la existencia de equilibrios permiten entender fácilmente la conexión entre la reacción de la solución y el color del indicador dado. Por ejemplo el azul de timol, se presenta en solución en forma de cationes (**7B**), los cuales se encuentran en el equilibrio con una pequeña cantidad de moléculas sin disociar del tautómero (**7A**), y los últimos están en equilibrio el tautómero (**7C**). Si se añade cualquier álcali a la solución, el equilibrio se desplaza hacia la forma **7C**. En otras palabras, muchos de los cationes del indicador se combinan con los iones OH⁻ del álcali dando lugar a la formación de moléculas del tautómero (**7A**). Esta conversión va acompañada de un cambio de color, tornando la solución amarilla. El incremento en la concentración del álcali provoca un desplazamiento en el equilibrio, dando como resultado la formación del tautómero **7C**.

Por lo tanto, es claro que la ciencia al necesitar de las dos teorías que explican el comportamiento de los indicadores, combinó los postulados de cada una, dando lugar a una sola teoría, conocida como la teoría iónica-cromófora de indicadores.

De esta manera se sostendría que mientras se establece el equilibrio de disociación de un indicador, casi instantáneamente, se lleva a cabo un cambio tautomérico. Por consiguiente, los cambios de color de un indicador no ocurren siempre rápidamente. Esta es una de las muchas pruebas convincentes de la

existencia de cambios tautoméricos en los cambios de color de los indicadores, y es totalmente inexplicable a la luz de la teoría iónica de indicadores. Obviamente solo los indicadores que cambian de color rápidamente pueden usarse en los análisis volumétricos.

Sin embargo, Alexellev, afirma que “debe señalarse que el problema acerca de la relación entre el color y la estructura de los compuestos orgánicos no ha sido finalmente resuelto. Otras teorías, como la teoría iónica de coordinación y la teoría quinofenolato, también se han desarrollado”¹⁶

1.2 FORMACIÓN DE LA RED VÍTREA

Pierre, afirma que “El proceso sol gel ha tomado gran importancia en los campo de los vidrios y las cerámicas, los primeros geles de silicio fueron fabricados en 1845 por M. Belmen en la manufactura de cerámicas en Francia. Sin embargo las técnicas de este proceso han tenido un importante desarrollo durante las dos últimas décadas”¹⁷

LEV, dice que “Este proceso involucra la formación de una red inorgánica a través de una suspensión coloidal (sol) y gelación del sol que da lugar a una red continua en fase líquida (gel)-¹⁸. Los precursores que sintetizan esta suspensión coloidal constan de un metal o metaloide rodeado de varios ligádoos reactivos, como lo son los alcóxidos metálicos que reaccionan efectivamente con el agua. Los alcóxidos metálicos más usados son los alcóxidos de silicio, como el tetrametóxido de silicio (TMOS), metiltrietóxido de silicio (ME₃S) y el tetraetóxido de silicio (TEOS).

Así mismo Pierre, afirma que “El proceso de sol gel involucra la hidrólisis y condensación de precursores inorgánicos o metal-orgánicos y comúnmente metal alcóxidos M(OR)_z, donde R representa un grupo orgánico (típicamente alquilo) y M representa un metal”¹⁹, que correspondería al silicio si se emplean alcóxidos de silicio. En el proceso de sol gel se llevan a cabo dos reacciones distintas, la hidrólisis de los grupos alcohol y la condensación de los grupos hidroxilo resultantes. Las velocidades relativas de estas dos reacciones están determinadas por la concentración de los reactivos y la presencia de una catálisis ácida o básica.

¹⁶ Ibid., p. 239

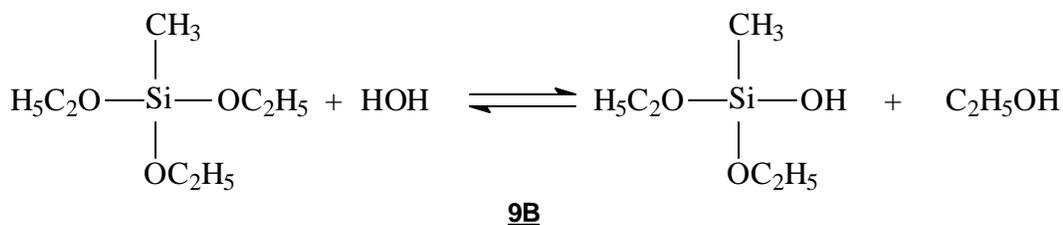
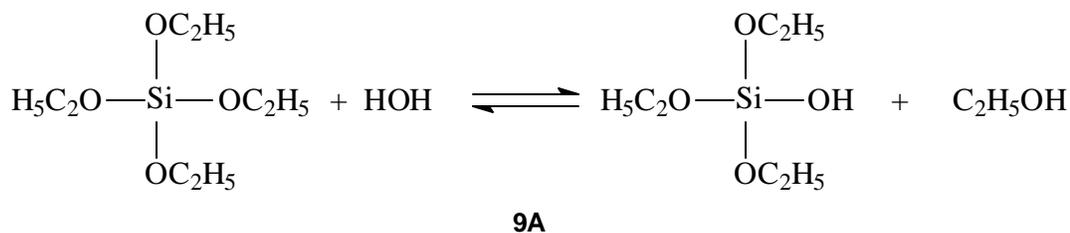
¹⁷ PIERRE, A. C. Introduction to Sol Gel Processing. Kluwer Academic Publishers. Boston. Dor drecht. Londón : 1998. p.2

¹⁸ LEV, O. et al. Analytical Chemistry. In : Journal of material science. 1995, Vol. 1. No. 67., p. 22A -30A.

¹⁹ PIERRE, A. C. Op cit., p. 11

LEV, . et al. manifiesta que “Normalmente los alcóxidos se disuelven en un alcohol y se hidrolizan por la adición agua en condiciones ácidas, neutras o básicas, donde se reemplazan los grupos alcóxido (OR) con grupos hidroxilo (OH), como lo muestra la **Figura 12**”²⁰:

Figura 9. Etapa de hidrólisis del proceso sol-gel para el 9A tetraetóxido y 9B metiltetraetóxido de silicio.

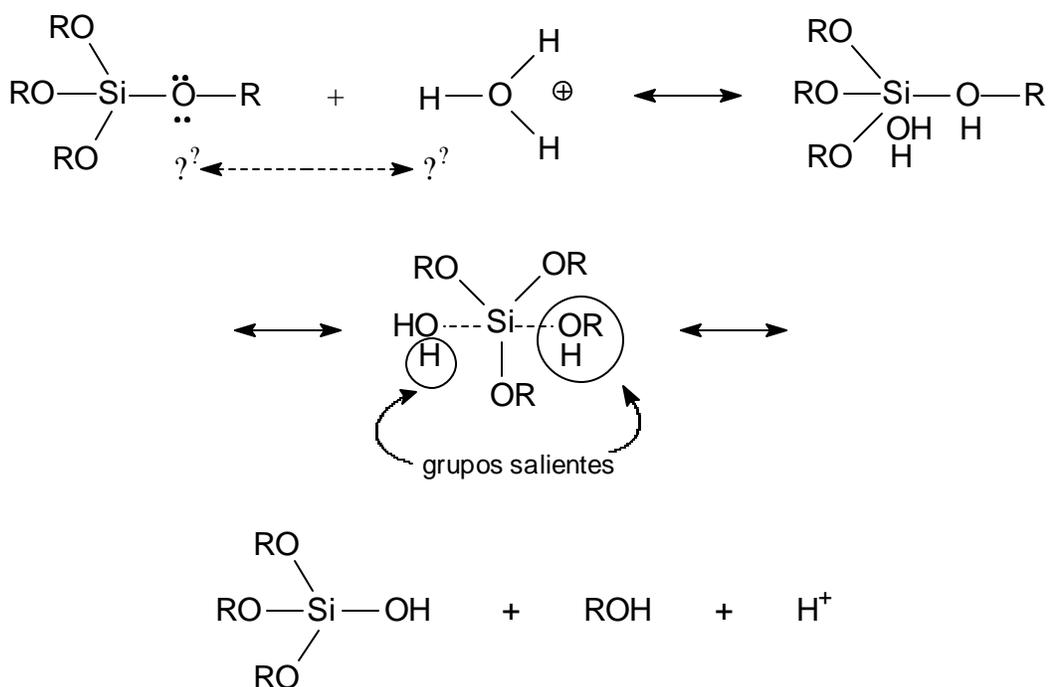


Pierre afirma que:

El grupo resultante de la hidrólisis de los alcóxidos de silicio es el Si-OH denominado silanol, en el cual un ligando hidroxilo se enlaza a un átomo de Si. La química del tetraetóxido de silicio con fórmula $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ varía en función del pH, en realidad, cuando el pH de la solución acuosa es ~ 2.5 los átomos de silicio no se cargan eléctricamente. Sin embargo, cuando la solución es completamente ácida con un $\text{pH} < 2.5$, las partículas de silicio se cargan negativamente, y la concentración relativamente alta de protones cataliza la reacción de hidrólisis. De esta manera el mecanismo de esta reacción corresponde a una sustitución electrofílica, en donde el ión hidronio $[\text{H}_3\text{O}]^+$ ataca el oxígeno de un grupo alquilo.

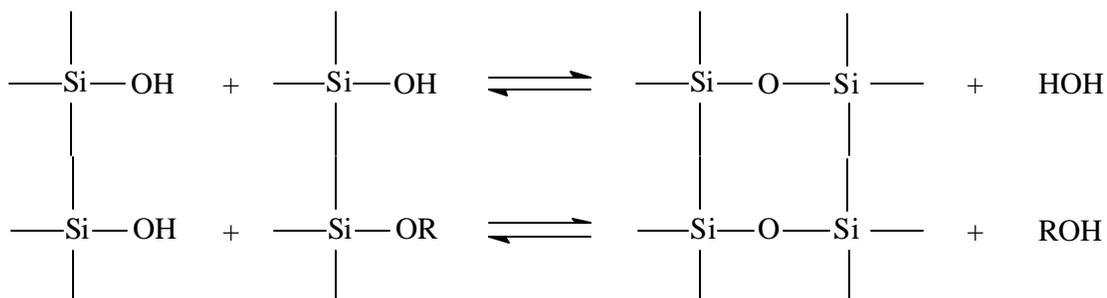
²⁰ LEV, O. et al. Op cit., p. 22A – 30A.

Figura 10. Mecanismo de reacción de la hidrólisis del proceso sol gel.



Las especies hidrolizadas posteriormente se condensan como lo muestra el **Figura 11**, dando lugar a la formación de una red de polímeros. Esta reacción de condensación que involucra los grupos silanol (Si-OH), produce enlaces siloxano (Si-O-Si) y otros productos como son agua y alcohol²¹.

Figura 11. Etapa de condensación del proceso sol gel.

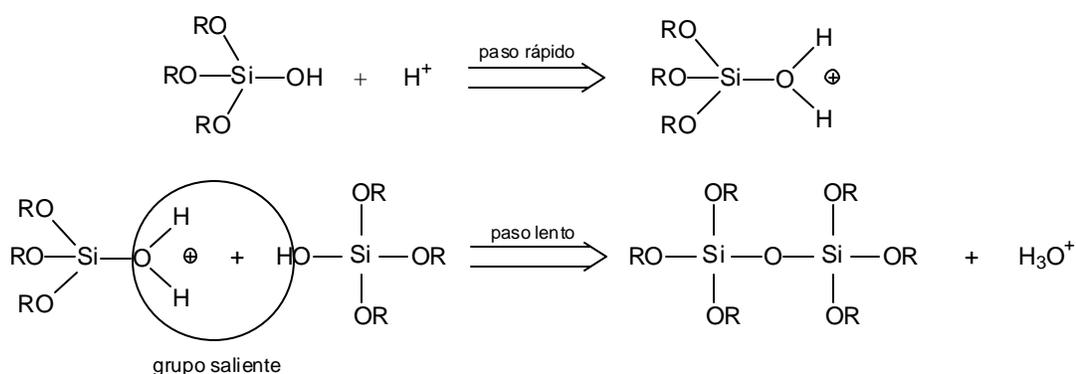


²¹ PIERRE, A. C. Op cit., p. 26

En estas condiciones, los alcóxidos de silicio se condensan a través de dos pasos con un mecanismo de tipo SN₂. El primer paso consiste en la protonación de un grupo silanol, lo cual incrementa el carácter electrofílico de los átomos que rodean el silicio.

Igualmente, Pierre dice que ‘Como consecuencia, el grupo silanol protonado se combina con otro grupo silanol, liberando un ión hidronio [H₃O]⁺. Los dos átomos de silicio del polímero que resulta se unen después a través de un puente oxo, denominado siloxano’²²

Figura 12. Mecanismo de reacción de la condensación del proceso sol gel.



De esta manera el sol formado puede ser aplicado a un sustrato por métodos de agitación, inmersión o spray²³.

Pierre, afirma que ‘Como el número de enlaces siloxano (Si-O-Si) se incrementa, las moléculas individuales se extienden a través del sol y así entretejidas dentro de la red, forman un gel’²⁴.

Morrison²⁵ y Wade²⁶, manifiestan que Este tipo de reacciones pueden continuar en procesos de polimerización, formándose polímeros de cientos y miles de unidades monómeras, lineales y ramificados, esta etapa del proceso se conoce como

²² Ibid., p. 61,62

²³ JOSHUA D.Y ., DAMRON, N., TANG, G., ZHENG, H., CHU, C.J., OSBORNE, J. Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates. Progress in Organic Coatings No. 41 (2001) p. 226 –232.

²⁴ PIERRE, A. C. Op cit., p. 62 - 64

²⁵ MORRISON, T., BOYD, R. N. Química Orgánica. Ed Addison Wesley Iberoamericana. Massachusetts. 1987. p. 839

²⁶ WADE, L. G. Química Orgánica. Ed Limusa. México : 1993. p. 836

gelificación, es decir donde se produce gel, que se define como una red tridimensional con microestructura de escala coloidal, formada por la interconexión de una estructura sólida continua junto con una fase líquida continua.

Posterior a la etapa de gelificación ocurre el secado, donde el líquido que se encuentra en la estructura de los poros del gel es eliminado²⁷, llegando finalmente a la estabilización y densificación del gel, donde según Pierre²⁸ y Hensch²⁹, la transformación del alcósol (dispersión coloidal en alcohol; en el caso de los alcóxidos) en gel se lleva a cabo por un proceso de estabilización o gelificación que se inicia en el proceso de condensación con un fuerte aumento de la viscosidad y que finalmente conduce a una coagulación con la formación de un material rígido altamente poroso, dando lugar después a un retículo tridimensional. La transformación final de un material cerámico se logra sometiendo el gel ya densificado a un calentamiento hasta temperaturas por lo general superiores a 800 °C. A lo largo de este tratamiento térmico se va a ir eliminando el agua que contiene el gel en elevada proporción y se va a ir produciendo una progresiva densificación del mismo.

Fernández³⁰, afirma que la mayor parte del agua libre retenida entre sus poros desprende a temperaturas inferiores o iguales a 110 °C; la que se halla adsorbida superficialmente requiere un calentamiento por encima de los 150 °C, y finalmente el agua reticular fijada a la estructura en forma de grupos OH no se llega a perder totalmente ni a temperaturas muy elevadas. Además de esta deshidratación escalonada se va a producir en esta etapa la eliminación de otros componentes mas o menos volátiles resultantes de la descomposición de algunos compuestos que se incorporan a la mezcla.

1.3 RECUBRIMIENTOS VÍTREOS Y PELÍCULAS DELGADAS

La técnica de sol gel goza de gran importancia desde el punto de vista científico debido a que de ella se derivan interesantes aplicaciones industriales, como son la obtención de productos cerámicos a partir de la transformación y densificación de soles y geles, entre los cuales se encuentran: recubrimientos, fibras, monolitos, materiales híbridos orgánicas – inorgánicos y catalizadores. Los recubrimientos o películas finas se depositan sobre sustratos metálicos, de vidrio, plásticos, cerámicos, entre otros; logrando mejorar o aumentar las propiedades mecánicas,

²⁷ FERNÁNDEZ, J. M. El Vidrio. Centro Superior de Investigaciones Científicas. Madrid : 1994, p. 2

²⁸ PIERRE, A. C. Op cit., p. 234 - 244

²⁹ HENCH, L. and WEST, J. The Sol Gel Process: En : Chemical Review. Vol. 78 .No. 98. Florida : 1990. 10 p.

³⁰ FERNÁNDEZ, J. M. Op cit., p. 4

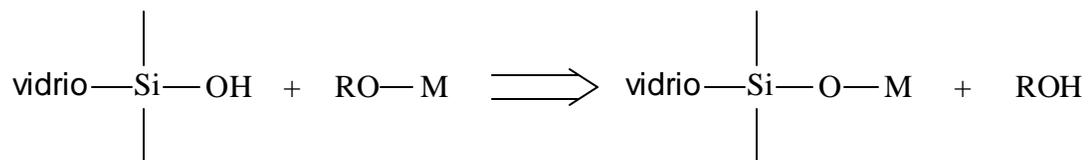
ópticas, protectoras (anticorrosivos y abrasivos) y eléctricas de los materiales, como también pueden emplearse por sus propiedades catalíticas y bioquímicas y en menor instancia para la decoración³¹

Una de las técnicas de aplicación de los recubrimientos vítreos más utilizadas es la “técnica de inmersión” (dip-coating), la cual consiste en sumergir una parte del sustrato en la solución que contiene los precursores, y después se extrae. El objeto o sustrato al que va a aplicarse el recubrimiento también puede ser inmovilizado y la solución que contiene los precursores puede moverse de arriba hacia abajo sucesivamente.

El sol o solución del cual parte el recubrimiento puede consistir de una solución de polímeros derivados de alcóxidos, una solución de sales metálicas con aniones volátiles y un solvente orgánico o un sol coloidal. Para un buen control del proceso, se recomienda escoger una solución precursora con las siguientes cualidades: alta solubilidad de los precursores, buena fluidez, buena adherencia al sustrato que va a ser recubierto, que la gelificación se lleve a cabo sin precipitación heterogénea.

La superficie que va a ser recubierta debe estar limpia y la velocidad de extracción del sustrato debe mantenerse constante. La operación de recubrimiento se realiza a una temperatura relativamente baja, < 500 °C, de esta manera se evita una modificación del sustrato. La adherencia del recubrimiento al sustrato se hace posible, gracias a la presencia de los radicales –OH de la superficie del sustrato. Por ejemplo sobre el vidrio, un óxido de sol gel MOx puede ser enlazado al sustrato por una reacción de este tipo:

Figura 13. Adherencia del recubrimiento vítreo a l sustrato.



Por consiguiente, los recubrimientos deben llevarse a cabo sin imperfección, se debe evitar la raspadura o deterioro del sustrato y los enlaces entre los precursores hidrolizados y el sustrato debe estabilizarse antes de que ocurra la gelificación.³²

³¹ PIERRE, A. C. Op cit., p. 349 - 350

³² Ibid., p. 352, 353

2. MATERIALES Y METODOLOGIA

La obtención de los sensores cromáticos de pH se realizó en dos etapas: la primera consistió en la preparación de los soles y la segunda en la deposición del sol sobre sustratos de vidrio sódico cálcico. En esta parte también se reporta la caracterización y evaluación óptica de los sensores.

2.1 PREPARACION DE LOS SOLES

Los soles se prepararon siguiendo la metodología reportada por Córdoba y colaboradores,⁵⁷ a través de la mezcla de los alcóxidos tetraetóxidos de silicio (TEOS) y metiltrietóxido de silicio (ME₃S) que aportan la matriz amorfa de óxido de silicio, y se hidrolizaron en medio alcohólico (etanol) a un pH 2 generado por la adición de HCl concentrado y agitación constante.

Cuando la hidrólisis se efectuó, se procedió a incorporar a las diferentes mezclas, los colorantes orgánicos ácido a-hidroxi-a,a-bis(5-hidroxicarbacril)-p-toluensulfónico (azul de timol), el dibromotimolsulfonaftaleina (azul de bromotimol) y una mezcla de los dos, como se indica en la **Tabla 1**. Esta composición fue la más adecuada, en la cual los sensores presentaron el mejor funcionamiento, sin que se produzca la lixiviación de las moléculas orgánicas y que permita detectar medios ácidos o básicos.

Tabla 1. Composición de los soles.

Dopante del recubrimiento	Relación molar TEOS/ME ₃ S: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH	% en peso del dopante
Azul de bromotimol	1:4:8	2,5
Azul de timol	1:4:8	1
Mezcla de indicadores	1:4:8	1:1

Después de la incorporación de los indicadores, los soles se sometieron a una agitación constante durante 30 minutos a temperatura ambiente, para asegurar la completa homogeneidad de las mezclas.

2.2 PREPARACIÓN DE LOS SENSORES

Una vez preparados los soles, el paso siguiente fue recubrir piezas de vidrio común (sustrato) con las diferentes mezclas (soles), mediante la técnica de inmersión a una velocidad de 10 cm/min, para lo cual los sustratos se sumergieron en los diferentes soles y se retiraron una vez se cubrió la mitad de su superficie (30 mm +/- 0.1), con lo que se obtuvo una capa fina adherida al vidrio por ambas caras (placa). Este proceso se realizó en el inmersor fabricado en el laboratorio de

materiales cerámicos de la Universidad de Nariño, que garantiza una película de 300nm de espesor.

Para asegurar una buena incorporación de los indicadores dentro de la matriz vítrea y densificación de la misma, los sensores dopados con un solo indicador se sometieron a secado por una semana en un rango de temperatura de 60-65 °C y el sensor dopado con la mezcla de indicadores por dos semanas en un rango de temperatura de 40-45 °C, en una mufla cerrada marca Terrígeno con control automático tipo Watlow, según la metodología reportada por Villegas y colaboradores³³

2.3 EVALUACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS VÍTREOS

La evaluación de los componentes de los recubrimientos vítreos se realizó por espectroscopia IR en un equipo Perkin Elmer Spectrum BX-FT-IR en un rango de 4000 a 450 cm^{-1} , para lo cual se pulverizaron previamente los recubrimientos vítreos en un molino mecánico de bolas.

Además se evaluó su microestructura y superficie a través de microscopía electrónica de barrido en un equipo JEOL JSM – 5910LV, obteniéndose los respectivos microgramas, estudio que se complementó con un microanálisis químico cualitativo con la ayuda del mismo equipo acoplado al detector de rayos X EDS, a una profundidad menor a 300 nm .

