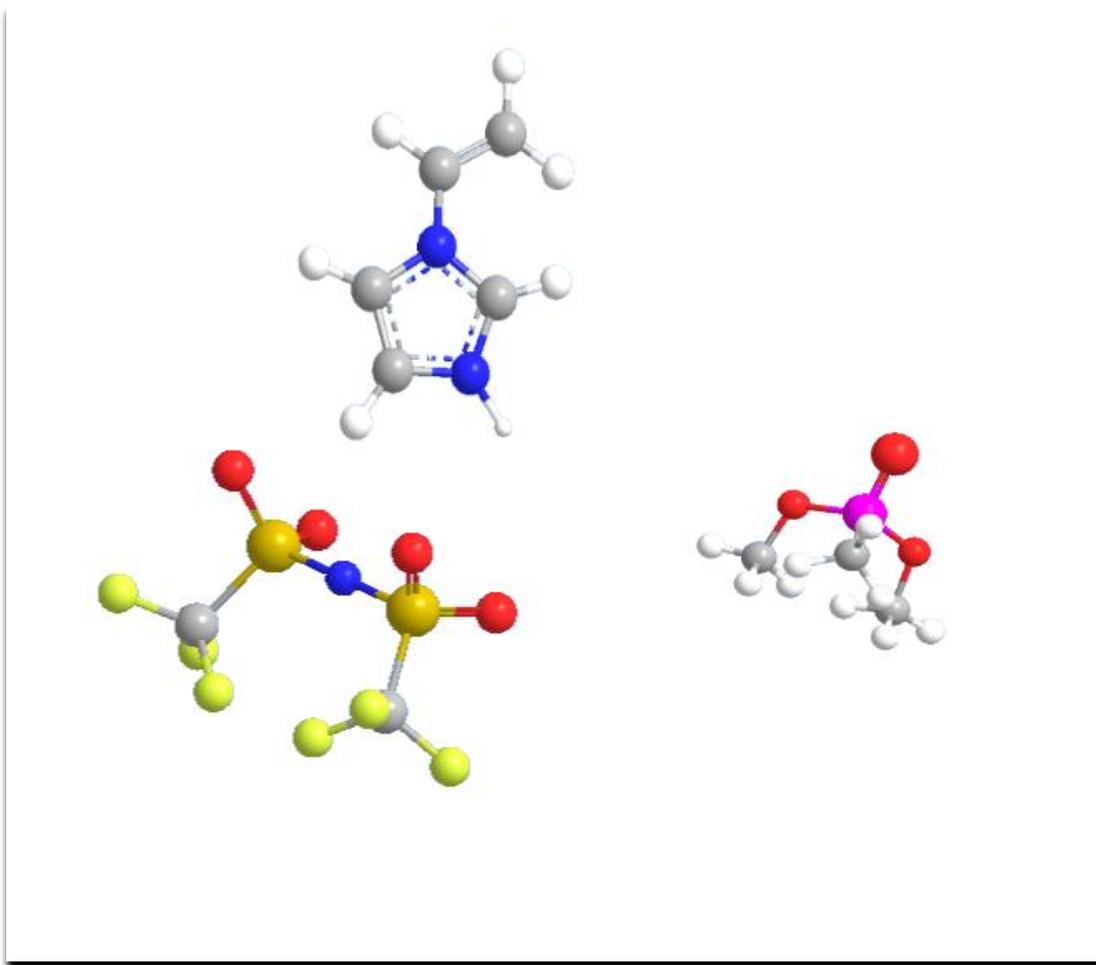


Grado en química

Trabajo fin de grado

# ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE VAPORES NEUROTÓXICOS SOBRE POLÍMEROS BASADOS EN IMIDAZOL



**Lorién Bryn Val Williams**

Director: M<sup>a</sup> Pilar Pina Iritia

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza.