2.4 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ÓPTICO DE LOS SENSORES

Terminada la elaboración de los sensores se procedió a realizar un barrido entre 300 – 700 nm para determinar la longitud de onda donde se presenta la mayor absorbancia utilizando para esto un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 11, información que se reporta en las **Tablas 2, 3 y 4** donde se evidencia una variación mínima de la absorbancia y longitud de onda para muestras de 10, 30 y 60 sensores. Además estos ensayos se emplearon como pruebas piloto con el propósito de determinar si el proceso de elaboración del sensor afectaría el estudio óptico realizado posteriormente.

En la determinación del tamaño de muestra, se estableció como hipótesis nula la media resultante de los datos arrojados de absorbancia con 30 muestras en la prueba piloto, que presentan el valor de mayor coeficiente de varianza con respecto a los datos de longitud de onda. De igual forma, de estos datos se

³³ VILLEGAS, M.A., PASCUAL, L. Sol-gel silica coatings doped with a pH-sensitive chromophore. Thin solid films 351. 1999. p. 103 -108.

sustrajo la desviación estándar (esperada) respectiva para cada caso y se trabajo con un nivel de confianza del 80%. Los errores relativos fueron de 0.5% (azul de timol), 1.5% (azul de bromotimol) y 3% (mezcla de indicadores) de acuerdo a la desviación estándar en cada caso. Información con la cual se determinó el tamaño de muestra (3) utilizado en los ensayos posteriores con un nivel de confianza del 80%.

Tabla 2. Prueba piloto del sensor dopado con Azul de Timol.

Numero de Muestras	Absorbancia (u.a)	Desviación Estándar	Coficiente de variación	Longitud de onda (nm)	Desviación Estándar	Coficiente de variación
10	0.118 +/- 3.22E-4	7.38E-4	6.20E-1	443.9 +/- 2.187E-1	4.644E-1	1.045E-1
30	0.119 +/- 1.86E-4	7.76E-4	6.52E-1	444.4 +/- 1.124E-1	3.806E-1	8.565E-2
60	0.119 +/- 1.29E-4	7.69E-4	6.47E-1	444.5 +/- 7.818E-2	3.774E-1	8.492E-2

Tabla 3. Prueba piloto del sensor dopado con Azul de Bromotimol.

Numero de Muestras	Absorbancia (u.a)	Desviación Estándar	Coficiente de variación	Longitud de onda (nm)	Desviación Estándar	Coficiente de variación
10	0.564 +/- 2.11E-3	4.83E-3	8.57E-2	430.2 +/- 9.014E-2	2.066E-1	4.801E-2
30	0.578 +/- 5.07E-3	1.22E-2	2.12	431.5 +/- 3.228E-1	1.350	3.128E-1
60	0.578 +/- 5.21E-3	1.27E-2	2.19	431.5 +/- 2.246E-1	1.338	3.101E-1

Tabla 4. Prueba piloto del sensor dopado con Mezcla de indicadores.

Numero de Muestras	Absorbancia (u.a)	Desviación Estándar	Coficiente de variación	Longitud de onda (nm)	Desviación Estándar	Coficiente de variación
10	0.332 +/- 2.67E-3	6.11E-3	1.842	442.0 +/- 5.412E-1	1.240	2.806E-1
30	0.347 +/- 3.51E-3	1.46E-2	4.193	444.1 +/- 4.382E-1	1.818	4.094E-1
60	0.347 +/- 2.42E-3	1.44E-2	4.157	444.1 +/- 3.026E-1	1.803	4.059E-1

2.5 COMPORTAMIENTO OPTICO DE LOS SENSORES

El comportamiento óptico de los sensores se llevó a cabo por espectrometría de absorción UV VIS en un equipo Perkin Elmer Lambda 11 en un intervalo de longitud de onda entre 900 y 200nm.

La sensibilidad óptica de los sensores se evaluó sumergiéndolos en diferentes soluciones tamponadas de pH comprendidas entre 1 – 12 y soluciones de ácido clorhídrico entre 1 – 12M por 5 minutos, posteriormente se retiraron de las soluciones, se secaron con papel absorbente y se realizó su lectura en el espectrofotómetro.

La evaluación de reversibilidad, se realizó sumergiendo los sensores inicialmente en una solución tamponada de pH 8 (para los sensores dopados con azul de bromotimol y la mezcla de indicadores) y pH 9 (para el sensor dopado con azul de timol) durante 5 minutos, después en una solución de HCl 6M por igual tiempo; registrando en cada caso la absorbancia y longitud de onda correspondiente. La evolución reversible se presenta para 30 ciclos sucesivos.

Para estudiar la respuesta óptica, los sensores se sumergieron en una solución de HCl 1M por periodos de tiempo definidos desde 10 segundos hasta 20 minutos seguida de la lectura de absorbancia. Entre cada ensayo el sensor se introdujo previamente en una solución tamponada de pH 7 con el propósito de que el sensor vuelva su estado neutro. La misma prueba se realizó con HCl 12M.

La respuesta de los sensores a medios ácido y básico gaseosos se evaluó introduciendo los sensores en un desecador que contenía $\text{HCl}_{(g)}$ y $\text{NH}_4\text{OH}_{(g)}$ respectivamente. Una vez expuesto el sensor al medio se realizó la lectura de absorbancia en periodos de tiempo sucesivos para determinar el tiempo que tarda el indicador en retornar a su forma neutra bajo las condiciones atmosféricas bajo las cuales se elaboró. Para los sensores que fueron sometidos al ambiente ácido se realizaron lecturas de absorbancia cada 5 minutos y cada 5 segundos para los sensores que fueron expuestos a un ambiente básico.

2.6 ESTABILIDAD Y DURABILIDAD DE LOS SENSORES

La durabilidad química se evaluó introduciendo los sensores en soluciones de ácido clorhídrico 6M y ácido acético 6M respectivamente, durante 60 minutos por un periodo de 96 horas, registrándose la absorbancia para cada periodo de exposición.

La fotosensibilidad se llevó a cabo mediante la exposición continua de los sensores a una luz Ultravioleta durante 30 horas, empleando para ello una lámpara ultravioleta, realizándose lecturas de absorbancia cada hora.

La resistencia térmica se evaluó sometiendo los sensores a incrementos de temperatura constantes de 10 °C desde 60 °C hasta 200 °C, empleando una mufla cerrada marca Terrígeno con control automático tipo Watlow, realizándose las lecturas de absorbancia cada media hora, después de un periodo de enfriamiento de 2 minutos .

3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

En esta parte se presenta los estudios sobre la disposición del indicador en la matriz vítrea realizados mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia IR, además de la evaluación del comportamiento óptico y resistencia química, térmica y fotosensibilidad de los sensores.

3.1. EVALUACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS VÍTREOS.

Los indicadores que se emplearon en la obtención de los sensores fueron el ácido a-hidroxi-a,a-bis(5-hidroxicarbacril)-p-toluensulfónico (azul de timol), cuyos rangos de viraje para pH ácidos son pH 1.2 (rojo) a pH 2.8 (amarillo) y para pH básicos de pH 8.0 (amarillo) a pH 9.2 (azul) y el dibromotimolsulfonaftaleina (azul de bromotimol) cuyo rango de viraje es de pH 6.0 (amarillo) a pH 7.6 (azul), los cuales son colorantes representantes del grupo sulfonaftaleina utilizados comúnmente como indicadores de pH. Según la teoría iónica cromófora el cambio de color en los indicadores es consecuencia del equilibrio que presentan este tipo de moléculas. **(Figuras 7 y 8)**³⁴.

Estos colorantes se introdujeron en la red vítrea de las películas de sol gel, sistema que depositado sobre el sustrato de vidrio común, formó un fino recubrimiento de aproximadamente 300 nm de espesor de acuerdo a lo reportado por Córdoba³⁵ y colaboradores³⁶. Los sensores preparados presentaron una apariencia homogénea de color amarillo de diferente intensidad, siendo mayor para el recubrimiento dopado con el indicador azul de Bromotimol, una intensidad intermedia para la mezcla de los indicadores y una intensidad menor para el recubrimiento dopado con el indicador azul de timol.

En los sensores la matriz vítrea forma con el vidrio común que le sirve de sustrato, enlaces químicos estables vía grupos silanol (-Si-OH) presentes en la superficie del vidrio y en la película depositada³⁷.

³⁴ WILLARD, H. H., MERRITT, L.L., DEAN, J.A. p. 188 - 185

³⁵ CÓRDOBA, C., PAREDES, O., BENAVIDES, J. Síntesis de recubrimientos de sílice por sol gel dopados con metales nobles y determinación de sus constantes ópticas n, j y k. Informe final de investigación. Reporte al sistema de investigaciones .Universidad de Nariño. 2003. p. 21

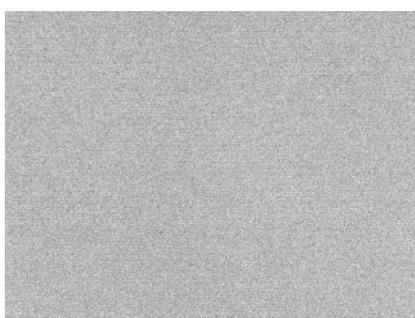
³⁶ Ibid., p. 26

³⁷ VILLEGAS, M. A., GARCIA,M.A, PAJE, S.E., LLOPIS, J. Incorporation and optical behaviour of 4 dimethylaminazobenzene in sol-gel silica thin coatings. Journal Of the European Ceramic Society 22 (2002) p. 1475 -1482

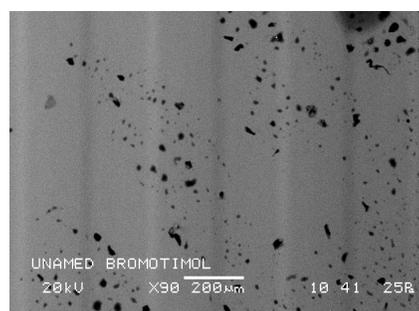
Esta naturaleza química similar asegura una buena adherencia y estabilidad de los sensores a un posible ataque de agentes fisicoquímicos externos.

De acuerdo a estudios anteriores³⁸ se conoce que las moléculas orgánicas permanecen atrapadas dentro de los microporos o sitios intersticiales de la red vítrea, lo cual permite que los indicadores permanezcan en contacto con las especies ácidas o básicas de un medio y reaccionen de la forma usual. Lo que se confirmó mediante microscopía electrónica de barrido, donde se evidencia que estas moléculas no se encuentran en forma homogénea en la película, observándose fases oscuras (indicadores) en los diferentes microgramas (**Figuras 14**), característica que también se observó en los xerogeles obtenidos a partir del sol principal que se empleó en la elaboración de los sensores (**Figura 2**).

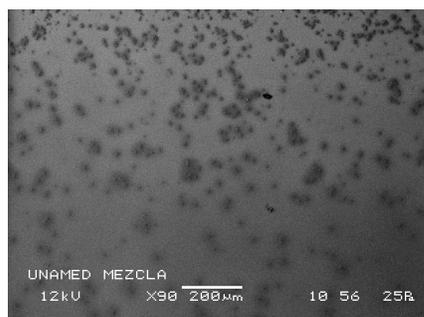
Figura 14. Microgramas de las películas dopadas con los indicadores, 1a substrato de vidrio, **1b** azul de Bromotimol, **1c** mezcla de los indicadores, **1d** azul de timol.



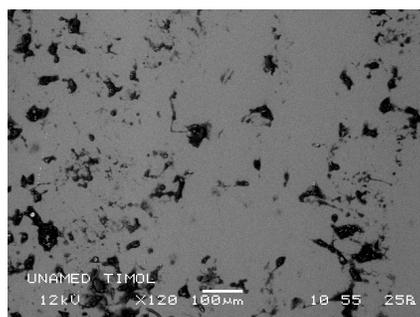
1a



1b



1c



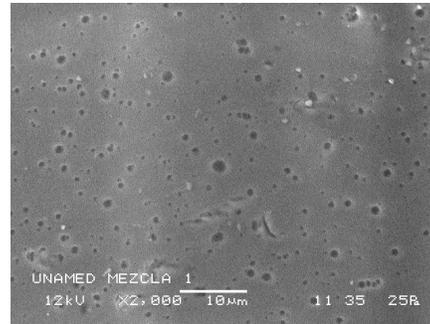
1d

³⁸ PIERRE, A. C. Op cit., p. 259

Figura15. Microgramas de los xerogeles dopados con los indicadores, 2a azul de Bromotimol, 2b mezcla de los indicadores, 2c azul de timol.



2a



2b



2c

Además se realizó un microanálisis químico cualitativo a los sensores con la ayuda del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5910LV acoplado al detector de rayos X EDS, a una profundidad menor a 300 nm, lo que permitió verificar su composición cualitativa, mostrando cada uno de los elementos que hacen parte de los recubrimientos vítreos dopados con los indicadores, presentados en las **Figuras 16, 17 y 18.**

Figura 16. Microanálisis químico de la película dopada con el indicador azul de timol.

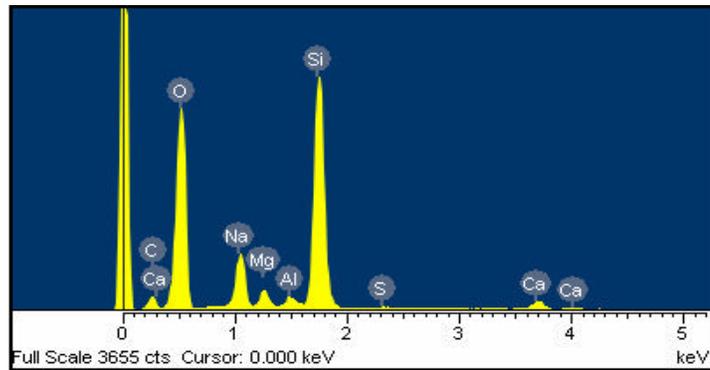


Figura 17. Microanálisis químico de la película dopada con el indicador azul de Bromotimol.

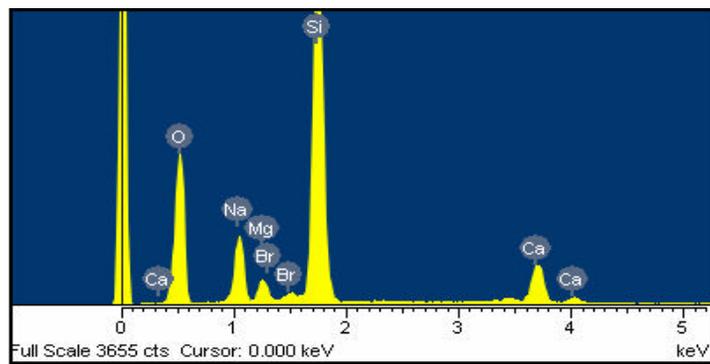
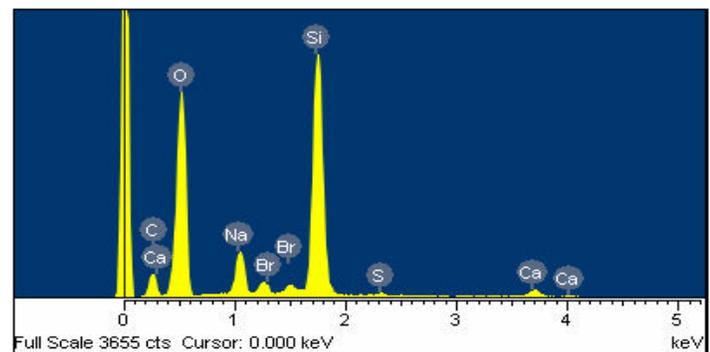


Figura 18. Microanálisis químico de la película dopada con la mezcla de indicadores.



En el microanálisis químico se puede ver claramente la proporción en la que se encuentran los elementos que hacen parte del recubrimiento vítreo, los picos más intensos pertenecen al silicio y al oxígeno y en menor intensidad al carbono y al

azufre, de igual forma los picos correspondientes a elementos tales como el calcio, sodio, magnesio y aluminio se atribuyen a posibles impurezas de los reactivos. Intensidades que se relacionan con la composición de los soles donde el mayor porcentaje corresponde a la mezcla de alcóxidos y en una cantidad menor al respectivo indicador. En particular se destacan en las **Figuras 19 y 20** las señales emitidas por el bromo presente en la estructura del azul de bromotimol ausentes en el otro indicador.

Otra técnica que aportó información sobre la composición estructural de los sensores es la técnica de espectroscopia IR en un rango de 4000 a 450 cm^{-1} , por medio de la cual se detectó la presencia de los grupos silanol (Si-OH) y siloxanos (Si-O-Si) presentes en la película, al igual que los otros grupos funcionales característicos de los indicadores ^{58,59,60,61}, comprobando nuevamente que las moléculas orgánicas se encuentran atrapadas en los microporos de la red vítrea, conservando sus propiedades ácido-base (**Figuras 21, 22 y 23**).

Figura 19. Espectros IR del recubrimiento dopado con el indicador azul de Bromotimol.

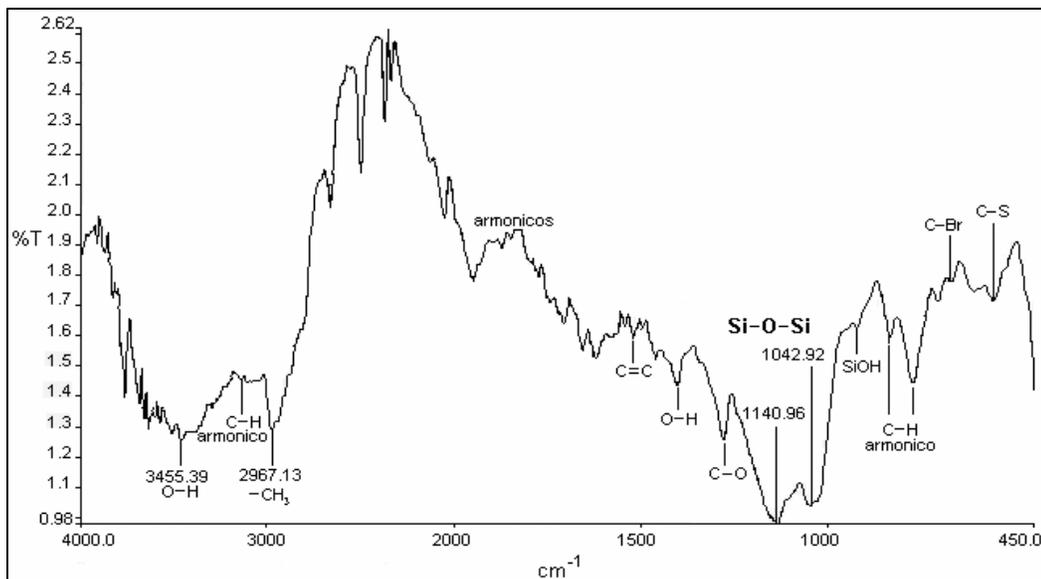


Figura 20. Espectros IR del recubrimiento dopado con el indicador azul de timol

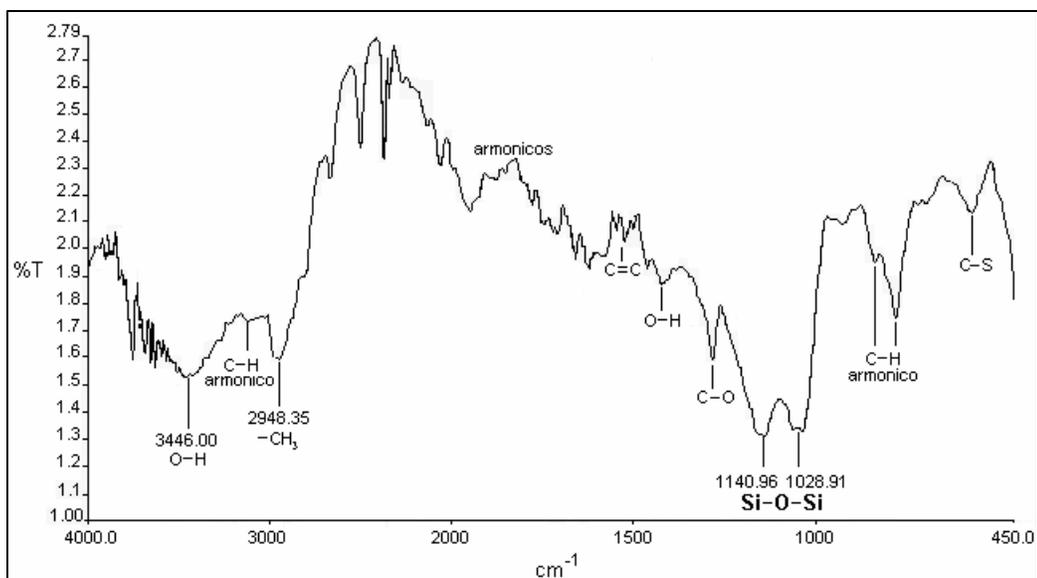
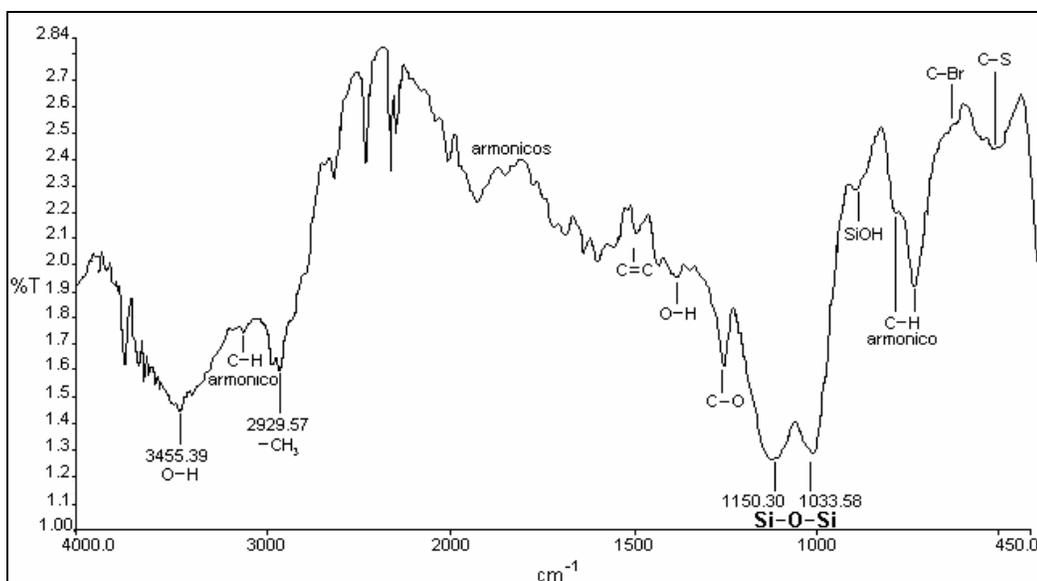


Figura 21. Espectros IR del recubrimiento dopado con la mezcla de indicadores



La estructura molecular de los indicadores difieren solo en la presencia de dos bromos en los anillos aromáticos del azul de Bromotimol, lo cual se evidencia en la banda de absorción característica de la tensión C-Br a aproximadamente 669 cm⁻¹ que se observa en el espectro de la **Figura 19**, de igual forma en el espectro

correspondiente al recubrimiento dopado con la mezcla de indicadores (**Figura 21**).

En los tres espectros IR es notable las bandas anchas propias de las vibraciones de tensión del O-H y del C-O en las regiones comprendidas entre los 3550-3200 cm^{-1} y 1260-1000 cm^{-1} respectivamente y las de deformación en el plano del O-H entre 1500-1300 cm^{-1} . De la misma manera los anillos aromáticos se manifiestan por las bandas características presentes en cuatro regiones, la primera es una banda débil del C-H a 3100-3000 cm^{-1} debida a la vibración de tensión, dos bandas correspondientes a la tensión C=C a 1600 y 1500-1400 cm^{-1} , un conjunto de bandas débiles en la región comprendida entre los 1667-2000 cm^{-1} de los armónicos o sobretonos y finalmente dos bandas muy fuertes propias de las deformaciones del C-H aromático fuera del plano a 900-675 cm^{-1} .

La vibración de tensión del C-S se evidencia cerca de los 590 cm^{-1} y las vibraciones de tensión C-H de los metilos y metilenos en las regiones cercanas a los 2962-2872 cm^{-1} y 2926-2853 cm^{-1} respectivamente.

La presencia de los grupos silanol y siloxano propios de la matriz vítrea se evidencian a través de una banda débil entre 960-945 cm^{-1} y dos bandas intensas entre 1087-1140 cm^{-1} y 1000-1150 cm^{-1} respectivamente. La primera banda asociada a los grupos silanol residuales (Si-OH) que están presentes en el gel, se debe particularmente a las vibraciones producidas por Si-O. Por otro lado, las dos bandas intensas asignadas a los grupos siloxano se atribuyen a las vibraciones simétricas que experimentan los enlaces Si-O-Si.

3.2. ESTUDIO ÓPTICO DEL SENSOR EN MEDIOS LÍQUIDOS.

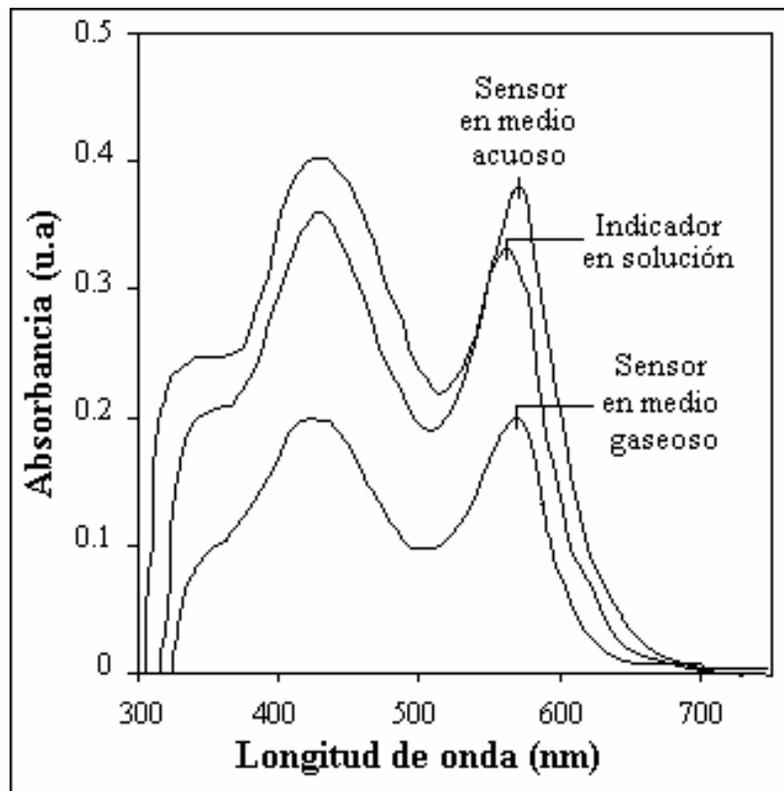
Ya se había mencionado antes que la característica más sobresaliente de los indicadores ácido-base es el cambio de color que exhiben cuando están en contacto con una solución ácida o básica, dicha característica les permite absorber la luz UV a una longitud de onda determinada, de esta manera estos compuestos incorporados en la matriz vítrea exhibieron las mismas propiedades, así, fue posible realizar la evaluación óptica de los sensores a través de un espectrofotómetro UV. Para lo cual se compararon los espectros (300- 700 nm) característicos del indicador en medio acuoso e incorporados en la matriz para condiciones neutras, ácidas y básicas respectivamente.

La **Figura 22** muestra que las bandas de absorción propias del azul de bromotimol en solución acuosa e incorporado en la matriz vítrea son esencialmente las mismas tanto en medios ácido (560 nm), básico (625 nm) y neutro (430 nm) como se reporta en las **Tablas 3, 5 y 6**, evidenciándose la independencia de los indicadores dentro de la matriz sin afectar su funcionalidad. En los espectros correspondientes a los medios básico y ácido de los indicadores contenidos en la matriz vítrea aparece otra banda que se encuentra alrededor de 430 nm,

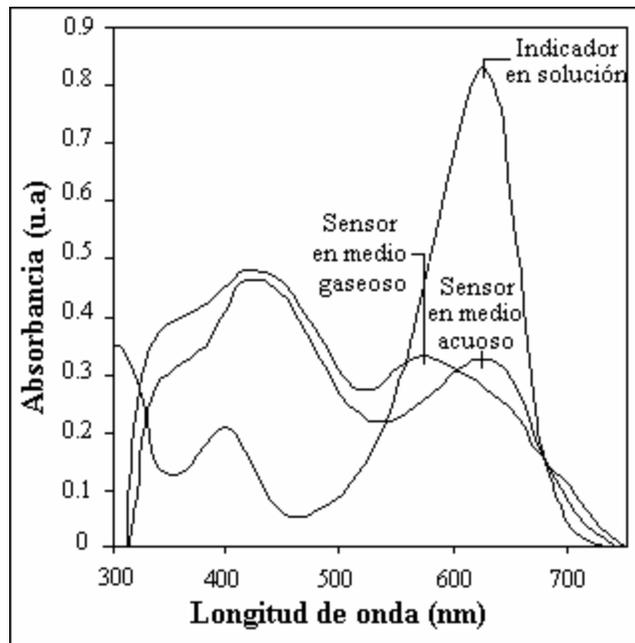
correspondiente a la forma neutra residual de los indicadores, como consecuencia de que en el recubrimiento no todas las moléculas están accesibles a los medios acuosos, presentándose algunas que pueden estar atrapadas en los poros o en las zonas superficiales de la red vítrea del gel, las cuales no tienen contacto con las soluciones ácidas o básicas, siendo el espectro la suma de las contribuciones de las diferentes formas tautómeras del indicador. Este comportamiento es similar al observado para los indicadores en solución.

En condiciones ácidas (espectro 9a) se observa que la banda de absorción correspondiente a la forma neutra (430 nm) del indicador presenta una mayor intensidad que la banda correspondiente a la forma ácida (630 nm), debido a que esta última es menos estable y tiende a transformarse en el tautómero neutro, de ahí que su rango de pH tenga un viraje entre 6.0 (color amarillo) y 7.6 (color azul).

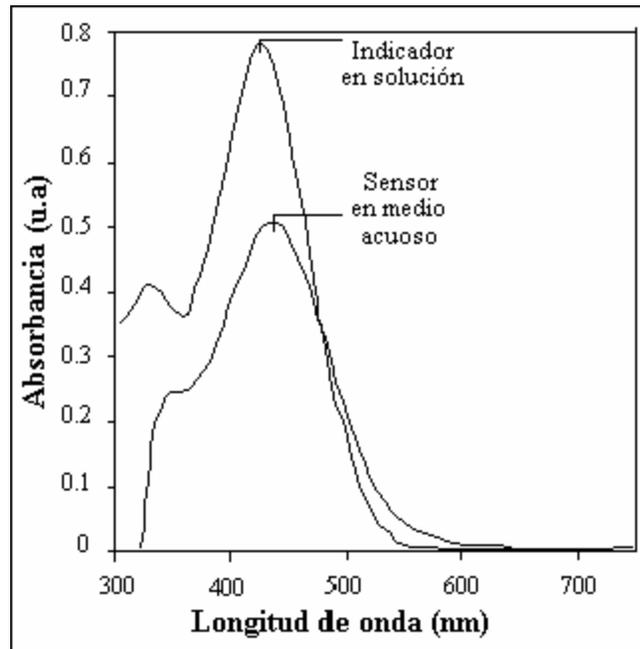
Figura 22. Espectros de absorción del azul de bromotimol en solución y dopado en la matriz vítrea, 9a solución ácida, 9b solución básica y 9c solución neutra.



9a solución ácida



9b solución básica

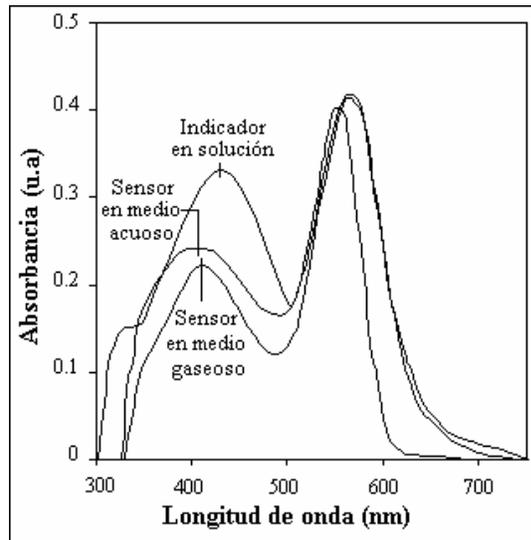


9c solución neutra

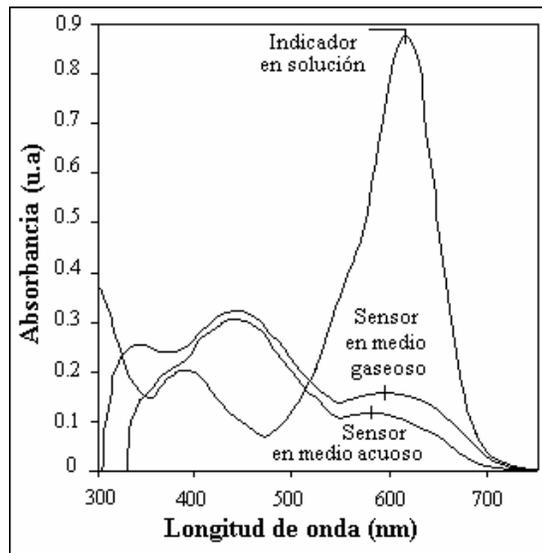
Un comportamiento similar al descrito anteriormente sobre la presencia de una forma tautómera más estable del indicador en determinadas condiciones, se presentó para el sensor dopado con la mezcla de indicadores como lo muestran

las **Figura 23**, donde se observa las principales bandas de absorción a 550 nm, 615 nm y 440 nm en medios ácidos, básicos y neutros respectivamente.

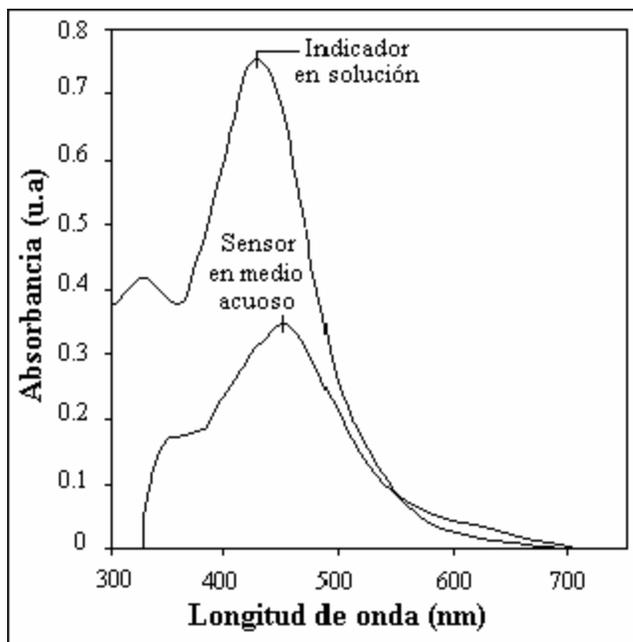
Figura 23. Espectros de absorción de la mezcla de indicadores en solución y dopado en la matriz vítrea, 10a solución ácida, **10b** solución básica y **10c** solución neutra.



10a solución ácida



10b solución básica

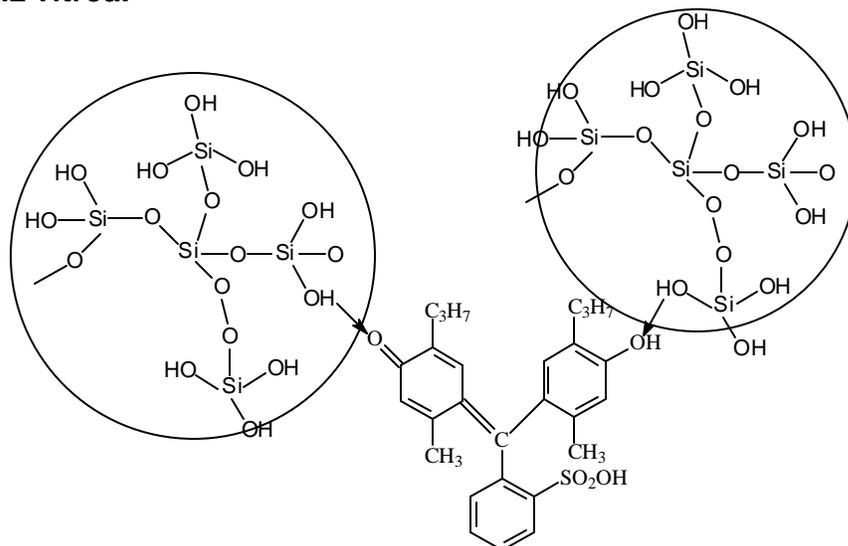


10c solución neutra

La **Figura 24** muestra los espectros de absorción del azul de timol tanto en solución como dentro del recubrimiento vítreo en un medio ácido, básico y neutro donde se observa las principales bandas de absorción a 550 nm, 605 nm y 440 nm respectivamente.

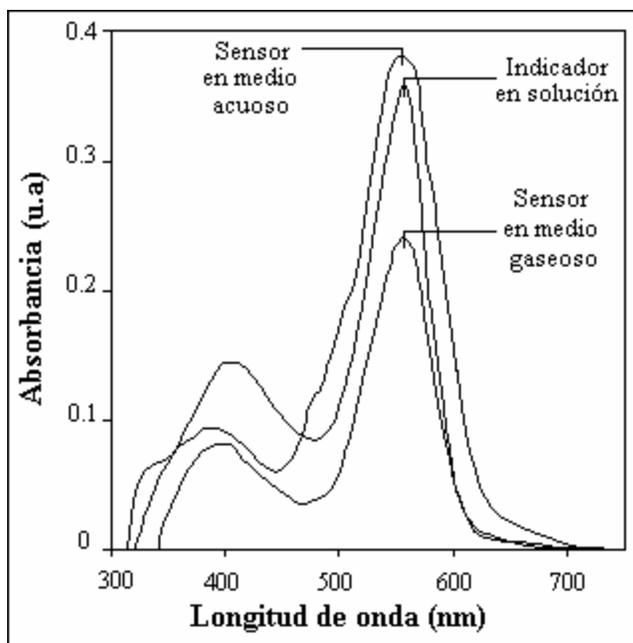
Un comportamiento diferente se presentó para este sensor en un medio gaseoso básico, donde el indicador no cambió su forma neutra, manteniendo sus condiciones iniciales, lo que indica que el sensor dopado con este indicador no es adecuado en este medio, a pesar de que presenta un rango de viraje básico entre un pH 8.0 y pH 9.2. Este comportamiento puede explicarse, teniendo en cuenta que en la etapa de secado probongado, la polimerización acelerada de los grupos siloxano produce una red tridimensional que encierra las moléculas del indicador (**Figura 19**), así cuando el sensor se expone en una atmósfera básica gaseosa, las moléculas de amoníaco pueden reaccionar con los grupos silanol y el agua superficial de la matriz vítrea, pero no alcanzan a hacerlo con las moléculas del indicador, este efecto se ve incrementado considerándose la concentración tan baja del indicador dopado en la matriz, como consecuencia de su baja solubilidad en el sol. Sin embargo, en un medio acuoso el contacto de las moléculas orgánicas y los reactivos alcalinos es mayor, por lo tanto el sensor sí es sensible en el medio, aunque presenta una baja intensidad de absorción.

Figura 25. Representación esquemática del indicador azul de timol atrapado en la matriz vítrea.

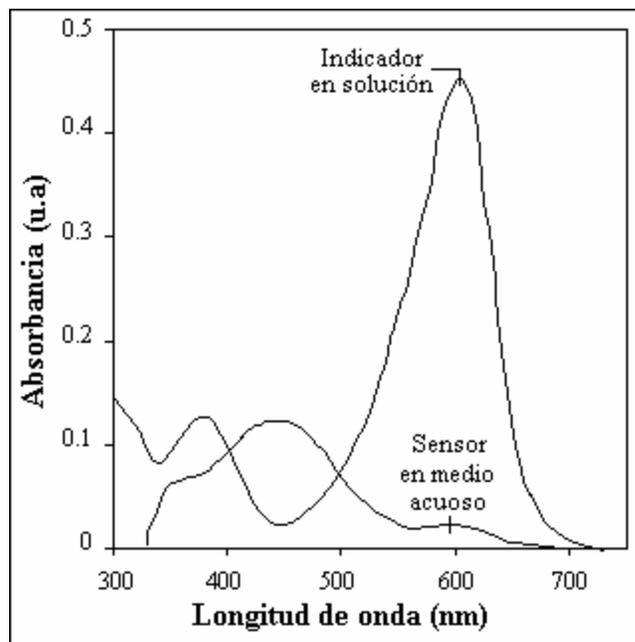


Fuente : Pierre, A C. 1998

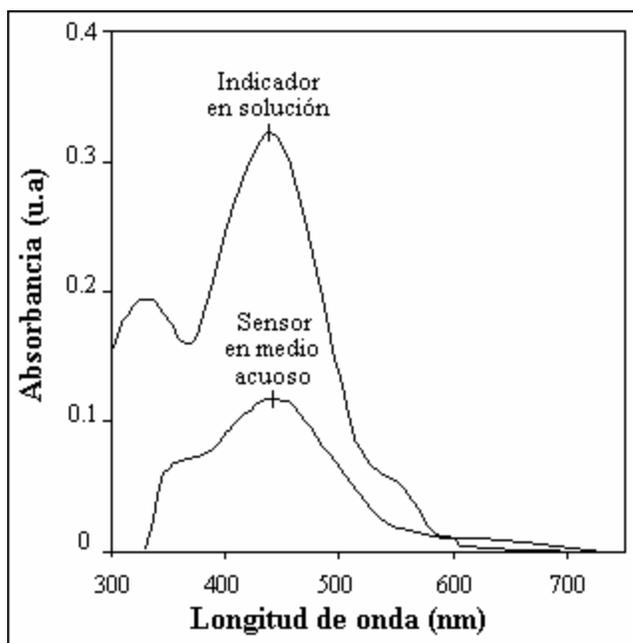
Figura 26 . Espectros de absorción del azul de timol en solución y dopado en la matriz vítrea, 11a solución ácida, 11b solución básica y 11c solución neutra



11a solución ácida



11b solución básica



11c solución neutra

Para la evaluación óptica de los sensores fue necesario determinar si la concentración de los medio ácidos o básicos, afectaban las longitudes de onda de máxima absorbancia, para lo cual los sensores se sometieron a estos medios en diferentes concentraciones, en un periodo de tiempo de 10 minutos (determinado

a través de la prueba de respuesta óptica) y se realizó la respectiva lectura. Los datos se reportan en las **Tablas 5 y 6**, donde se muestra que la longitud de onda de máxima absorbancia no presenta una variación significativa y por lo tanto fue el parámetro de medición de las pruebas siguientes.

Tabla 5. Longitudes de onda correspondientes a los sensores expuestos en medios (acuoso y gaseoso) ácido y básico.

INDICADOR	Sensor en medio gaseoso		Sensor en medio acuoso	
	Ácido	Básico	Ácido	Básico
Azul de timol	559.2+/- 3.997E -1	-----	553.9+/- 2.842E -1	605.1+/- 4.094E-2
Azul de bromotimol	560.1+/- 2.587E -1	619.8+/- 8.874E -1	564.6 +/- 2.023E -1	625.0+/- 4.230E -1
Mezcla de indicadores	562.5+/- 2.153E -1	609.9+/- 3.659E -2	562.0 +/- 2.787E -1	607.4+/- 9.610E -2

Tabla 6. Longitudes de onda correspondientes a los indicadores en solución.

INDICADOR	SOLUCION		
	Neutra	Ácida	Básica
Azul de timol	436.4+/- 3.625E -2	552.3+/- 3.625E -2	605.1+/- 5.538E -2
Azul de bromotimol	424.4+/- 2.960E -2	561.1+/- 3.625E -2	626.4+/- 3.625E -2
Mezcla de indicadores	428.4+/- 2.960E -2	551.9+/- 3.625E -2	612.0+/- 3.625E -2

3.3 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL SENSOR EN MEDIOS LÍQUIDOS.