## **Acrónimos:**

°C	Grados centígrados
S	Segundo (tiempo)
H	Hora (tiempo)
mg	miligramo (masa)
min	Minuto (tiempo)
mL	Mililitro (volumen)
μL	Microlitro (volumen)
TFG	Trabajo Fin de Grado
UV	Ultravioleta
LI	Líquido iónico
MIL	Líquido iónico monomérico
PIL	Líquido iónico polimérico
COFs	Compuestos organofosforados
ACE	Acetilcolinesterasa
AC	Acetilcolina
DMMP	Metilfosfonato de dimetilo
CG-MS	Cromatógrafo de gases de masas
L-L	Líquido-líquido
ppm	Partes por millón(concentración)
Q	Caudal

## RESUMEN

En este Trabajo Fin de Grado se han estudiado estrategias de preparación de recubrimientos poliméricos sobre la pared interna de microconcentradores a partir del precursor prótico bis(trifluorosulfonyl)imidato de 1-H-3-vinylimidazolium para su aplicación posterior en captura y preconcentración de vapores de agentes neurotóxicos presentes en corrientes altamente diluidas.

En primer lugar se han evaluado dos alternativas tanto estática (sobre la base del chip) como dinámica (chip sellado) para conseguir un recubrimiento homogéneo y controlado modo reproducible de microconcentradores disponibles en el laboratorio. Para ello se ha estudiado la influencia de distintos parámetros entre los que destacan, solvente del LI, concentración de la disolución precursora, caudal de inyección, tipo de flujo y tiempo de circulación de la solución precursora fresca a través del microdispositivo. En segundo lugar, se ha llevado a cabo la polimerización de los recubrimientos obtenidos mediante radiación UV a través de la ventana de Borofloat que sella el microconcentrador grabado en silicio. Para ello ha sido necesario adecuar previamente los tiempos de polimerización. Los recubrimientos obtenidos se han caracterizado fundamentalmente mediante: inspección visual, espectroscopía de absorción en el IR (FTIR).

Finalmente los micro-preconcentradores preparados han sido estudiados en adsorción de vapores de DMMP, como simulante de Gas Sarín, a concentraciones de interés. De la comparación con resultados obtenidos en microconcentradores análogos recubiertos de TENAX, se concluye que la estrategia de deposición en continuo durante 15 min del precursor prótico bis(trifluorosulfonyl)imidato de 1-H-3-vinylimidazolium sobre la pared del microconcentrador en unas condiciones experimentales determinadas, conduce a excelentes propiedades de adsorción en dinámico. Además el tipo de interacciones soluto-solvente DMMP-PIL junto con la estabilidad térmica del PIL permiten la regeneración de los microdispositivos para un uso prolongado.

### **Abstract:**

This Final Degree Project has entailed the study of strategies to prepare polymer coatings on the internal walls of micro-concentrators based on the protic precursor of 1-H-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide for subsequent application in the capture and preconcentration of neurotoxic agent vapours present in highly diluted currents.

First, two alternatives have been assessed, static (on the base of the chip) and dynamic (sealed chip), to achieve, in a reproducible manner, a homogeneous and controlled coating of micro-concentrators available in the laboratory. To this end, the influence of different parameters has been studied, noteworthy among which are the LI solvent, concentration of the precursor dissolution, injection flow volume, type of flow and circulation time of the fresh precursor solution through the micro-device. Second, the coatings obtained by means of UV radiation through the Borofloat window, which seals the micro-concentrator engraved in silicon, were polymerised. For this, it was necessary to previously adapt the polymerisation times. The coatings obtained were mainly characterised through: visual inspection, absorption spectroscopy in IR (FTIF).