3.3.1 Estudio del comportamiento del sensor en medios líquidos a diferente pH. Cuando los sensores se encuentran sometidos en medios acuosos a diferente pH es notable el cambio de color debido a las especies tautómeras de los indicadores que toman lugar, esta característica nos permitió evaluar la evolución óptica de los sensores a diferentes valores de pH (**Figuras 27, 28, 29 y 30 – Tablas 7, 8 y 9**), así, se logró asignar las siguientes componentes espectrales: las bandas características para los pH ácidos (color rosado) aparecen entre 500-560 nm, mientras que las de pH básicos (color azul) lo hacen entre 605-750 nm y las de un pH neutro (color amarillo) entre 435-480 nm.

Figura 27. Evolución óptica del sensor dopado con azul de timol a diferentes valores de pH.

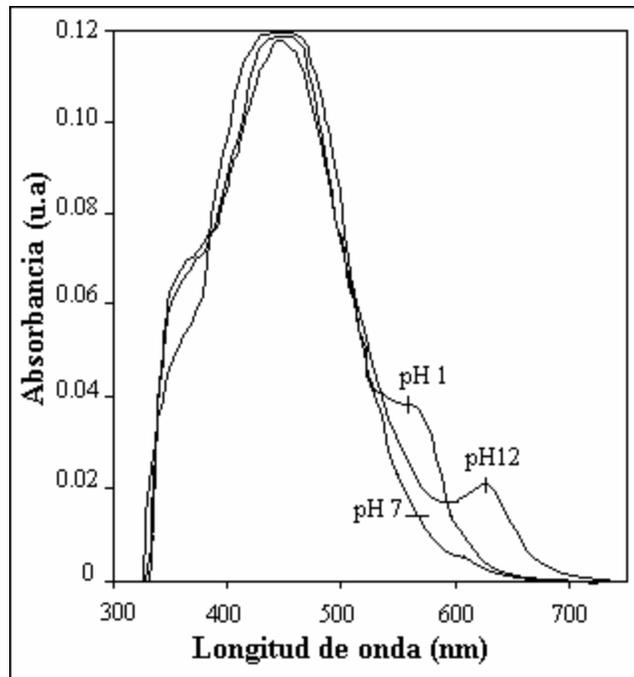


Tabla 7. Evolución óptica del sensor dopado con azul de timol a diferentes valores de pH.

pH	Absorbancia a 553.9nm (u.a)	Absorbancia a 444.4nm (u.a)	Absorbancia a 605.2nm (u.a)
Lectura inicial	-----	0.119	-----
1	0.040+/-6.3E-4	0.114+/-6.3E-4	-----
2	0.036+/-6.3E-4	0.115+/-6.3E-4	-----
3	0.032+/-6.3E-4	0.116+/-6.3E-4	-----
4	0.030+/-6.3E-4	0.117+/-6.3E-4	-----
5	0.024+/-6.3E-4	0.118+/-6.3E-4	-----
6	0.018+/-6.3E-4	0.119+/-6.3E-4	-----
7	-----	0.120+/-6.3E-4	-----
8	-----	0.119+/-6.3E-4	0.002+/-6.3E-4
9	-----	0.117+/-1.3E-3	0.011+/-6.3E-4
10	-----	0.115+/-6.3E-4	0.013+/-6.3E-4
11	-----	0.115+/-6.3E-4	0.016+/-1.1E-3
12	-----	0.114+/-6.3E-4	0.019+/-1.1E-3

Figura 28. Evolución óptica del sensor dopado con azul de bromotimol a diferentes valores de pH.

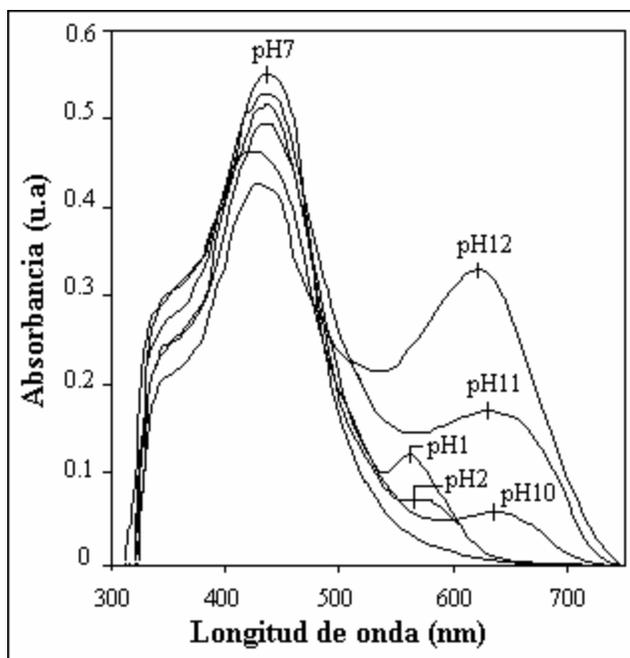


Tabla 8. Evolución óptica del sensor dopado con azul de bromotimol a diferentes valores de pH.

pH	Absorbancia a 562.0nm (u.a)	Absorbancia a 431.5 nm (u.a)	Absorbancia a 625nm (u.a)
Lectura inicial	-----	0.578	-----
1	0.121+/-6.3E-4	0.431+/-1.1E-3	-----
2	0.083+/-6.3E-4	0.494+/-6.3E-4	-----
3	0.071+/-6.3E-4	0.572+/-1.1E-3	-----
4	0.044+/-6.3E-4	0.574+/-1.1E-3	-----
5	0.041+/-6.3E-4	0.575+/-6.3E-4	-----
6	0.032+/-1.1E-3	0.576+/-6.3E-4	-----
7	-----	0.579+/-1.3E-3	-----
8	-----	0.578+/-1.1E-3	-----
9	-----	0.527+/-1.1E-3	0.030+/-1.1E-1
10	-----	0.522+/-1.2E-3	0.056+/-6.3E-4
11	-----	0.502+/-1.3E-3	0.175+/-1.3E-3
12	-----	0.471+/-1.3E-3	0.335+/-2.0E-3

Figura 29. Evolución óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores a diferentes valores de pH.

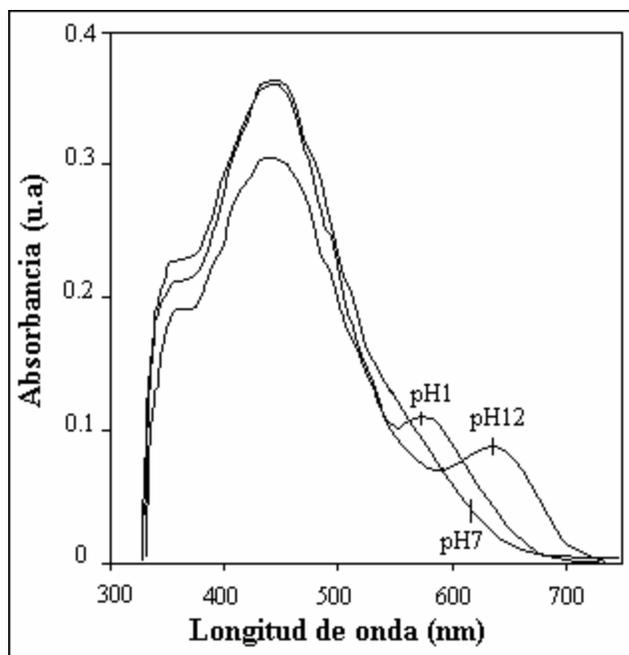


Tabla 9. Evolución óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores a diferentes valores de pH.

pH	Absorbancia a 562.0nm (u.a)	Absorbancia a 444.1nm (u.a)	Absorbancia a 607.4nm (u.a)
Lectura inicial	-----	0.347	-----
1	0.122+/-6.3E-4	0.334+/-6.3E-4	-----
2	0.104+/-6.3E-4	0.335+/-6.3E-4	-----
3	0.099+/-6.3E-4	0.343+/-6.3E-4	-----
4	0.094+/-6.3E-4	0.348+/-6.3E-4	-----
5	0.091+/-6.3E-4	0.348+/-6.3E-4	-----
6	0.070+/-6.3E-4	0.348+/-6.3E-4	-----
7	-----	0.349+/-6.3E-4	-----
8	-----	0.331+/-6.3E-4	-----
9	-----	0.328+/-6.3E-4	-----
10	-----	0.326+/-6.3E-4	0.057+/-6.3E-4
11	-----	0.325+/-6.3E-4	0.083+/-1.1E-3
12	-----	0.302+/-6.3E-4	0.090+/-6.3E-4

Con el propósito de determinar el comportamiento del sensor en diferente pH y establecer los rangos en los cuales la observación visual permite diferenciar los medios ácidos o básicos, los sensores se sometieron a soluciones amortiguadoras de pH entre 1 y 12, de los cuales se obtuvieron las **Figuras 27, 28 y 29 (Tablas 7, 8 y 9)**.

Para el sensor dopado con azul de timol, la **Figura 27** muestra las bandas que caracterizan los tautómeros del indicador azul de timol en medio ácido, básico y neutro, donde la intensidad de la banda característica a pH ácido decrece débilmente desde pH 1 a pH 5 y desaparece de pH 6 en adelante. De igual forma, la intensidad de la banda a pH básico no está presente a valores de pH entre 1 y 8 y empieza a aparecer a un pH 9, incrementándose fuertemente hasta un pH 12. De esta manera se determinó que el sensor funciona visualmente en un rango de pH ácidos entre 1-3 y pH básicos entre 9-12, siguiendo el comportamiento del indicador en soluciones acuosas.

En las **Figuras 28 y 29** correspondientes a los sensores dopados con azul de bromotimol y la mezcla de indicadores, se puede identificar las tres bandas características a lo largo de los valores de pH, la intensidad de la banda característica a pH ácido decrece débilmente desde pH 1 a pH 5 y desaparece de pH 6 en adelante. Así mismo, la intensidad de la banda a pH básico no está presente a valores de pH entre 1 y 9 y empieza a aparecer a un pH 10, incrementándose débilmente hasta un pH 12. Para el sensor dopado con azul de bromotimol visualmente los cambios de pH se encuentran en un rango de pH ácido entre 1-3 y básico entre 10-12 y para el sensor dopado con la mezcla de indicadores los rangos son para pH ácidos entre 1- 5 y básicos entre 10-12.

En las **Figuras 27, 28 y 29** también se observa que la intensidad de la banda propia de un pH neutro decrece expuesta a los medios ácidos y básicos, además de presentar un desplazamiento batocrómico e hipsocrómico respectivamente, resultado del cambio en el equilibrio de las formas tautómeras de los indicadores. Aunque los sensores responden a los diferentes valores de pH ácidos y básicos, algunas moléculas que se encuentran encerradas dentro de los poros de la red vítrea no alcanzan a reaccionar efectivamente con estos medios, por lo tanto los tautómeros correspondientes a la forma neutra (amarillo) no se convierten totalmente en las especies que deberían predominar en estos medios, de ahí la presencia de esta banda en todos los espectros.

3.3.2 Estudio del comportamiento del sensor en medios líquidos a diferentes concentraciones molares de HCl. En un análisis complementario al estudio de la evolución óptica de los sensores en soluciones tamponadas de diferentes valores de pH, se evaluó el comportamiento de éstos en condiciones extremas ácidas y básicas, con el propósito de determinar su comportamiento; determinándose que las altas concentraciones de álcali provocan inicialmente la lixiviación de las moléculas orgánicas que permanecen atrapadas en la red y posteriormente un deterioro del recubrimiento vítreo, ocasionado por la destrucción de los puentes siloxano $=\text{Si-O-Si}=\text{}$ de la red vítrea construidos durante el proceso de condensación, por lo cual no se evaluó la resistencia química bajo estas condiciones. En soluciones concentradas de ácido el recubrimiento no se ve afectado, observándose que la eficiencia del sensor se favorece, lo cual se explica fácilmente por la neutralización de los iones $-\text{OH}$ que se encuentran en la

superficie de la matriz vítrea con los iones H^+ del HCl, favoreciendo a que estos actúen más fácilmente con las moléculas del indicador y se establezca la forma ácida de los indicadores^{5,6}. Los correspondientes espectros y sus datos se muestran a continuación (**Figuras 30, 31 y 32 – Tablas 10, 11 y 12**).

Figura 30. Evolución óptica del sensor dopado con azul de timol a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico

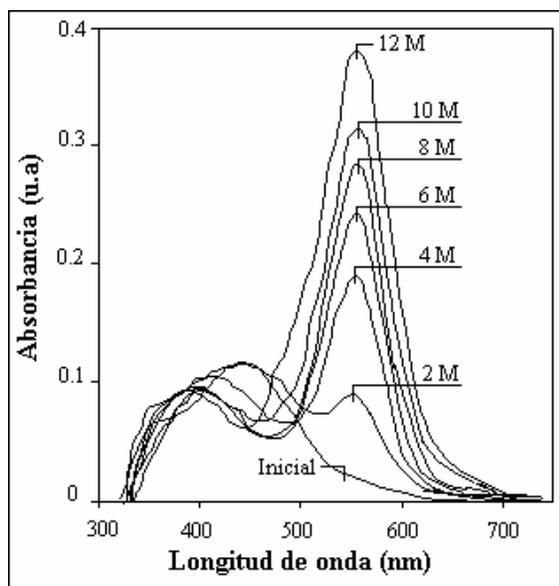


Tabla 10. Evolución óptica del sensor dopado con azul de timol a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.

Concentración molar de HCl	Absorbancia a 553.9nm (u.a)	Absorbancia a 444.4nm (u.a)
Lectura inicial	0	0.119
1	0.079+/-6.3E-4	0.117+/-6.3E-4
2	0.086+/-1.1E-3	0.115+/-6.3E-4
3	0.116+/-6.3E-4	0.115+/-6.3E-4
4	0.192+/-6.3E-4	0.105+/-6.3E-4
5	0.216+/-6.3E-4	0.106+/-1.1E-3
6	0.246+/-1.1E-3	0.097+/-6.3E-4
7	0.277+/-6.3E-4	0.067+/-6.3E-4
8	0.282+/-6.3E-4	0.068+/-6.3E-4
9	0.305+/-6.3E-4	0.064+/-1.1E-3
10	0.316+/-6.3E-4	0.064+/-6.3E-4
11	0.319+/-6.3E-4	0.062+/-1.1E-3
12	0.386+/-6.3E-4	0.061+/-6.3E-4

Figura 31. Evolución óptica del sensor dopado con azul de bromotimol a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.

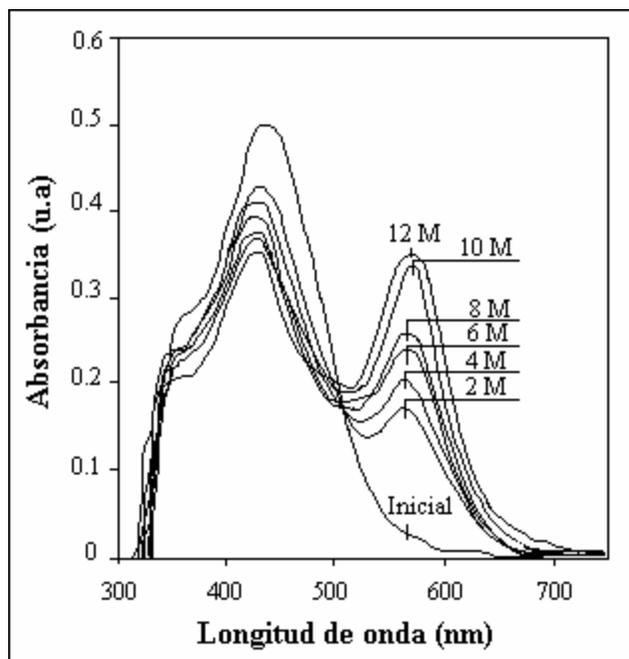


Tabla 11. Evolución óptica del sensor dopado con azul de bromotimol a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.

Concentración molar de HCl	Absorbancia a 564.6nm (u.a)	Absorbancia a 431.5nm (u.a)
Lectura inicial	0	0.578
1	0.153+/-6.3E-4	0.476+/-6.3E-4
2	0.170+/-2.0E-3	0.429+/-6.3E-4
3	0.186+/-2.0E-3	0.432+/-1.1E-3
4	0.201+/-2.0E-3	0.430+/-1.1E-3
5	0.207+/-1.1E-3	0.406+/-6.3E-4
6	0.244+/-6.3E-3	0.398+/-1.1E-3
7	0.247+/-1.1E-3	0.395+/-1.1E-3
8	0.260+/-1.1E-3	0.378+/-2.0E-3
9	0.298+/-2.5E-3	0.378+/-6.3E-4
10	0.344+/-1.1E-3	0.377+/-2.0E-3
11	0.354+/-6.3E-4	0.374+/-2.0E-3
12	0.372+/-1.1E-3	0.354+/-1.1E-3

Figura 32. Evolución óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.

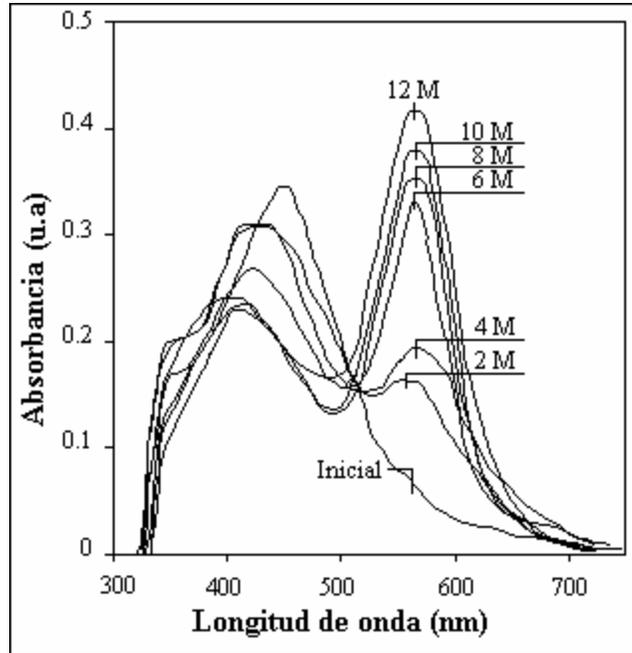


Tabla 12. Evolución óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores a diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.

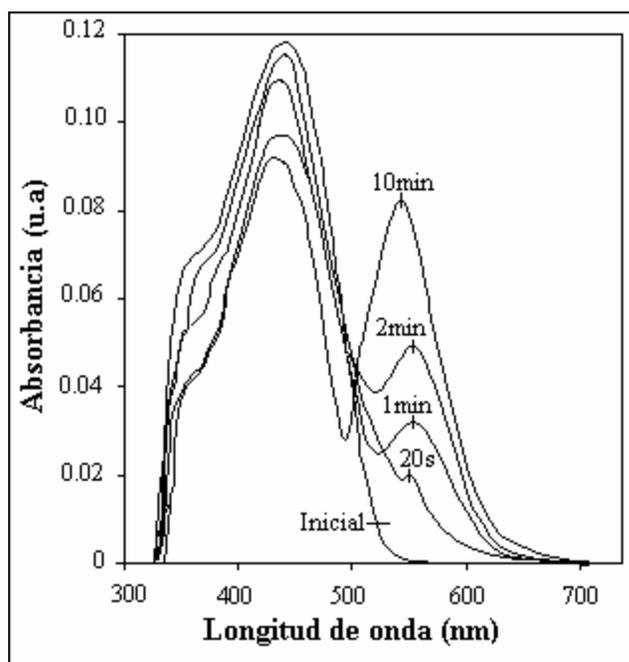
Concentración molar de HCl	Absorbancia a 562.0nm (u.a)	Absorbancia a 444.1nm (u.a)
Lectura inicial	0	0.347
1	0.140+/-6.3E-4	0.333+/-1.1E-3
2	0.164+/-6.3E-4	0.330+/-1.3E-3
3	0.180+/-1.1E-3	0.324+/-1.1E-3
4	0.194+/-6.3E-4	0.318+/-1.1E-3
5	0.257+/-6.3E-4	0.299+/-1.1E-3
6	0.301+/-1.1E-3	0.295+/-1.1E-3
7	0.312+/-6.3E-4	0.242+/-1.1E-3
8	0.353+/-6.3E-4	0.232+/-6.3E-4
9	0.373+/-6.3E-4	0.232+/-6.3E-4
10	0.379+/-1.1E-4	0.232+/-1.3E-3
11	0.395+/-1.1E-4	0.231+/-6.3E-4
12	0.416+/-6.3E-4	0.229+/-1.3E-3

3.3.3 Estudio de la respuesta óptica de los sensores. La respuesta óptica de los sensores dopados con azul de timol, azul de bromotimol y la mezcla de ellos donde se busca determinar el tiempo en el cual la lectura del máximo de absorbancia se mantiene constante, se realizó mediante el registro sucesivo de espectros del indicador tomados luego de introducir el sensor en soluciones ácidas

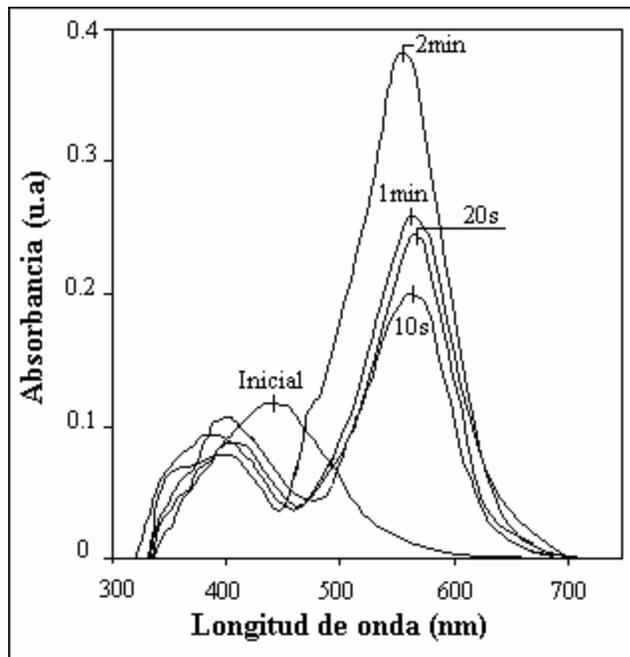
1M y 12M de HCl **Figura 18 , 19 y 20**) durante diferentes periodos de tiempo, determinándose la lectura del máximo de absorción se mantiene estable, después de aproximadamente 10 minutos en la solución de HCl 1M y 2 minutos en la solución HCl 12M, estableciéndose así que el tiempo de inmersión en soluciones ácidas para una lectura confiable debe ser de 10 minutos.