Finally, the prepared micro-preconcentrators have been studied in DMMP vapour adsorption, such as Sarin Gas simulant, at concentrations of interest. Based on the comparison with results obtained in similar TENAX coated micro-concentrators, it is concluded that the continuous deposition strategy, over a 15-minute period, of the protic precursor of 1-H-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, on the micro-concentrator wall in certain experimental conditions, leads to excellent dynamic adsorption properties. Further, the type of DMMP-IL solute-solvent interactions, together with the PIL thermal stability, permit the regeneration of micro-devices for prolonged use

## Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>6</b>
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>11</b>
<b>3. Método experimental.....</b>	<b>11</b>
3.1 Fabricación del microconcentrador .....	11
3.2 Adsorbentes utilizados .....	12
3.3 Método de deposición de los adsorbentes .....	13
3.3.1 Deposición estática .....	13
3.3.1 Deposición dinámica .....	13
3.4 Cuantificación de la cantidad de material adsorbente incorporada.....	14
3.5 Caracterización de las propiedades preconcentración del microdispositivo .....	16
<b>4. Discusión de los resultados.....</b>	<b>18</b>
4.1 Polimerización “in situ” del MIL .....	18
4.2 Análisis de la influencia de la concentración de MIL en la disolución precursora.....	18
4.2.1 Método estático.....	18
4.2.2 Método dinámico.....	19
4.3 Identificación de los dispositivos utilizados .....	20
4.4 Evaluación de las propiedades de adsorción dinámica de los microconcentradores preparad.....	21
4.4.1 devaluación de la capacidad de adsorción de microconcentradores de PIL.....	21
4.4.2 Comparación de las propiedades de adsorción dinámica de microconcentradores de PIL preparados por flujo bifásico.....	22
4.4.3 Comparación con microconcentradores de TENAX: TENAX vs PIL.....	24
<b>5. Conclusión.....</b>	<b>25</b>
<b>6. Bibliografía .....</b>	<b>25</b>

## **1. Introducción**

Los compuestos organofosforados (COFs) <sup>[1]</sup> son compuestos altamente tóxicos cuya estructura química básica se representa en la Figura 1.1. La diversidad de estos compuestos es debido a los diferentes sustituyentes de este. Los grupos R1 y R2 pueden ser alquilos, alcoxi o grupos amino y el sustituyente X es un buen grupo saliente, como un haluro, ciano o fenol. La reactividad de estos grupos varía según la estructura final. El doble enlace entre el fósforo y el oxígeno lo hace altamente reactivo debido a que es electrófilo. Los grupos altamente reactivos con el fósforo son nitro, ciano o éster. Los grupos desactivantes del mismo son grupos hidroxilo o ácidos carboxílicos.

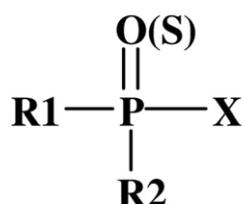
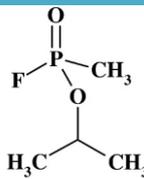
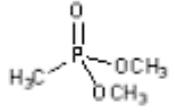


Figura 1.1 Estructura química básica de los COFs

La toxicidad de los compuestos COFs se transmite vía ACE (acetilcolinesterasa), enzima electrolítica responsable de la destrucción y terminación de la actividad biológica del neurotransmisor acetilcolina (AC). Con la acumulación de la AC se altera el funcionamiento normal del impulso nervioso, de ahí que sean comúnmente denominados agentes neurotóxicos. La intoxicación debido a COFs es de gran relevancia tóxica en los países industrializados; y esta se produce generalmente por vía oral, inhalación o por adsorción dérmica en menor grado. En países desarrollados, el envenenamiento por COFs es debido principalmente al uso de pesticidas produce un alto grado de mortalidad. Un elevado número de víctimas está presente en regiones rurales debido a la contaminación de las aguas de regadío para usos agrícolas. De los miles de víctimas registrados por año en todo el mundo, aunque consideradas accidentales, la mayoría se atribuyen a intentos de suicidio por ingestión de dosis letales. Además, el uso desmedido de pesticidas supone un gran riesgo para otros organismos y el medio ambiente en su conjunto.

Dada su alta toxicidad, los COFs han sido utilizados como armas de guerra química y ataques terroristas. Entre estos destacan los agentes nerviosos utilizados durante la guerra de los 80 entre Iran-Irak contra los civiles por las tropas iraquíes, y durante los ataques terroristas de la sección Aum Shinrikyo en Japón. Un ejemplo de este tipo de compuestos de guerra química es el Sarín (Figura 1.2.a), utilizado en ambos acontecimientos. En la investigación con COFs se utiliza convencionalmente el metilfosfonato de dimetilo (DMMP) como gas simulante debido a su escasa toxicidad y similar estructura (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Características Sarin y DMMP

	Sarin	DMMP
<b>Estructura</b>		
<b>Designación OTAN</b>	GB	-
<b>Descubierto</b>	1938	-
<b>Apariencia</b>	Líquido incoloro	Líquido incoloro
<b>Olor</b>	Ninguno	Ninguno
<b>Densidad (relativa al aire)</b>	4,8	1,145
<b>Vapor de Presión de vapor</b>	331 Pa	<10 Pa
<b>LCt<sub>50</sub> - inhalación (t=2min(sarin),t=60min(DMMP))</b>	17,5 mg/m <sup>3</sup>	2,61·10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup>

Los únicos antídotos, como reactivadores de la ACE, son la oximas, pero no se conoce que sean eficientes contra todos los COFs, por lo tanto su eficacia sigue en vías de desarrollo soportada por estudios clínicos. Debido a la amenaza que representan los COFs para la salud humana y los ecosistemas, es necesaria su detección y control. Existen varias técnicas para la detección de pesticidas en el medio ambiente basadas en ensayos *enzimáticos*<sup>[2]</sup> técnicas espectroscópicas (fluorescencia <sup>[3]</sup>); luminiscencia mediante *complejos* de europio <sup>[4]</sup>. En cuanto a adsorbentes selectivos hacia COFs, destaca el empleo de nanotubos de carbono para extracción en fase sólida de pesticidas<sup>[5]</sup>, de nanopartículas comerciales (tamaño inferior a 20 nm) basadas en sílice y sílice/alúmina (cuyos datos de interés es la cantidad de DMMP adsorbida por estos, 200 y 100 µg de DMMP por gramo de adsorbente en presencia de 3 ppmV de DMMP)<sup>[6]</sup> y de materiales poliméricos de coordinación porosos basados en Cu  $[[\text{Cu}_4\text{Cl}]_3(\text{TPB}-3\text{tz})_8]^{3-}$  tales como NENU-11, NENU-3, HKUST-1, y MOF-5 <sup>[7]</sup>.

Las propiedades físico-químicas de los líquidos iónicos están abriendo numerosas aplicaciones en campos emergentes, entre las que se encuentra su utilización como fase estacionaria en procesos de adsorción y cromatografía. Denominamos líquidos iónicos (LIs) <sup>[8]</sup> a aquellas sales conocidas por sus altos puntos de ebullición, sobre los 100°C o mayor y bajos puntos de fusión, de hasta -100°C. En la mayoría de casos están compuestos de un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico. Se ha estimado que hay 10<sup>18</sup> combinaciones posibles de líquidos iónicos debido a su habilidad para intercambiar sus correspondientes mitades catiónicas/aniónicas. Entre las familias de LIs más comúnmente descritos en la literatura destacan los basados en cationes amonio, imidazolio y fosfonio, y en aniones como: bis(trifluorometilsulfonil)imida, taurinato, bis(pentafluoroetilsulfonil)imida, tetrafluoroborato o tetracianoborato.