De los datos reportados en las **Tablas 28, 29 y 30** se observa que la absorción óptica de los sensores desde condiciones neutras a ácidas, en donde se estabiliza la absorción presenta un $\lambda \sim 0.060$ (HCl 1M) y $\lambda \sim 0.370$ (HCl 12M) para el sensor dopado con azul de timol, un $\lambda \sim 0.130$ (HCl 1M) y $\lambda \sim 0.360$ (HCl 12M) para el sensor dopado con azul de bromotimol y un $\lambda \sim 0.095$ (HCl 1M) y $\lambda \sim 0.370$ (HCl 12M) para el sensor dopado con la mezcla de indicadores, variaciones de absorbancia que representan un nivel de sensibilidad considerable, siendo evidente el cambio visual. Por otro lado, se puede apreciar que los sensores necesitan un tiempo relativamente breve (10 minutos) para estabilizar su absorción óptica cuando cambian de pH neutro a ácido.

Figura 33. Respuesta óptica del sensor dopado con azul de timol 18a HCl 1M y 18b HCl 12M.



18a HCl 1M



18b HCl 12M

Tabla 13. Respuesta óptica del sensor dopado con azul de timol 13a HCl 1M y 13b HCl 12M.

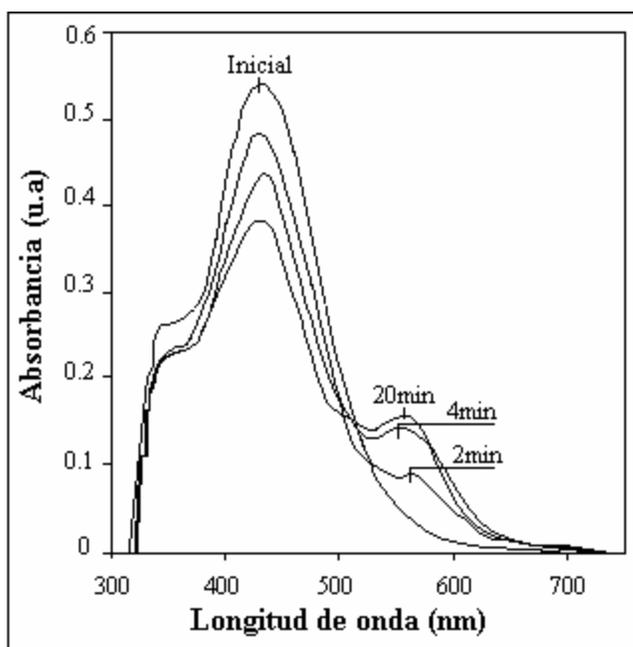
Tiempo (seg)	Absorbancia a 553,9nm (u.a)
Inicial	0,018 +/- 6.3E-4
10	0,030 +/- 6.3E-4
20	0,047 +/- 1.1E-3
40	0,049 +/- 1.1E-3
60	0,064 +/- 6.3E-4
80	0,062 +/- 6.3E-4
100	0,063 +/- 6.3E-4
120	0,078 +/- 6.3E-4
180	0,078 +/- 1.1E-3
240	0,079 +/- 6.3E-4
300	0,078 +/- 6.3E-4
600	0,080 +/- 6.3E-4

13a HCl 1M

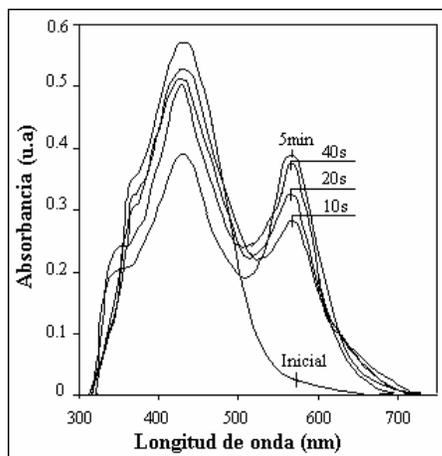
Tiempo (seg)	Absorbancia a 553,9nm (u.a)
Inicial	0,018 +/- 6.3E-4
10	0,199 +/- 6.3E-4
20	0,246 +/- 1.1E-3
40	0,256 +/- 6.3E-4
60	0,258 +/- 1.1E-3
120	0,382 +/- 6.3E-4
300	0,383 +/- 6.3E-4
600	0,386 +/- 6.3E-4

13b HCl 12M

Figura 34. Respuesta óptica del sensor dopado con azul de bromotimol 19a HCl 1M y 19b HCl 12M.



19a HCl 1M



19b HCl 12M

Tabla 14. Respuesta óptica del sensor dopado con azul de bromotimol 14a HCl 1M y 14b HCl 12M.

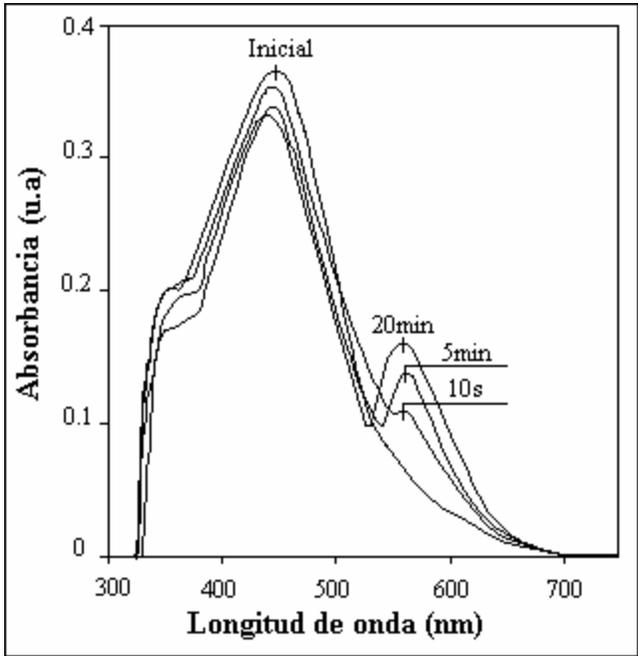
Tiempo (seg)	Absorbancia a 564,6nm (u.a)
Inicial	0,020 +/- 6.3E -4
20	0,070 +/- 6.3E -4
40	0,070 +/- 6.3E -4
60	0,075 +/- 6.3E -4
80	0,078 +/- 1.1E -3
100	0,083 +/- 1.1E -3
120	0,086 +/- 6.3E -4
180	0,141 +/- 1.1E -3
240	0,144 +/- 6.3E -4
300	0,148 +/- 6.3E -4
600	0,148 +/- 6.3E -4
1200	0,148 +/- 6.3E -4

14a HCl 1M

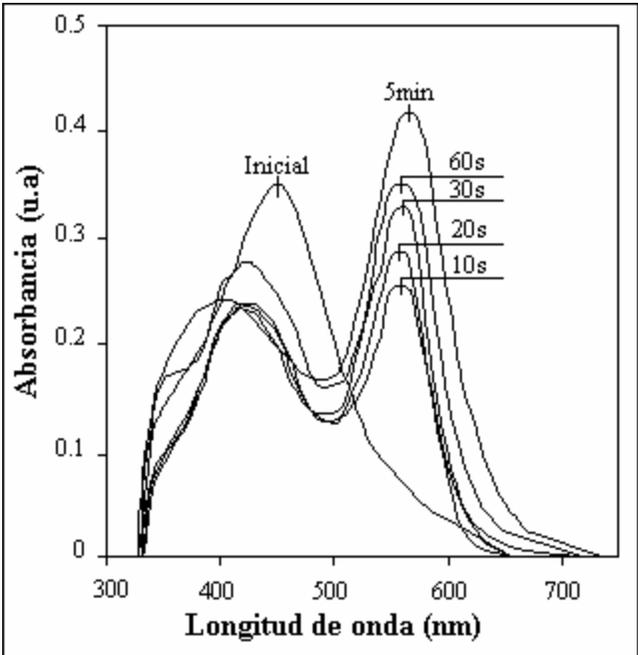
Tiempo (seg)	Absorbancia a 564,6nm (u.a)
Inicial	0,020 +/- 6.3E -4
10	0,284 +/- 6.3E -4
20	0,326 +/- 1.1E -3
40	0,372 +/- 6.3E -4
60	0,374 +/- 6.3E -4
120	0,376 +/- 1.1E -3
300	0,375 +/- 1.1E -3
600	0,373 +/- 6.3E -4
1200	0,373 +/- 6.3E -4

14b HCl 12M

Figura 35. Respuesta óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores 20a HCl 1M y 20b HCl 12M



20a HCl 1M



20b HCl 12M

Tabla 15. Respuesta óptica del sensor dopado con la mezcla de indicadores 15a HCl 1M y 15b HCl 12M.

Tiempo (seg)	Absorbancia a 562nm (u.a)
Inicial	0,070 +/- 6.3E-4
10	0,102 +/- 6.3E-4
30	0,110 +/- 6.3E-4
50	0,110 +/- 6.3E-4
70	0,104 +/- 1.1E-3
90	0,105 +/- 1.1E-3
120	0,130 +/- 6.3E-4
140	0,120 +/- 6.3E-4
160	0,121 +/- 6.3E-4
180	0,132 +/- 1.1E-3
240	0,141 +/- 6.3E-4
300	0,145 +/- 6.3E-4
600	0,149 +/- 6.3E-4
1200	0,153 +/- 6.3E-4

15a HCl 1M

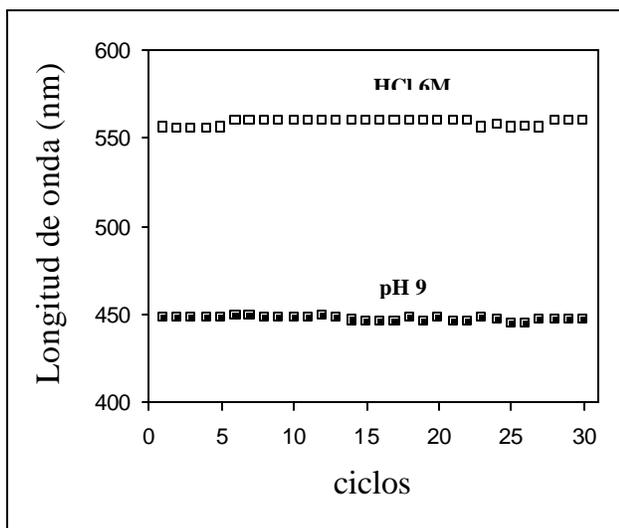
Tiempo (seg)	Absorbancia a 562nm (u.a)
Inicial	0,070 +/- 6.3E-4
10	0,254 +/- 6.3E-4
20	0,286 +/- 1.1E-3
30	0,330 +/- 6.3E-4
60	0,350 +/- 6.3E-4
120	0,360 +/- 6.3E-4
300	0,416 +/- 1.1E-3
600	0,417 +/- 1.1E-3
1200	0,416 +/- 1.1E-3

15b HCl 12M

3.3.4 Estudio de la reversibilidad de los sensores. Una de las cualidades más importantes que deben presentar estos sensores es la posibilidad de cambiar fácilmente de color en un determinado medio ácido o básico, por esto se probó la reversibilidad para los sensores sumergiéndolos inicialmente en una solución donde predomina la forma neutra del indicador y posteriormente en una solución ácida, realizándose cada vez un barrido de absorbancia para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia y verificar si existía variación en estos parámetros. Debido a que los sensores presentaron un comportamiento efectivo en medio ácido se evaluó la sensibilidad de éste para cambiar a un estado neutro. Los resultados obtenidos para 30 ciclos sucesivos se presentan en las **Figuras 36, 37 y 38**. Estos estudios de reversibilidad muestran que el cambio del indicador de

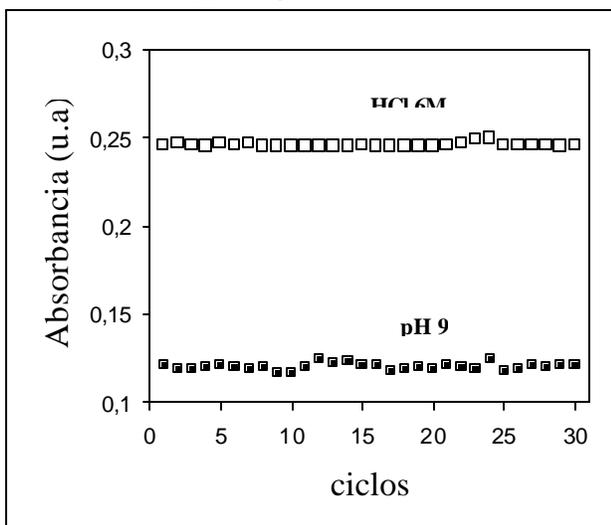
la forma neutra a la ácida es inmediata, manifestándose en la poca variación de la longitud de onda y su máxima absorbancia.

Figura 36. Evolución reversible de las 21a longitudes de onda y 21b intensidades de absorción durante ciclos ácido-neutro para el sensor dopado con azul de timol.



	Longitud de onda (nm)	Coefficiente de variación (%)
HCl 6M	558.4 +/- 4.266E-1	0.3
PH 9	447.2 +/- 3.003E-1	0.3

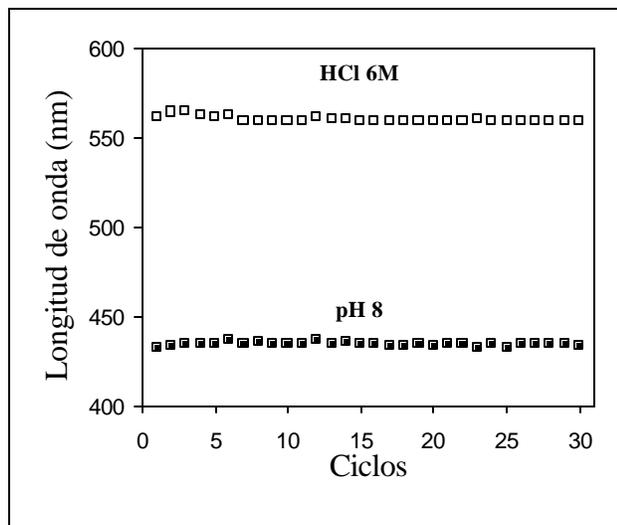
21a longitudes de onda



	Absorbancia (u.a)	Coefficiente de variación (%)
HCl 6M	0.246 +/- 2.90E-4	0.5
pH 9	0.120 +/- 4.50E-4	1.6

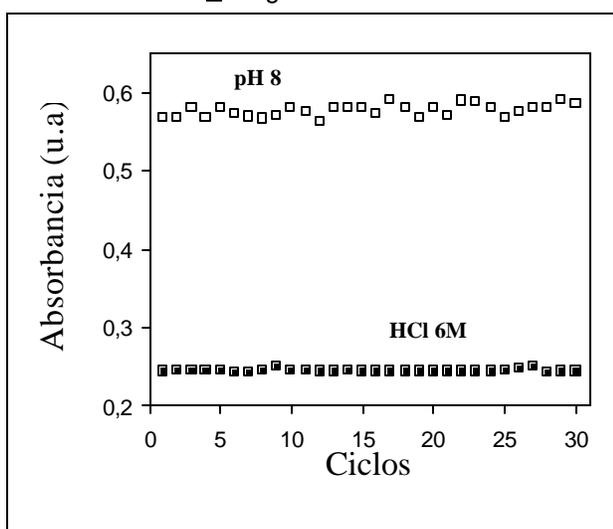
21b intensidades de absorción

Figura 37. Evolución reversible de las: 22a longitudes de onda y 22b intensidades de absorción durante ciclos ácido-neutro para el sensor dopado con azul de bromotimol



	Longitud de onda (nm)	Coefficiente de variación (%)
HCl 6M	560.4 +/- 3.633E-1	0.3
pH 8	434.6 +/- 2.060E-1	0.2

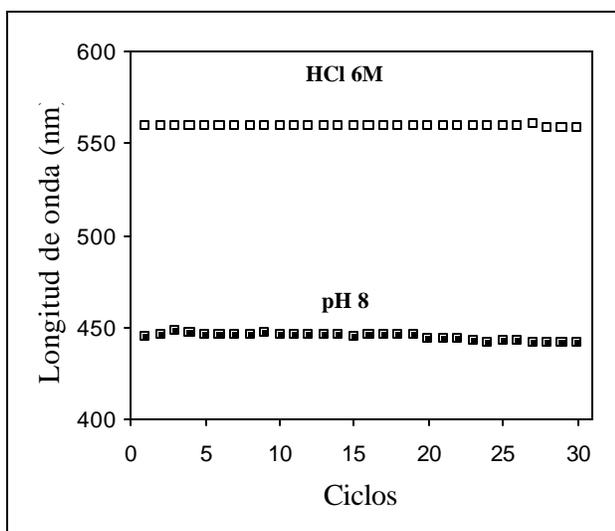
22a longitudes de onda



	Absorbancia (u.a)	Coefficiente de variación (%)
HCl 6M	0.245 +/- 4.32E-4	0.7
pH 8	0.576 +/- 1.87E-4	1.3

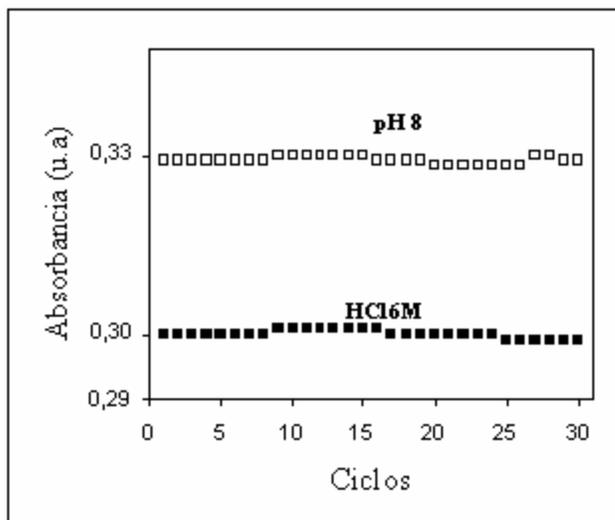
22b intensidades de absorción

Figura 38. Evolución reversible de las: 23a longitudes de onda y 23b intensidades de absorción durante ciclos ácido-neutro para el sensor dopado con la mezcla de indicadores



	Longitud de onda (nm)	Coefficiente de variación (%)
HCl 6M	559.5 +/- 7.282E-2	0.1
PH 8	444.6 +/- 4.342E-1	0.4

23a longitudes de onda



	Absorbancia (u.a)	Coefficiente de variación (%)
HCl 6M	0.301 +/- 1.65E-4	1.2
pH 8	0.331 +/- 1.77E-4	1.1

23b intensidades de absorción

3.4 Evaluación del comportamiento químico del sensor en medios gaseosos.

Los ensayos con sensores presentados y analizados anteriormente se llevaron a cabo con éxito en medios ácidos acuosos, de la misma forma se estudió el comportamiento de los sensores cuando se expone en un medio ácido o básico gaseoso. La sensibilidad con que reacciona a estos medios se expresa en función del tiempo necesario para cambiar de un color a otro.

Cuando los sensores dopados con azul de bromotimol y la mezcla de indicadores se sometieron a un medio básico gaseoso, el tiempo que tardaron en transformarse a su forma tautómera neutra inicial fue de 1 minuto como se muestra en las **Figuras 39 y 40 (Tablas 16 y 17)**, donde se observa que ha este tiempo el máximo de absorbancia corresponde a la longitud de onda de la forma neutra, mientras que la absorbancia de la forma básica ha disminuido casi totalmente; sin embargo el cambio del sensor es perceptible inmediatamente para el ojo humano, al pasar de un medio al otro.

El cambio inmediato de los sensores se debe a que las moléculas del indicador presentes en la matriz vítrea son capaces de reaccionar bajo estas condiciones, pero ni la alta concentración de amoníaco ni los enlaces que se forman entre NH_3 y $=\text{Si-OH}$ de la red vítrea son bastantes fuertes para estabilizar el tautómero básico una vez la exposición al medio básico gaseoso ha terminado. Cuando ocurre esto, el equilibrio que se lleva a cabo en los poros de la matriz vítrea, se desplaza de tal forma que favorece la formación del gas de amoníaco siendo expulsado de los poros y las moléculas del indicador retornan a su forma neutra estable³⁹. (**Figura 35**)⁴⁰.

³⁹ MO LIU, D., TROCZYNSKI, TSENG,W.J. *In* : Againg effect on the phase evolution of water-based sol-gel hydroxyapatite. *In* : Biomaterials Vol 23. 2002. p. 1227–1236

⁴⁰ DOMINIQUE, P.L., GASSER, B., SCHLAPBACH,L. Evaluating mechanical adhesion of sol-gel titanium dioxide coatings containing calcium phosphate for metal implant application. *In* : Biomaterials Vol. 21. 2000. p. 2193 - 2201

Figura 39. Reacción de un sensor con amoníaco.

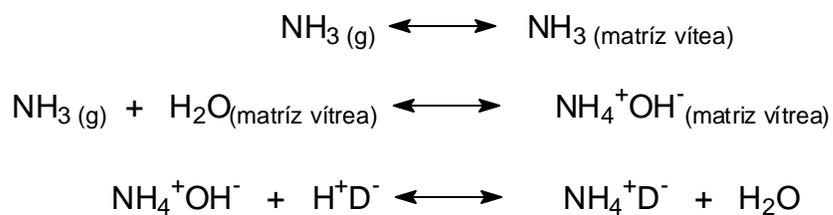


Figura 40. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con azul de bromotimol bajo una atmósfera básica y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.