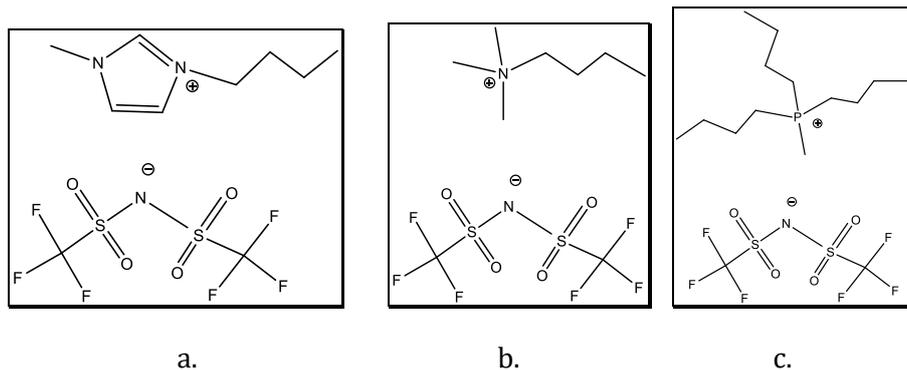


Figura 1.3 LI comunes: a. bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-4-metilimidazolio ( $T^a$  fusión=2°C) b. bis(trifluorometilsulfonyl)imida de butiltrimetil amonio ( $T^a$  fusión=75°C) c. bis(trifluorometilsulfonyl)imida de tributilmetilfosfonio ( $T^a$  fusión=52°C)

Las principales propiedades que presentan los LIs son su alta estabilidad térmica baja o nula presión de vapor y su carácter no inflamable. Como resultado del elevado número de combinaciones posibles catión/anión, y de las interacciones intramoleculares resultantes (interacciones de tipo van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones electrostáticas...) sus valores de viscosidad, conductividad y miscibilidad en diferentes disolventes son muy variados.

Desde su descubrimiento en 1914 [8], los líquidos iónicos han sido estudiados para múltiples disciplinas de la química. En particular las aplicaciones los líquidos iónicos en la química analítica han tenido mucho éxito, lo que ha contribuido en una rápida evolución de los mismos en este campo. Gracias a sus propiedades los líquidos iónicos son de interés práctico para muchas aplicaciones analíticas: como disolventes en microextracciones (membranas de fibra hueca, microextracción L-L y microextracción con jeringa), como adsorbentes en extracción en fase sólida y tanto LIs como PILs (líquidos iónicos poliméricos) en microextracción en fase sólida, en sensores electroquímicos (parte de la composición del electrodo) en biosensores (inmovilización del elemento de reconocimiento molecular, en cromatografía de líquidos de alta sensibilidad, electroforesis capilar, espectrometría de masas o cromatografía de gases en fase estacionaria.

Entre ellas destaca la utilización de líquidos iónicos como sustitutos de disolventes orgánicos en los procesos de preparación de muestras para su análisis posterior. Junto a su capacidad como disolvente hay que añadir una selectividad excepcional hacia determinados grupos específicos de diferentes compuestos. Por ejemplo, para solutos con sustituyentes polares, grupos éster o hidroxilo, un líquido iónico puede crear interacciones dipolares. Análogamente la presencia de largas cadenas alquilo alifáticas puede mejorar la habilidad para experimentar interacciones de dispersión de London con solutos no polares.

En las últimas décadas, la cromatografía de gases (CG) se ha convertido en la técnica más popular para la separación, identificación y cuantificación de analitos volátiles y semivolátiles en muestras complejas. La separación de analitos en la columna cromatográfica es un requisito fundamental para el análisis. Así pues, los líquidos iónicos han atraído una atención considerable como fases estacionarias, debido a su alta

estabilidad térmica y a sus múltiples posibilidades de solvatación para analitos con diferentes grupos funcionales.

Este trabajo pretende el estudio de las propiedades de adsorción de vapores de metilfosfonato de dimetilo DMMP, simulante de agentes G de guerra química, en concentraciones de ppmV sobre películas finas resultantes de la polimerización UV del líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-H-3-Vinil imidazolio. El grupo de investigación NFP en el que se ha realizado este TFG tiene experiencia previa con este LI y aplicación como electrolito sólido en pilas de intercambio de protones [9].

En la temática específica de este TFG, cabe destacar la irrupción de los líquidos iónicos como fase estacionaria en columnas cromatográficas para mejorar la separación de COFs presentes en mezclas multicomponentes complejas [10]. El modelo de solvatación propuesto por Abraham [11] se utiliza para describir el proceso de solvatación de un soluto en un solvente, en este caso la fase estacionaria de la columna cromatográfica. Para el caso de líquidos iónicos como solvente, este proceso implica tres etapas: i) generación de cavidades de tamaño adecuado en el solvente (LI); ii) reorganización de las moléculas del solvente (LI) alrededor de cada cavidad; iii) migración del soluto (analito) al interior de la cavidad produciendo interacciones soluto-solvente. Cada molécula de soluto interactúa de diferente forma con el solvente, las interacciones se deben a grupos funcionales: ácidos, básicos, electro-aceptores, electro-donores y aromáticos.