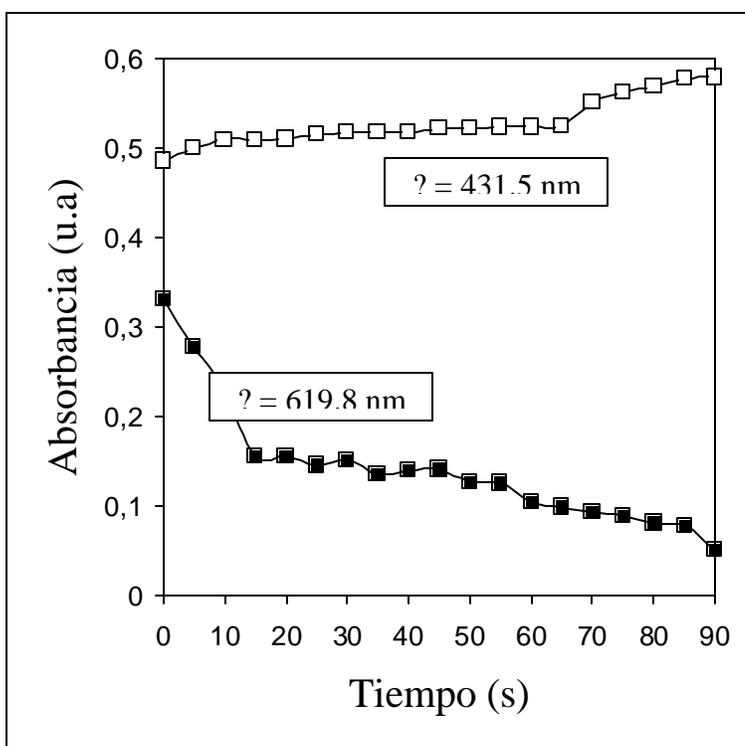


Tabla 16. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con azul de bromotimol bajo una atmósfera básica y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.

Tiempo (seg)	Absorbancia a 431 nm (u.a)	Absorbancia a 620 nm (u.a)
0	0,485 +/- 2.0E -3	0,332 +/- 3.2E -3
5	0,499 +/- 1.7E -3	0,278 +/- 1.7E -3
10	0,509 +/- 1.1E -3	0,230 +/- 1.1E -3
15	0,509 +/- 6.3E -4	0,156 +/- 1.1E -3
20	0,510 +/- 6.3E -4	0,156 +/- 6.3E -4
25	0,515 +/- 6.3E -4	0,146 +/- 6.3E -4
30	0,517 +/- 6.3E -4	0,152 +/- 6.3E -4
35	0,517 +/- 6.3E -4	0,136 +/- 6.3E -4
40	0,517 +/- 6.3E -4	0,140 +/- 6.3E -4
45	0,521 +/- 1.1E -3	0,142 +/- 1.1E -3
50	0,521 +/- 1.3E -3	0,128 +/- 6.3E -4
55	0,523 +/- 1.1E -3	0,126 +/- 1.1E -3
60	0,523 +/- 1.1E -3	0,106 +/- 6.3E -4
65	0,525 +/- 6.3E -4	0,099 +/- 6.3E -4
70	0,550 +/- 6.3E -4	0,094 +/- 1.1E -3
75	0,562 +/- 6.3E -4	0,090 +/- 1.1E -3
80	0,568 +/- 1.1E -3	0,081 +/- 1.1E -3
85	0,577 +/- 6.3E -4	0,079 +/- 6.3E -4
90	0,579 +/- 6.3E -4	0,052 +/- 6.3E -4

Figura 41. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores bajo una atmósfera básica y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.

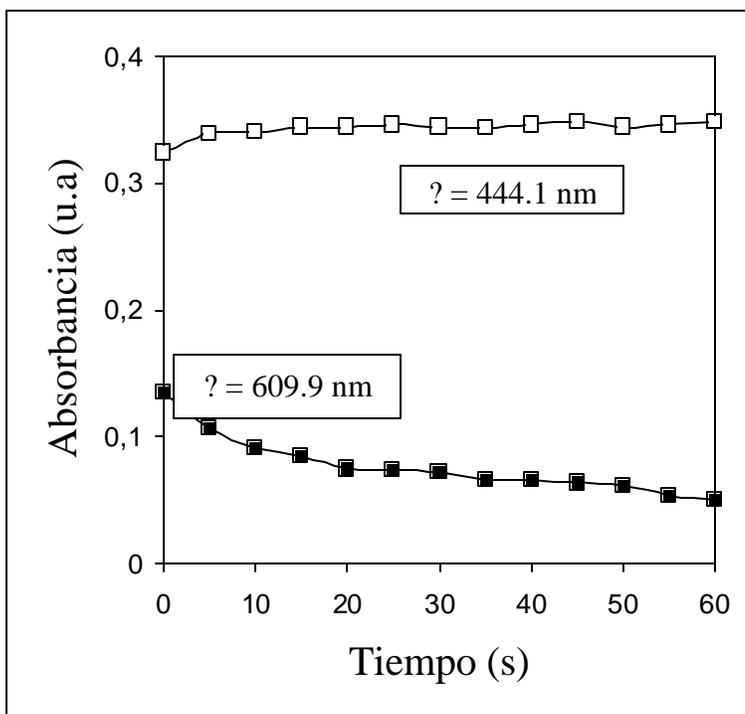


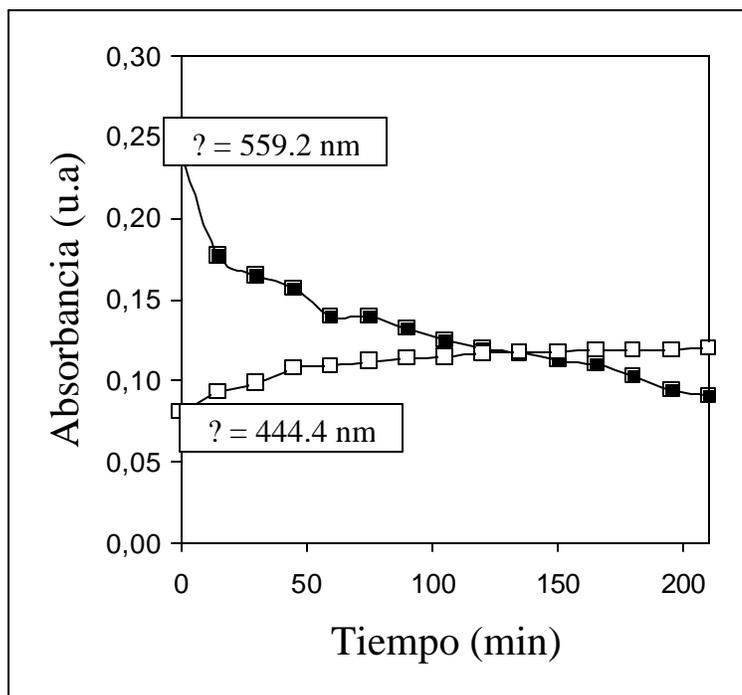
Tabla 17. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores bajo una atmósfera básica y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.

Tiempo (seg)	Absorbancia a 610nm (u.a)	Absorbancia a 444nm (u.a)
0	0,135 +/- 1.1E-3	0,324 +/- 1.1E-3
5	0,107 +/- 6.3E-4	0,339 +/- 1.1E-3
10	0,091 +/- 6.3E-4	0,340 +/- 6.3E-4
15	0,085 +/- 1.1E-3	0,344 +/- 6.3E-4
20	0,075 +/- 6.3E-4	0,344 +/- 1.1E-3
25	0,074 +/- 1.1E-3	0,346 +/- 1.1E-3
30	0,072 +/- 6.3E-4	0,344 +/- 1.1E-3
35	0,066 +/- 1.1E-3	0,343 +/- 1.1E-3
40	0,066 +/- 1.1E-3	0,346 +/- 1.3E-3
45	0,064 +/- 6.3E-4	0,348 +/- 1.1E-3
50	0,062 +/- 6.3E-4	0,344 +/- 1.1E-3

55	0,054 +/- 6.3E-4	0,346 +/- 6.3E-4
60	0,050 +/- 6.3E-4	0,348 +/- 6.3E-4

En medio ácido gaseoso se presenta un fenómeno similar aunque el tiempo que tardan en retornar los sensores a su forma neutra inicial es de aproximadamente 40 minutos (**Figuras 40, 41 y 42 – Tablas 18, 19 y 20**), este comportamiento muestra la estabilidad que tiene el tautómero ácido de los respectivos indicadores, lo cual se explica fácilmente por la neutralización de los iones $-OH$ que se encuentran en la superficie de la matriz vítrea con los protones del HCl, favoreciendo que los iones H^+ del ácido entren más fácilmente en contacto con las moléculas del indicador y se establezca la forma ácida de los indicadores⁴¹.

Figura 40. Evolución de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de timol bajo una atmósfera ácida y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.



⁴¹ RAJENDRAN,V., NISHARA, B.A., AZOOZ,M.A., EL BATAL, F.H. Microestructural dependence on relevant physical-mechanical properties on $SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O_5$ biological glasses. *In* : Biomaterials Vol 23. 2002. p. 4263 –4275

Tabla 18. Evolución de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de timol bajo una atmósfera ácida y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.

Tiempo (min)	Absorbancia a 559,2nm (u.a)	Absorbancia a 444,4nm (u.a)
0	0,239 +/- 6.3E-4	0,081 +/- 1.1E-3
15	0,177 +/- 1.1E-3	0,093 +/- 6.3E-4
30	0,165 +/- 6.3E-4	0,099 +/- 1.3E-3
45	0,157 +/- 6.3E-4	0,108 +/- 1.1E-3
60	0,140 +/- 1.1E-3	0,109 +/- 1.1E-3
75	0,140 +/- 1.1E-3	0,112 +/- 1.3E-3
90	0,132 +/- 6.3E-4	0,114 +/- 1.1E-3
105	0,125 +/- 6.3E-4	0,115 +/- 1.1E-3
120	0,120 +/- 1.1E-3	0,117 +/- 1.1E-3
135	0,117 +/- 1.1E-3	0,118 +/- 1.1E-3
150	0,113 +/- 6.3E-4	0,118 +/- 1.1E-3
165	0,110 +/- 1.1E-3	0,119 +/- 6.3E-4
180	0,103 +/- 1.1E-3	0,119 +/- 6.3E-4
195	0,094 +/- 1.3E-3	0,119 +/- 1.1E-3
210	0,091 +/- 1.3E-3	0,120 +/- 1.1E-3

Figura 41. Evolución de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de bromotimol bajo una atmósfera ácida y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.

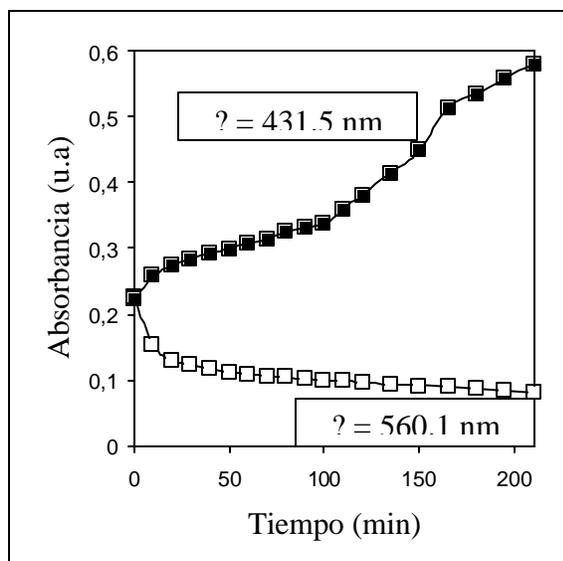


Tabla 19. Evolución de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de bromotimol bajo una atmósfera ácida y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.

Tiempo (min)	Absorbancia a 560,1nm (u.a)	Absorbancia a 431,5nm (u.a)
0	0,226 +/- 1.1E-3	0,224 +/- 6.3E-4
10	0,152 +/- 6.3E-4	0,258 +/- 6.3E-4
20	0,130 +/- 6.3E-4	0,273 +/- 1.1E-3
30	0,122 +/- 6.3E-4	0,284 +/- 6.3E-4
40	0,116 +/- 6.3E-4	0,293 +/- 6.3E-4
50	0,111 +/- 1.1E-3	0,299 +/- 6.3E-4
60	0,108 +/- 6.3E-4	0,307 +/- 1.1E-3
70	0,106 +/- 6.3E-4	0,314 +/- 6.3E-4
80	0,104 +/- 1.1E-3	0,324 +/- 6.3E-4
90	0,101 +/- 1.1E-3	0,331 +/- 1.1E-3
100	0,099 +/- 1.1E-3	0,337 +/- 1.1E-3
110	0,098 +/- 1.1E-3	0,359 +/- 1.1E-3
120	0,096 +/- 6.3E-4	0,381 +/- 1.1E-3
135	0,094 +/- 6.3E-4	0,414 +/- 6.3E-4
150	0,091 +/- 1.1E-3	0,448 +/- 6.3E-4
165	0,089 +/- 1.1E-3	0,513 +/- 6.3E-4
180	0,086 +/- 6.3E-4	0,535 +/- 6.3E-4
195	0,084 +/- 6.3E-4	0,558 +/- 6.3E-4
210	0,081 +/- 6.3E-4	0,579 +/- 6.3E-4

Figura 42. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores bajo una atmósfera ácida y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.

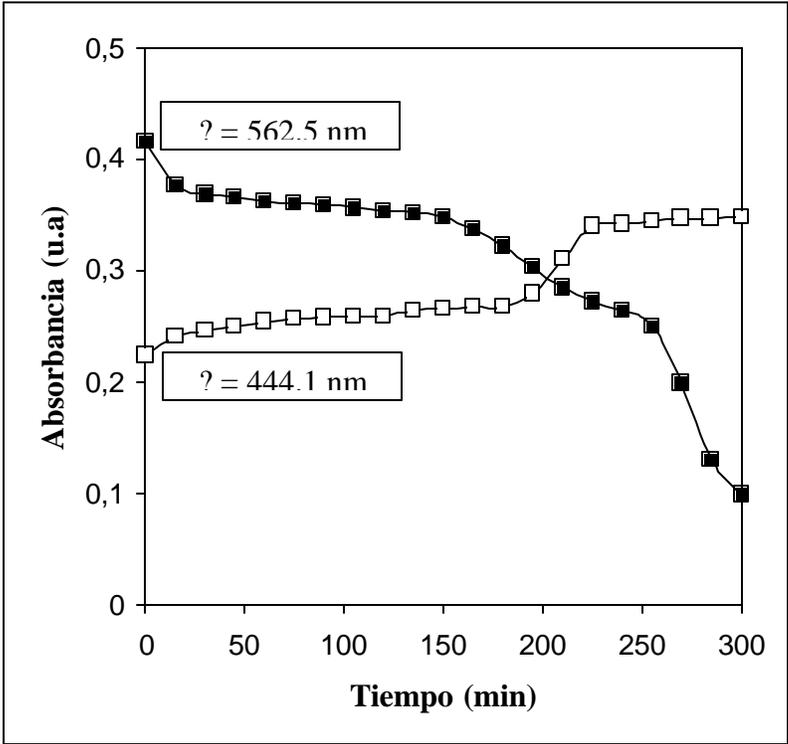


Tabla 20. Evolución de la intensidad de absorción y longitud de onda máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores bajo una atmósfera ácida y regreso espontáneo a la forma neutra inicial en función del tiempo.

Tiempo (min)	Absorbancia a 444,1nm (u.a)	Absorbancia a 562,5nm (u.a)
0	0,416 +/- 6.3E-4	0,224 +/- 6.3E-4
15	0,376 +/- 1.1E-3	0,241 +/- 6.3E-4
30	0,369 +/- 1.1E-3	0,246 +/- 6.3E-4
45	0,366 +/- 1.1E-3	0,250 +/- 6.3E-4
60	0,362 +/- 1.1E-3	0,254 +/- 6.3E-4
75	0,360 +/- 6.3E-4	0,257 +/- 1.1E-3
90	0,359 +/- 6.3E-4	0,258 +/- 1.1E-3
105	0,356 +/- 6.3E-4	0,259 +/- 1.1E-3
120	0,353 +/- 1.1E-3	0,259 +/- 1.1E-3
135	0,352 +/- 1.1E-3	0,264 +/- 6.3E-4
150	0,348 +/- 6.3E-4	0,266 +/- 1.1E-3
165	0,337 +/- 6.3E-4	0,267 +/- 1.1E-3
180	0,322 +/- 6.3E-4	0,267 +/- 1.3E-3
195	0,303 +/- 1.1E-3	0,279 +/- 6.3E-4
210	0,285 +/- 6.3E-4	0,310 +/- 6.3E-4
225	0,272 +/- 6.3E-4	0,340 +/- 6.3E-4
240	0,264 +/- 1.1E-3	0,342 +/- 6.3E-4
255	0,250 +/- 6.3E-4	0,345 +/- 1.1E-3
270	0,199 +/- 6.3E-4	0,347 +/- 1.1E-3
285	0,130 +/- 6.3E-4	0,347 +/- 1.1E-3
300	0,099 +/- 1.3E-3	0,348 +/- 1.3E-3

3.5 ESTUDIO ÓPTICO DE LA RESISTENCIA DE LOS SENSORES.

Finalmente la estabilidad y durabilidad de los sensores se estudió a través de la variación de la intensidad de absorción a la longitud de onda característica de la forma neutra y ácida, sometiéndolos a diferentes pruebas que pueden deteriorarlo, entre ellas la resistencia al ser sometidos en soluciones ácidas concentradas, a un incremento prolongado de altas temperaturas y a una exposición a radiación UV.

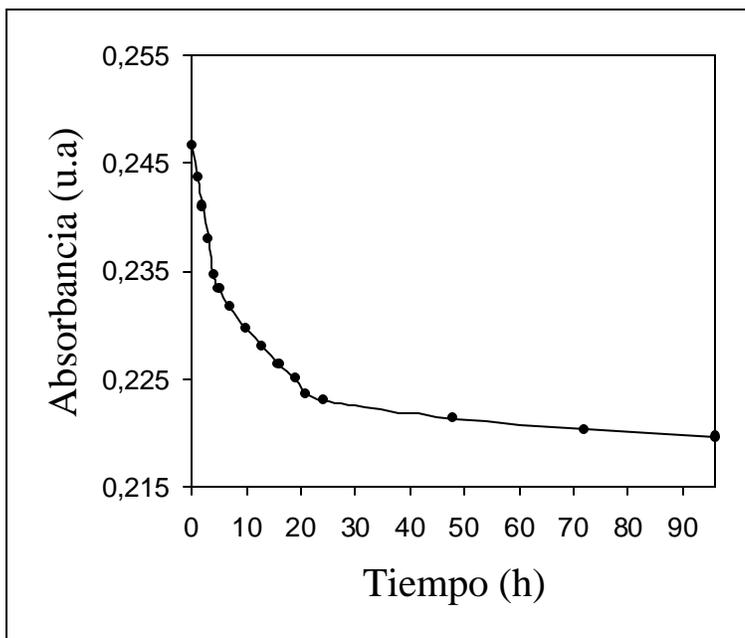
3.5.1 Estudio óptico de la resistencia química de los sensores. En esta prueba se emplearon soluciones de HCl 6M y CH₃COOH 6M para evaluar la resistencia de los sensores en medios acuosos y comparar el efecto de un ácido mineral y uno orgánico. Se emplearon estas concentraciones porque en ensayos previos se encontró que para concentraciones mayores de CH₃COOH 6M, se

presenta un deterioro acelerado de los sensores y se buscaba una prueba comparativa entre los dos ácidos.

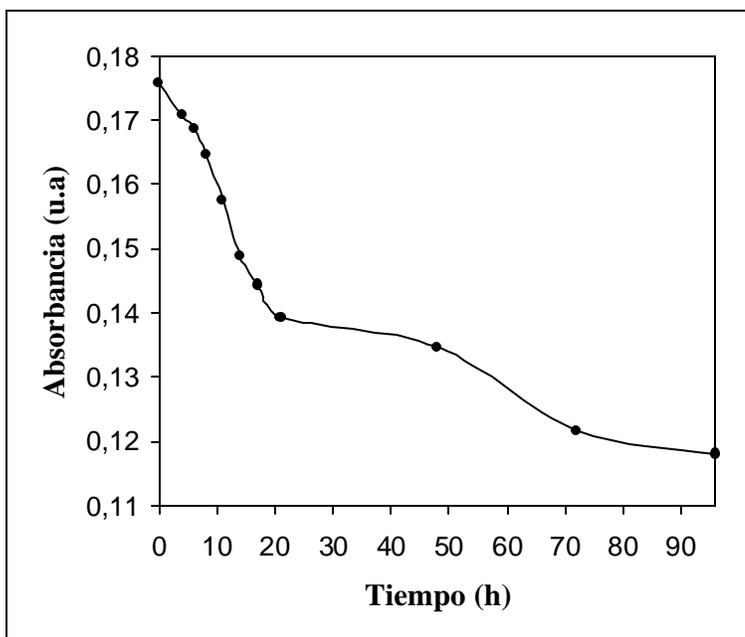
La resistencia química se representa en las **Figuras 43, 44 y 45 (Tablas 21, 22 y 23)**, que ilustran los daños que los sensores sufren cuando se someten a soluciones concentradas de ácido, reflejados en la caída de la intensidad de absorción a 590 nm (característica para pH ácido), en un 5% para la exposición del sensor en HCl 6M y en un 10% en CH₃COOH 6M en exposición continua durante 96 horas. El mayor deterioro en ácido acético se debe a la afinidad química que presenta este con la matriz vítrea, que hace que se presente una lixiviación acelerada de las moléculas del indicador comparadas con la solución de ácido clorhídrico.

La pérdida baja de absorción verifica nuevamente la estabilidad y durabilidad de los sensores cuando se exponen en medios ácidos, prolongando de esta manera su vida útil.

Figura 43. Resistencia química del sensor dopado con azul de timol en soluciones concentradas de ácido 29a HCl 6M y 29b CH₃COOH 6M



29a HCl 6M



29b CH₃COOH 6M

Tabla 21. Resistencia química del sensor dopado con azul de timol en soluciones concentradas de ácido 21a HCl 6M y 21b CH₃COOH 6M.

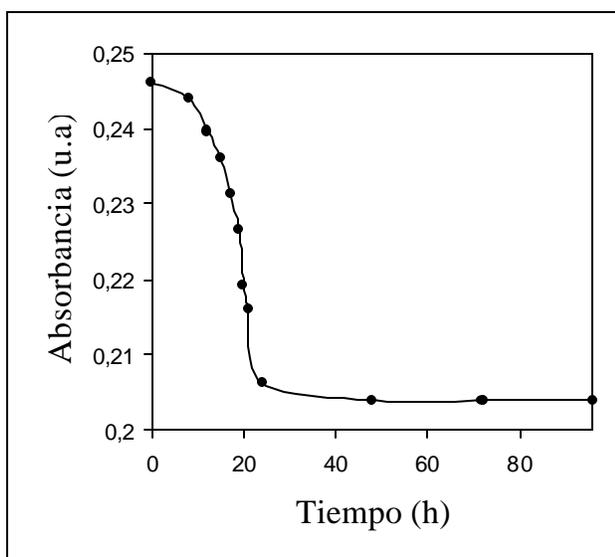
Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)	Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)
0	0,247 +/- 1.1E-3	14	0,218 +/- 1.1E-3
1	0,244 +/- 6.3E-4	15	0,217 +/- 1.1E-3
2	0,241 +/- 6.3E-4	16	0,216 +/- 1.1E-3
3	0,238 +/- 6.3E-4	17	0,215 +/- 1.3E-3
4	0,234 +/- 6.3E-4	18	0,215 +/- 1.1E-3
5	0,230 +/- 6.3E-4	19	0,215 +/- 1.3E-3
6	0,229 +/- 1.1E-3	20	0,214 +/- 1.1E-3
7	0,228 +/- 1.1E-3	21	0,211 +/- 1.1E-3
8	0,227 +/- 1.1E-3	22	0,210 +/- 6.3E-4
9	0,226 +/- 1.1E-3	23	0,209 +/- 1.1E-3
10	0,223 +/- 6.3E-4	24	0,208 +/- 1.1E-3
11	0,222 +/- 1.1E-3	48	0,204 +/- 6.3E-4
12	0,221 +/- 1.1E-3	72	0,203 +/- 1.1E-3
13	0,220 +/- 1.1E-3	96	0,202 +/- 1.3E-3

21a HCl 6M

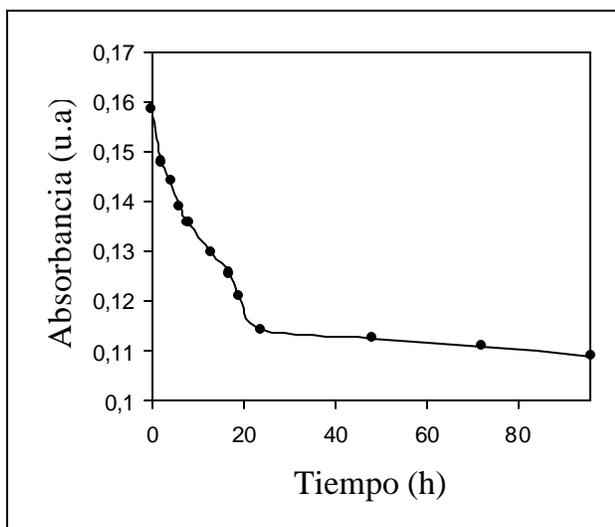
Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)	Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)
0	0,175 +/- 1.3E-3	14	0,149 +/- 0.002
1	0,175 +/- 1.1E-3	15	0,147 +/- 0.002
2	0,174 +/- 1.1E-3	16	0,145 +/- 0.002
3	0,173 +/- 1.1E-3	17	0,144 +/- 0.002
4	0,171 +/- 6.3E-4	18	0,143 +/- 0.002
5	0,170 +/- 6.3E-4	19	0,143 +/- 0.002
6	0,169 +/- 1.1E-3	20	0,140 +/- 0.001
7	0,167 +/- 1.1E-3	21	0,139 +/- 0.002
8	0,165 +/- 1.1E-3	22	0,138 +/- 0.002
9	0,164 +/- 1.1E-3	23	0,137 +/- 0.002
10	0,162 +/- 6.3E-4	24	0,136 +/- 0.002
11	0,158 +/- 1.1E-3	48	0,135 +/- 0.002
12	0,158 +/- 1.1E-3	72	0,122 +/- 0.001
13	0,155 +/- 1.1E-3	96	0,118 +/- 0.001

21b CH₃COOH 6M

Figura 44. Resistencia química del sensor dopado con azul de bromotimol en soluciones concentradas de ácido 30a HCl 6M y 30b CH₃COOH 6M



30a HCl 6M



30b CH₃COOH 6M

Tabla 22. Resistencia química del sensor dopado con azul de bromotimol en soluciones concentradas de ácido 22a HCl 6M y 22b CH₃COOH 6M

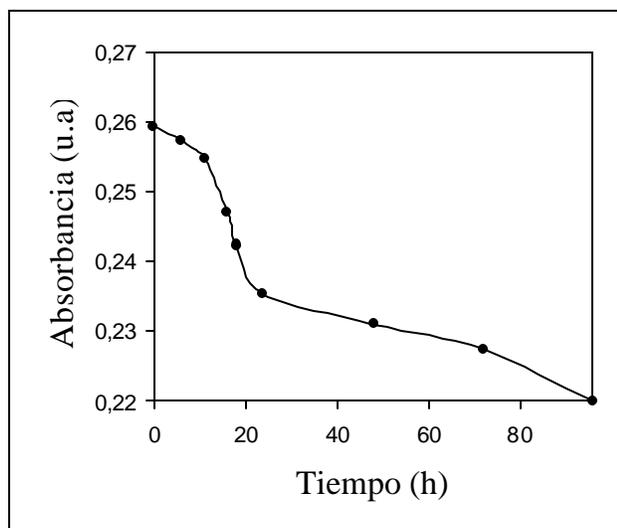
Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)	Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)
0	0,246 +/- 1.3E-3	14	0,238 +/- 1.3E-3
1	0,245 +/- 1.1E-3	15	0,236 +/- 1.1E-3
2	0,245 +/- 1.1E-3	16	0,235 +/- 1.1E-3
3	0,246 +/- 1.3E-3	17	0,231 +/- 1.1E-3
4	0,247 +/- 1.1E-3	18	0,231 +/- 1.1E-3
5	0,246 +/- 1.3E-3	19	0,227 +/- 1.1E-3
6	0,245 +/- 1.1E-3	20	0,219 +/- 1.3E-3
7	0,245 +/- 1.1E-3	21	0,216 +/- 1.3E-3
8	0,244 +/- 1.3E-3	22	0,216 +/- 1.3E-3
9	0,241 +/- 1.1E-3	23	0,208 +/- 1.3E-3
10	0,240 +/- 1.3E-3	24	0,206 +/- 1.1E-3
11	0,240 +/- 1.1E-3	48	0,204 +/- 1.1E-3
12	0,240 +/- 1.1E-3	72	0,204 +/- 1.1E-3
13	0,239 +/- 1.3E-3	96	0,204 +/- 1.1E-3

22a HCl 6M

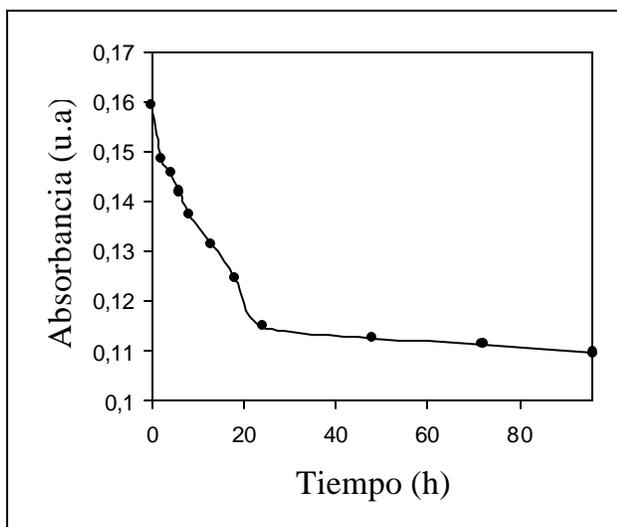
Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)	Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)
0	0,159 +/- 6.3E-4	15	0,129 +/- 1.3E-3
1	0,150 +/- 6.3E-4	16	0,129 +/- 1.3E-3
2	0,148 +/- 6.3E-4	17	0,126 +/- 1.1E-3
3	0,146 +/- 6.3E-4	18	0,124 +/- 1.1E-3
4	0,144 +/- 6.3E-4	19	0,121 +/- 1.1E-3
5	0,141 +/- 6.3E-4	20	0,120 +/- 1.1E-3
6	0,139 +/- 6.3E-4	21	0,119 +/- 1.1E-3
8	0,136 +/- 6.3E-4	22	0,117 +/- 1.1E-3
9	0,135 +/- 1.3E-3	23	0,116 +/- 1.1E-3
10	0,135 +/- 1.1E-3	24	0,114 +/- 6.3E-4
11	0,134 +/- 1.1E-3	48	0,113 +/- 1.1E-3
12	0,132 +/- 6.3E-4	72	0,111 +/- 6.3E-4
13	0,130 +/- 1.3E-3	96	0,109 +/- 6.3E-4
14	0,130 +/- 1.1E-3		

22b CH₃COOH 6M

Figura 45. Resistencia química del sensor dopado con la mezcla de indicadores en soluciones concentradas de ácido 31a HCl 6M y 31b CH₃COOH 6M



31a HCl 6M



31b CH₃COOH 6M

Tabla 23. Resistencia química del sensor dopado con la mezcla de indicadores en soluciones concentradas de ácido 23a HCl 6M y 23b CH₃COOH 6M

Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)	Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)
0	0,259 +/- 1.3E-3	14	0,249 +/- 1.1E-3
1	0,260 +/- 1.1E-3	15	0,248 +/- 1.1E-3
2	0,261 +/- 1.3E-3	16	0,245 +/- 1.1E-3
3	0,261 +/- 1.1E-3	17	0,245 +/- 1.1E-3
4	0,260 +/- 1.1E-3	18	0,240 +/- 1.1E-3
5	0,260 +/- 1.1E-3	19	0,240 +/- 1.1E-3
6	0,258 +/- 1.1E-3	20	0,239 +/- 1.1E-3
7	0,257 +/- 1.1E-3	21	0,239 +/- 1.1E-3
8	0,256 +/- 1.1E-3	22	0,238 +/- 1.1E-3
9	0,256 +/- 1.1E-3	23	0,236 +/- 6.3E-4
10	0,255 +/- 1.1E-3	24	0,230 +/- 6.3E-4
11	0,255 +/- 1.1E-3	48	0,225 +/- 6.3E-4
12	0,251 +/- 6.3E-4	72	0,223 +/- 6.3E-4
13	0,250 +/- 6.3E-4	96	0,218 +/- 6.3E-4

23a HCl 6M

Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)	Tiempo (h)	Absorbancia (u.a)
0	0,159 +/- 1.1E-3	14	0,131 +/- 1.1E-3
1	0,153 +/- 6.3E-4	15	0,131 +/- 1.1E-3
2	0,149 +/- 1.1E-3	16	0,130 +/- 1.1E-3
3	0,147 +/- 1.1E-3	17	0,129 +/- 1.1E-3
4	0,146 +/- 1.1E-3	18	0,124 +/- 1.1E-3
5	0,144 +/- 1.1E-3	19	0,123 +/- 1.1E-3
6	0,141 +/- 6.3E-4	20	0,120 +/- 1.1E-3
7	0,140 +/- 6.3E-4	21	0,120 +/- 1.1E-3
8	0,139 +/- 6.3E-4	22	0,119 +/- 1.1E-3
9	0,135 +/- 1.1E-3	23	0,117 +/- 1.1E-3
10	0,135 +/- 1.1E-3	24	0,115 +/- 1.1E-3
11	0,135 +/- 1.1E-3	48	0,111 +/- 1.1E-3
12	0,133 +/- 1.1E-3	72	0,111 +/- 1.1E-3
13	0,132 +/- 1.1E-3	96	0,109 +/- 1.1E-3

23b CH₃COOH 6M

3.5.2 Estudio óptico de la resistencia térmica de los sensores. La prueba de resistencia térmica se presenta en las **Figuras 32, 33 y 34 (Tablas 24, 25 y 26)**, que muestran la disminución de la banda de absorción a 430 nm característica de un pH neutro, cuando se exponen los sensores a incrementos graduales de temperatura desde 40 °C hasta 200 °C, lo cual se debe al desprendimiento de las moléculas orgánicas de los indicadores que se encuentran en los poros de la matriz vítrea.

Para el sensor dopado con el azul de timol se observa una pérdida de absorción lineal a medida que se incrementa la temperatura, mientras que para los otros dos sensores la pérdida de absorbancia es más pronunciada desde 150 °C para el sensor dopado con azul de bromotimol y de 170 °C para el dopado con la mezcla de indicadores, esto muestra que el sensor va a funcionar adecuadamente en condiciones atmosféricas normales sin sufrir deterioro.

Figura 46. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de timol después del tratamiento térmico.

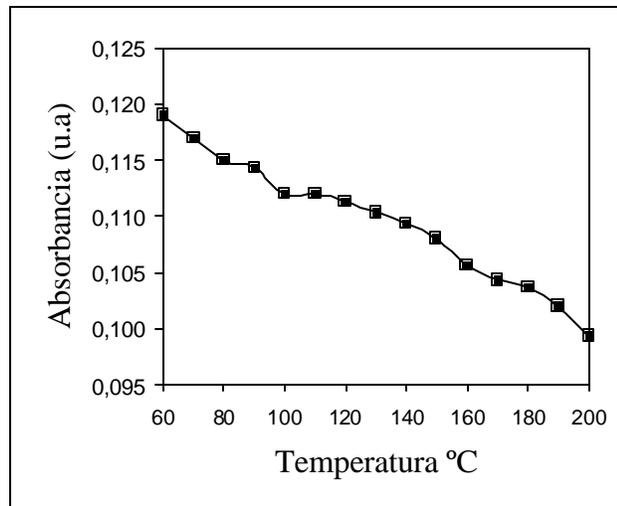


Tabla 24. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de timol después del tratamiento térmico.

Temperatura (°C)	Absorbancia (u.a)
60	0,119 +/- 1.1E-3
70	0,117 +/- 1.1E-3
80	0,115 +/- 1.1E-3
90	0,114 +/- 1.1E-3
100	0,112 +/- 1.1E-3
110	0,112 +/- 1.1E-3
120	0,111 +/- 1.1E-3
130	0,110 +/- 1.1E-3
140	0,109 +/- 1.1E-3
150	0,108 +/- 1.1E-3
160	0,106 +/- 1.1E-3
170	0,104 +/- 1.1E-3
180	0,104 +/- 1.1E-3
190	0,102 +/- 1.1E-3
200	0,099 +/- 1.1E-3

Figura 47. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de bromotimol después del tratamiento térmico.

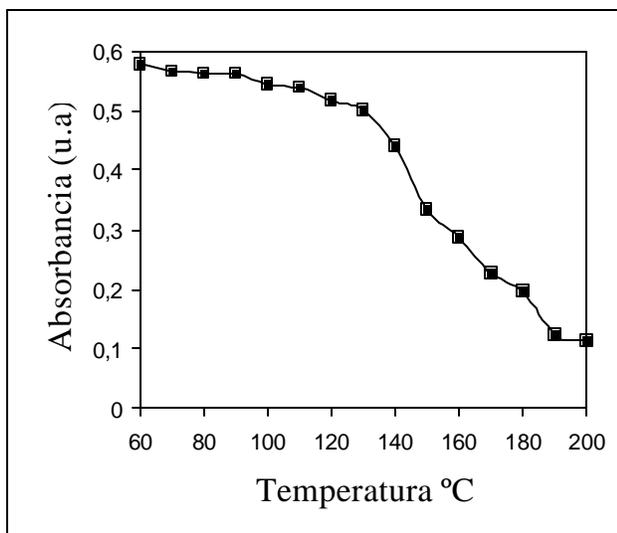


Tabla 25. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con azul de bromotimol después del tratamiento térmico.

Temperatura (°C)	Absorbancia (u.a)
60	0,578 +/- 1.1E-3
70	0,566 +/- 1.1E-3
80	0,563 +/- 1.1E-3
90	0,562 +/- 1.1E-3
100	0,543 +/- 1.1E-3
110	0,538 +/- 1.1E-3
120	0,517 +/- 1.1E-3
130	0,500 +/- 1.1E-3
140	0,440 +/- 1.1E-3
150	0,333 +/- 1.1E-3
160	0,287 +/- 1.1E-3
170	0,227 +/- 1.1E-3
180	0,197 +/- 1.1E-3
190	0,122 +/- 1.1E-3
200	0,113 +/- 1.1E-3

Figura 48. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con la mezcla de indicadores después del tratamiento térmico.

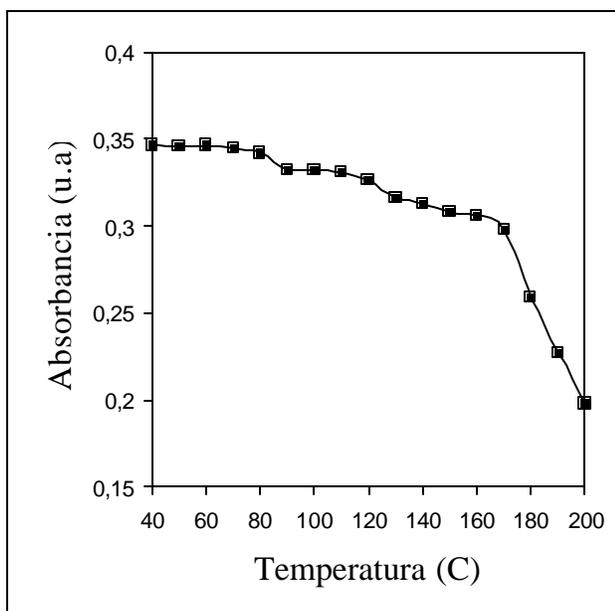


Tabla 26. Decrecimiento de la intensidad de absorción para el sensor dopado con la mezcla de indicadores después del tratamiento térmico.

Temperatura (°C)	Absorbancia (u.a)
40	0,347 +/- 1.1E-3
50	0,346 +/- 1.1E-3
60	0,346 +/- 1.1E-3
70	0,345 +/- 1.1E-3
80	0,342 +/- 1.1E-3
90	0,332 +/- 1.1E-3
100	0,332 +/- 1.1E-3
110	0,331 +/- 1.1E-3
120	0,326 +/- 1.1E-3
130	0,316 +/- 1.1E-3
140	0,313 +/- 1.1E-3
150	0,308 +/- 1.1E-3
160	0,306 +/- 1.1E-3
170	0,298 +/- 1.1E-3
180	0,259 +/- 1.1E-3
190	0,227 +/- 1.1E-3
200	0,198 +/- 1.1E-3

3.5.3 Estudio óptico de la resistencia a la radiación UV de los sensores. Una de las aplicaciones importantes de los sensores es llevar a cabo su función en ambientes abiertos donde estén en contacto con radiaciones UV provenientes del sol, por esta razón fue importante evaluar su resistencia cuando estos sensores se encuentran sometidos a una radiación de este tipo durante 30 horas.

Figura 49. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con azul de timol después de la exposición a la radiación UV.

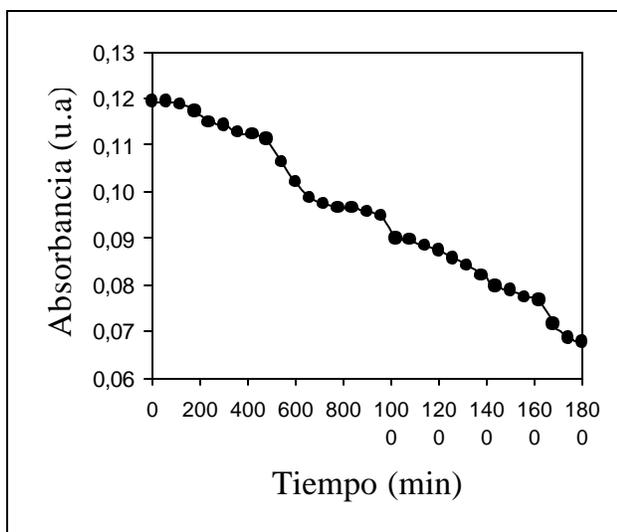


Tabla 27. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con azul de timol después de la exposición a la radiación UV.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)
0	0,119 +/- 1.3E-3	960	0,095 +/- 1.1E-3
60	0,119 +/- 1.3E-3	1020	0,090 +/- 1.1E-3
120	0,119 +/- 1.3E-3	1080	0,090 +/- 1.1E-3
180	0,117 +/- 1.1E-3	1140	0,088 +/- 1.1E-3
240	0,115 +/- 1.1E-3	1200	0,087 +/- 1.1E-3
300	0,114 +/- 1.1E-3	1260	0,086 +/- 1.1E-3
360	0,113 +/- 1.1E-3	1320	0,084 +/- 1.1E-3
420	0,112 +/- 1.1E-3	1380	0,082 +/- 1.1E-3
480	0,111 +/- 1.1E-3	1440	0,080 +/- 1.1E-3
540	0,106 +/- 1.1E-3	1500	0,079 +/- 1.1E-3
600	0,102 +/- 1.1E-3	1560	0,077 +/- 1.1E-3
660	0,099 +/- 1.1E-3	1620	0,077 +/- 1.1E-3
720	0,097 +/- 1.1E-3	1680	0,072 +/- 1.1E-3
780	0,097 +/- 1.1E-3	1740	0,069 +/- 1.1E-3
840	0,097 +/- 1.1E-3	1800	0,068 +/- 1.1E-3
900	0,096 +/- 1.1E-3		

Figura 50. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con azul de bromotimol después de la exposición a la radiación UV.

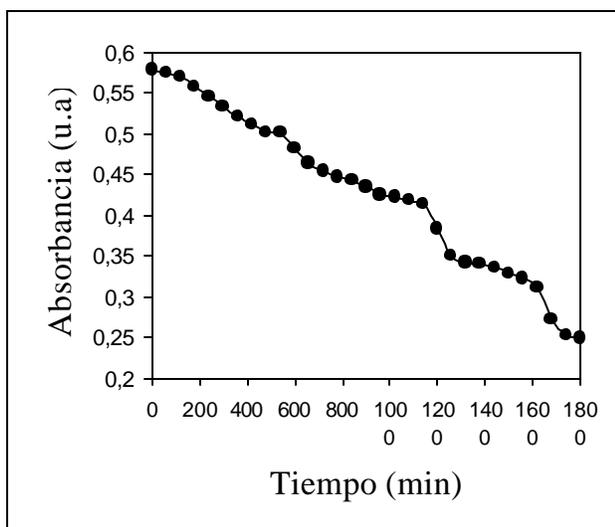


Tabla 28. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con azul de bromotimol después de la exposición a la radiación UV.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)
0	0,578 +/- 1.3E-3	960	0,425 +/- 1.1E-3
60	0,574 +/- 1.1E-3	1020	0,422 +/- 1.1E-3
120	0,569 +/- 1.1E-3	1080	0,418 +/- 1.1E-3
180	0,558 +/- 1.1E-3	1140	0,413 +/- 1.1E-3
240	0,546 +/- 1.1E-3	1200	0,383 +/- 1.1E-3
300	0,534 +/- 1.1E-3	1260	0,350 +/- 1.1E-3
360	0,521 +/- 1.1E-3	1320	0,342 +/- 1.1E-3
420	0,511 +/- 1.1E-3	1380	0,341 +/- 1.1E-3
480	0,501 +/- 1.1E-3	1440	0,336 +/- 1.1E-3
540	0,501 +/- 1.1E-3	1500	0,329 +/- 1.1E-3
600	0,481 +/- 1.1E-3	1560	0,322 +/- 1.1E-3
660	0,464 +/- 1.1E-3	1620	0,312 +/- 1.1E-3
720	0,454 +/- 1.1E-3	1680	0,273 +/- 1.1E-3
780	0,447 +/- 1.1E-3	1740	0,253 +/- 1.1E-3
840	0,442 +/- 1.1E-3	1800	0,248 +/- 1.1E-3
900	0,435 +/- 1.1E-3		

Figura 51. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores después de la exposición a la radiación UV.

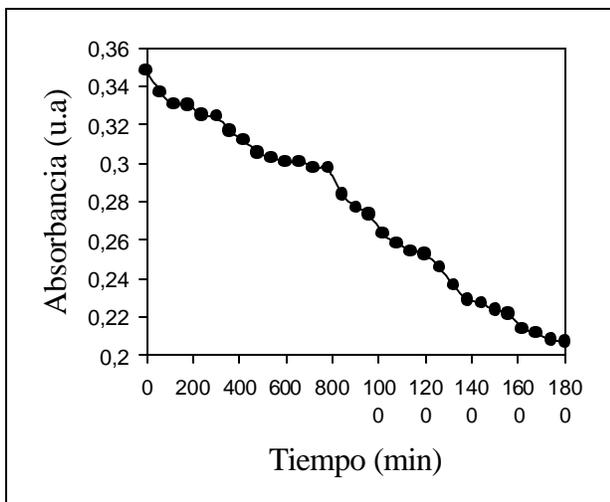


Tabla 29. Variación de la intensidad de absorción máxima para el sensor dopado con la mezcla de indicadores después de la exposición a la radiación UV.

Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Tiempo (min)	Absorbancia (u.a)
0	0,348 +/- 1.1E-3	960	0,273 +/- 1.1E-3
60	0,337 +/- 1.1E-3	1020	0,263 +/- 1.1E-3
120	0,331 +/- 1.1E-3	1080	0,259 +/- 1.1E-3
180	0,330 +/- 1.1E-3	1140	0,254 +/- 1.1E-3
240	0,325 +/- 1.1E-3	1200	0,253 +/- 1.1E-3
300	0,324 +/- 1.1E-3	1260	0,246 +/- 1.1E-3
360	0,317 +/- 1.1E-3	1320	0,237 +/- 1.1E-3
420	0,312 +/- 1.1E-3	1380	0,229 +/- 1.1E-3
480	0,305 +/- 1.1E-3	1440	0,227 +/- 1.1E-3
540	0,303 +/- 1.1E-3	1500	0,224 +/- 1.1E-3
600	0,301 +/- 1.1E-3	1560	0,222 +/- 1.1E-3
660	0,301 +/- 1.1E-3	1620	0,214 +/- 1.1E-3
720	0,297 +/- 1.1E-3	1680	0,212 +/- 1.1E-3
780	0,297 +/- 1.1E-3	1740	0,208 +/- 1.1E-3
840	0,284 +/- 1.1E-3	1800	0,207 +/- 1.1E-3
900	0,277 +/- 1.1E-3		

Las Figuras 49, 50 y 51 (Tablas 27, 28 y 29) ponen de manifiesto una disminución lineal de la intensidad de absorción a 430 nm (banda característica a pH neutro) de alrededor del 50% de la absorbancia inicial en el tiempo de exposición máximo, debido a degradación del indicador.

Para observar cual fue el efecto producido por la radiación UV sobre los sensores se realizó un estudio de la microestructura con un microscopio electrónico de barrido, microgramas que se presentan en las **Figuras 38, 39 y 40**, donde se observa que la fotodegradación no produce agrietamientos o ruptura del recubrimiento vítreo.

Cabe destacar que las pruebas de resistencia anteriormente mencionadas se realizaron bajo condiciones extremas, que en general no se presentan en un medio común, lo que garantiza la vida útil del sensor.

Figura 52. Micrograma del recubrimiento vítreo dopado con azul de bromotimol después de la exposición a la radiación UV.

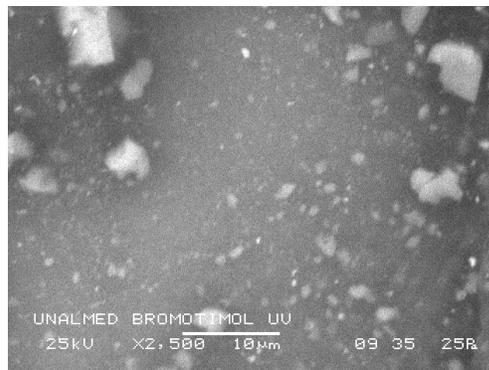


Figura 52. Micrograma del recubrimiento vítreo dopado con azul de timol después de la exposición a la radiación UV.

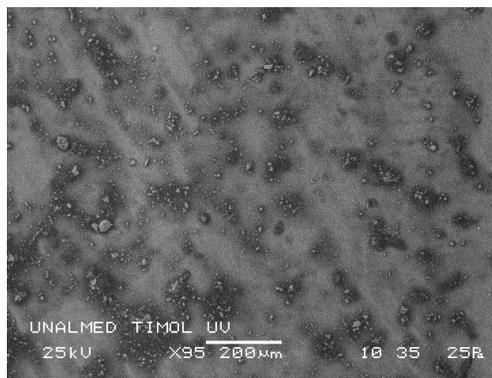
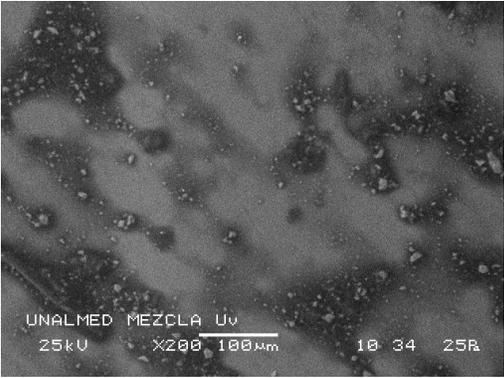


Figura 53. Micrograma del recubrimiento vítreo dopado con la mezcla de indicadores después de la exposición a la radiación UV.



4. CONCLUSIONES

Por medio de la técnica de sol gel se incorporó el ácido α -hidroxi- α,α -bis(5-hidroxycarbacril)- p -toluensulfónico (azul de timol), el dibromotimolsulfonaftaleina (azul de bromotimol) y una mezcla de ellos dentro de una matriz vítrea, comprobándose su utilidad para medir las variaciones de pH en ambientes gaseosos y líquidos por medio de pruebas ópticas.

Se verificó por espectroscopia IR y microscopía electrónica de barrido (normal y acoplado al detector de rayos X EDS) que la matriz vítrea es un soporte para las moléculas orgánicas y que esta disposición no afecta su comportamiento químico normal.

Se determinó los rangos de los sensores en los cuales la observación visual permite diferenciar los medios ácidos o básicos, estableciéndose para el sensor dopado con azul de timol, un rango de pH ácido entre 1-3 y pH básico entre 9-12, para el sensor dopado con azul de bromotimol rangos de pH ácido ente 1-3 y básico entre 10-12 y para el sensor dopado con la mezcla de indicadores los rangos de pH ácido están entre 1- 5 y básico entre 10-12.

Se encontró que los sensores son bastante eficientes en el monitoreo de condiciones altamente ácidas (HCl 1 – 12 M), donde el máximo de absorbancia a la longitud de onda característica, aumenta directamente en función de la concentración molar del ácido.

Se determinó que cuando los sensores están expuestos a una solución ácida, el tiempo adecuado de inmersión para obtener una lectura de absorción óptica confiable debe ser de 10 minutos.

Se determinó que el cambio de longitud de onda y absorbancia cuando los sensores se llevan de condiciones neutras a ácidas acuosas y viceversa, es inmediato y perceptible por el ojo humano, manifestándose en la mínima variación de la longitud de onda y su máxima absorbancia correspondiente.

Se determinó que el tiempo que tardan los sensores para transformar su forma básica a neutra en condiciones gaseosas fue de 1 minuto, perceptible inmediatamente para el ojo humano y demostrando de esta forma que los sensores requieren de periodos de tiempo cortos para estabilizarse.

Se estableció que los sensores después de someterse a un medio ácido gaseoso, tardan 40 minutos en retornar a su forma neutra inicial, demostrándose la estabilidad que tienen los tautómeros ácidos de los respectivos indicadores.

Se encontró que en una exposición de 96 horas los daños que los sensores sufren cuando se someten a soluciones concentradas de ácido, son de 5% y 10% para la exposición del sensor en HCl 6M y CH₃COOH 6M respectivamente.

Se encontró que el sensor dopado con el azul de timol tiene pérdida de absorción lineal a medida que se incrementa la temperatura, mientras que para los otros dos sensores la pérdida de absorbancia es más pronunciada desde 150 °C y de 170 °C para el sensor dopado con azul de bromotimol y la mezcla de indicadores respectivamente.

Se determinó que en la exposición de los sensores a radiación UV se produce una pérdida del máximo de absorción alrededor del 50% sin ocasionar agrietamientos o rupturas del recubrimiento vítreo.

El desarrollo de este trabajo permitió obtener sensores capaces de realizar una medición sencilla y confiable de pH para medios líquidos o gaseosos, que pueden ser empleados en laboratorios de universidades, empresas ó investigaciones específicas que lo requieran.

5. RECOMENDACIONES

Probar y evaluar los sensores en otros tipos de medios (ácidos y básicos) y/o variar sus concentraciones, permitiendo así realizar una aproximación más cercana de su comportamiento en un medio real.

Realizar pruebas de resistencia con otro tipo de ácidos minerales y orgánicos, para ampliar el estudio sobre su durabilidad.

Estudiar la incidencia que tienen las diferentes velocidades de inmersión en el espesor de los recubrimientos vítreos y en consecuencia cómo afecta la funcionalidad y características de los sensores.

Evaluar otra posible aplicación de los sensores modificando la forma o composición del sustrato y estudiar las posibles alteraciones en las propiedades de los recubrimientos vítreos.

Estudiar las condiciones más apropiadas para la retención de los dopantes en la matriz vítrea, utilizando otros alcóxidos diferentes al tetraetóxido de silicio y metiltrietóxido de silicio, cambiando el solvente y/o modificando las condiciones de catálisis.

Debido a la versatilidad del método sol gel para la obtención de sensores cromáticos se recomienda estudiar la incorporación de otras moléculas, orgánicas, biomoléculas, metales, moléculas orgánicas, metales de transición, moléculas luminiscentes, colorantes orgánicos, etc utilizados con otros fines diferentes a la medición de pH.

BIBLIOGRAFIA

ALEXEYEV, V. Quantitative Analysis. MIR publisher. Moscow. 1980, 1600 p.

ALMARAL, S.J.L., *et al.* Preparation and characterization of sol-gel silica based neutral optical density coatings by the addition of graphite particles. Thin Solid Films 423 (2003) 196 – 200.

BIEDUNKIEWICZ, A., JASINSKI, W., LENART, S. Síntesis and growth of Ti-C coatings from the sol gel process. Elsevier Science SOO42-207X(98)0001p. 8 - 9.

CASARES G. J. Tratado de Análisis Químico. 3 ed. Toledo. México : 1927. 365 p.

CHEN, D. Anti-reflection (AR) coatings made by sol gel processes: A review. Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) 313-336

CHAI, C.S. GROSS, K.A. BEN, N.B. Critical ageing of hydroxyapatite sol-gel solutions. Biomaterials 19 (1998) 2291–2296.

CHOU, T.P., CHANDRASEKARAN, C., LIMMER, S.J., SERAJI, S., WU, Y., FORBESS, M.J., NGUYEN, C., CAO, G.Z. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection. Journal of Non-Crystalline Solids 290 (2001) 153-162.

CÓRDOBA, C., PAREDES, O., BENAVIDES, J. *Síntesis de recubrimientos de sílice por sol gel dopados con metales nobles y determinación de sus constantes ópticas n, j y k.* Informe final de investigación. Reporte al sistema de investigaciones .Universidad de Nariño. 2003

CORRALES, Z. F., INSUASTY, B. O., YATES, B. Análisis Orgánico Clásico y Espectral. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Santiago de Cali. Marzo. 1999

Di GIAMPAOLO, A.R., MEDINA, M., REYES, R., VELEZ, M. Zinc phosphate interlayer for sol gel derived aluminosilicate coating on AISI-1010 carbon steel. Surface and Coatings Technology 89 (1997) 31-37.

DIEUDONNE, S.C., VAN DER DOLDER, J., RUIJTER, J.E., PALDAN, H., PELTOLA, T., VAN'T, H.M.A., HAPPONEN, R.P., JANSEN, J.A. Osteoblast differentiation of bone marrow stromal cell cultured on silica gel and sol-gel derived titania. Biomaterials 23 (2002) 3041–3051.

DOMINIQUE, P.L., GASSER, B., SCHLAPBACH, L. Evaluating mechanical adhesion of sol-gel titanium dioxide coatings containing calcium phosphate for metal implant application. *Biomaterials* 21 (2000) 2193-2201.

DU, J.Y., DAMRON, M., TANG, G., ZHENG, H., CHU, C.J., OSBORNE, H.J. Inorganic/organic hybrid coating for aircraft aluminum alloy substrates. *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 226-232.

FISCHER, R.B., PETERS, D.G. *Análisis Químico cuantitativo*. 3 ed. Interamericana, México : 1970. 452 p.

FERNÁNDEZ, J. M. *El Vidrio*. Centro Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 1994

FLORES, D. L. L., ESPINOZA, B. F. J., YÁNEZ, L. J. M., MENDOZA, G. A., RAMÍREZ, B. R., GONZALES, H. J. Qualitative evaluation of sol gel SiO₂ as a protective layer for soft surfaces. *Surface and Coatings Technology* 148 (2001) 1-7.

GARCIA, C. L.A., MENDOZA, G. O., PEREZ, R. J.F., GONZALES, H.J. Structural characterization and properties of colloidal silica coatings on Copper substrates. *Materials Letters* 56 (2002) 450-453.

GALLARDO, J., DURAN, A., Di MARTINO, D., ALMEIDA, R.M. Structure of inorganic and hybrid SiO₂ sol gel coatings studied by variable incidence infrared spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 298 (2002) 219-225.

GARCIA, M.A., PAJE, S.E., VILLEGAS, M.A., LLOPIS, J. Preparation and characterisation of calcein-doped thin coatings. *Appl. Phys. A* 74, 83-88 (2002)

GERRITSEN, M., KROS, A., SPRAKEL, V., LUTTERMAN, J.A., NOLTE, R.J.M., JANSEN, J.A., Biocompatibility evaluation of sol-gel coatings for subcutaneously implantable. *Biomaterials* 21 (2000) 71-78.

HENCH, L. and WEST, J. *The Sol Gel Process: Chemical Review*. Volume 78. Number 98. Florida. 1990

HAAS, K.H., AMBERG, S., ROSE, K., SCHOTTNER, G. Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER) and their combination with vapor deposited inorganic thin films. *Surface and Coatings Technology* 111 (1999) 72 - 79.

HENCH, L.L. Sol gel materials for bioceramic applications. *Solid State & Materials Science* 1997, 2-604-610.

- HONG, L.J., OK, P.B. Transparent conducting Zn O : Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films* 426 (2003) 94–99.
- HONG LEE, J., KYOUNG, K.N., BYUNG-OK, P. Effects of ultrasound on crystallization behavior and ferroelectric properties of sol gel derived Pb (Zr, Ti)O₃ thin films. *Journal of Crystal Growth* 249 (2003) 531–537
- IKETANI, K., SUN, R., MONTOYUKI, T., HIROTA, K., YAMAGUCHI, O. Sol gel derived TiO₂/ poly (dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 507–513.
- IVANOVA,T., HARIZANOVA, A., SURTCHEV, M., NENOVA, Z. Investigation of sol-gel derived thin films of titanium dioxide doped with vanadium oxide. *Solar Energy Materials & Solar Cells* No. 76. 2003. 56 p.
- JOSHUA D.Y., DAMRON, N., TANG, G., ZHENG, H., CHU, C.J., OSBORNE, J. Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates. *Progress in Organic Coatings*. No. 41. 2001. 226 – 232.
- KRON, J., SCHOTTNER, G., DEICHMANN, K. Glass design via hybrid sol gel materials. *Ž . Thin Solid Films* No. 392. 2001. 236 - 242.
- KROS,A., GERRITSEN,M., VERA, S.I., SOMMERDIJK, N, A. J. M., JANSEN, J.A., NOLTE, R.J.M. Silica-based hybrid materials as biocompatible coatings for glucose sensors. *Sensors and Actuators B* 81 (2001) 68-75
- KIRK, P.B., FILIAGGI, J., SODHI, R.N., PILLIAR, R.M. Evaluating sol-gel ceramic thin films for metal implant applications:III. In Vitro Aging of sol gel derived zirconia films on Ti-6Al-4Va. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 48: 424–433, 1999.
- Lev, O. et al. *Analytical Chemistry*. 1995, Vol 1. No. 67, p. 22A-30A.
- MANSO, M., LANGLET, M., MARTINEZ, D. J.M. Testing sol gel CaTiO₃ coatings for biocompatible applications. *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 447–450.
- MANSUR, H.S., VASCONCELOS, W.L., LENZA, R.F.S., OREFICE,R.L., REIS, E.F., LOBATO, Z.P. Sol-gel silica based networks with controlled chemical properties.
- MILELLA,E., COSENTINO,F., LICCIULLI,A., MASSARO,C. Preparation and characterisation of titania/hydroxyapatite composite coating obtained by sol-gel process. *Biomaterials* 22 (2001) 1425}1431.

MALINS, C., BUTLER, T. M., MacCRAITH, B.D. Influence of the surface polarity of dye-doped sol gel glass films on optical ammonia sensor response. *Thin Solid Films* 368 (2000) 105-110

MALZBENDER, J., TOONDER, J.M.J Den., BALKENENDE, A.R., WITH, G. Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass. *Materials Science and Engineering R* 36 (2002) 47-103.

MATHUR, S., VEITH, M., HAAS, M., SHEN, H., LECERF, N., HUCH, V. Single-Source sol-gel synthesis of nanocrystalline $ZnAl_2O_4$: structural and optical properties.

MO LIU, D., TROCZYNSKI, TSENG, W.J. Ageing effect on the phase evolution of water-based sol-gel hydroxyapatite. *Biomaterials* 23 (2002) 1227– 1236.

MORRISON, T., BOYD, R. N. *Química Orgánica*. Ed Addison Wesley Iberoamericana. Massachusetts. 1987

NIKOLIC, L. and RADONJIC, L. Effect of the silica sol gel coatings on the properties of glass substrate. *Ceramics International* 24 (1998) 547-552.

OH, E.O., CHAKRABARTI, K., JUNG, H.Y., WHANG, C.M. Microstructures and mechanical properties of organically modified silicate prepared under various process conditions. *Materials Science and Engineering B90* (2002) 60–66.

PIERRE, A. C. *Introduction to Sol Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers. Boston. Dordrecht. London. 1998. 15 p.

RAJENDRAN, V., NISHARA, B.A., AZOOZ, M.A., EL BATAL, F.H. Microstructural dependence on relevant physical-mechanical properties on SiO_2 - Na_2O - CaO - P_2O_5 biological glasses. In : *Biomaterials*. No. 23 (2002) 4263 – 4275

SAN VICENTE, G., MORALES, A., GUTIERREZ, M.T. Preparation and characterization of sol-gel TiO_2 antireflective coatings for silicon. *Thin Solid Films* 391 2001 133-137.

SASSI, Z., BUREAU, J.C., BAKKALI, A. Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels previously identification of the networks inside the hybrid material. *Vibrational Spectroscopy* 28 (2002) 299-318.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Ed. John Wiley and Sons, fourth edition. California. 1963.

SKOOG, D., WEST, D. Fundamental of Analytical Chemistry. Ed. Holb, Rinehart and Winston. 2 edition. USA. 1969.

VILLEGAS, M.A., PASCUAL, L., PAJE, S.E., GARCIA, M.A., LLOPIS, J. Eriochrome cyanine doped sol-gel coatings. Optical behavior against pH. Journal Of the European Ceramic Society 20 (2000) 1621-1628

VILLEGAS, M.A., APARICIO, M., DURAN, A. Thick sol-gel coatings based on the B_2O_3 - SiO_2 system. Journal of Non-Crystalline Solids 218 (1997) 146-150.

VILLEGAS, M.A. Chemical and microstructural characterization of sol-gel coatings in the ZrO_2 - SiO_2 system. *Ž*. Thin Solid Films 382 2001 124-132.

VROON, Z.A.E.P., SPEE, C.I.M.A.. Sol gel coatings on large area glass sheets for electrochromic devices. Journal of Non-Crystalline Solids 218 (1997) 189-195.

VILLEGAS, M.A., PASCUAL, L. Chemical and optical properties of dye-doped sol gel films. Journal Of Materials Science 35 (2000) 4615-4619.

VILLEGAS, M.A., GARCIA, M.A., PAJE, S.E., LLOPIS, J. Incorporation and optical behaviour of 4-dimethylaminazobenzene in sol-gel silica thin coatings. Journal Of the European Ceramic Society 22 (2002) 1475-1482.

VILLEGAS, M.A., PASCUAL, L. Sol-gel silica coatings doped with a pH-sensitive chromophore. Thin solid films 351 (1999) 103-108.

WADE, L. G. Química Orgánica. Ed Limusa. México. 1993

WILLARD, H. H., MERRITT, L.L., DEAN, J.A. Instrumental Methods of Analysis. D. Van Nostrand Company, Inc. London : 1951. p.

ZERGIOTI, I., LAAT, A.W.M., GUNTOW, U., HUTTER, F., MAERTEN, O. Laser sintering of perovskite-oxide and metal coatings by the sol gel process.