De acuerdo al modelo de Abraham, la constante de distribución o reparto de un determinado soluto en el líquido iónico,  $K_s$ , se puede expresar como:

$$\log K_s = c_{\text{cation}} + c_{\text{anion}} + (e_{\text{cation}} + e_{\text{anion}})E + (s_{\text{cation}} + s_{\text{anion}})S + (a_{\text{cation}} + a_{\text{anion}})A + (b_{\text{cation}} + b_{\text{anion}})B + (l_{\text{cation}} + l_{\text{anion}})L$$

Donde  $K$  es la constante de distribución o reparto del soluto en el líquido iónico. Las donde las variables independientes en mayúsculas de la ecuaciones son descriptores del soluto:  $E$  es la refractividad molar de exceso en unidades de  $(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}/10)$ ,  $S$  es la dipolarizabilidad/polarizabilidad,  $A$  y  $B$  representan respectivamente la acidez y la basicidad de los enlaces de hidrógeno, y  $L$  es el coeficiente de partición del soluto en hexadecano (solvente) a 298 K. Mientras que los términos en minúsculas son los descriptores análogos a los anteriores para el líquido iónico (solvente), tanto para la parte catiónica como la aniónica y que son representados como:  $e$  la habilidad del LI a interactuar mediante electrones  $\pi$  y  $n$  del soluto,  $s$  es la dipolaridad/polarizabilidad del LI,  $a$  define la afinidad por solutos ácidos,  $b$  la afinidad por solutos básicos y  $l$  las fuerzas de dispersión.

Los descriptores específicos del soluto ( $E$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $B$  y  $L$ ) están definidos para muchos de ellos (ver Tabla 1.2). Para el soluto DMMP destacan los valores de polarizabilidad ( $S$ ) y carácter básico ( $B$ ). A partir de la determinación experimental mediante cromatografía de  $K_s$ , los parámetros de interacción ( $c$ ,  $e$ ,  $s$ ,  $a$ ,  $b$  y  $l$ ) del líquido iónico pueden ser estimados mediante ajuste. A modo de ejemplo, la Tabla 1.2 recoge los valores así obtenidos en la literatura [11] para LIs basados en imidazol que comparten el mismo anión que en este trabajo (bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butyl-3-metilimidazol) que destaca por la magnitud de los valores de  $s$  (dipolaridad/polarizabilidad del LI) y  $a$  (basicidad de sus enlaces de hidrógeno).

Tabla 1.2. Descriptores específicos para el DMMP como soluto y parámetros de interacción estimados a 40°C para líquidos basados en imidazol

<b>Soluto</b>		<b>E</b>	<b>S</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>L</b>
DMMP <sup>[12]</sup>		0,205	1,62	0,00	1,01	3,903
<b>Solvente</b>	<b>c</b>	<b>e</b>	<b>s</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>l</b>
1-butil-3-metilimidazol bis(trifluorometansulfonil)imida <sup>[11]</sup>	-2.868	0	1.889	2.016	0.362	0,634
bis(trifluorometansulfonil)imidato de 1-butil-2,3 dimetilimidazol <sup>2</sup>	-2.934	0.073	1.964	2.033	0.125	0,636
bis(trifluorometansulfonil)imidato de 1-hexil-tetra metilimidazol <sup>2</sup>	-2.801	0.206	1.717	1.966	0	0,701
bis(trifluorometansulfonil)imidato de 1-octil-tetra metilimidazol <sup>2</sup>	-2.893	0.222	1.678	1.944	0	0,715

A nivel comercial, la columna capilar SLB-IL100 basada en el líquido iónico dicatiónico bis(trifluorometilsulfonil)imidato de 1,9-di(3-vinilimidazolio)nonano destaca por su elevada polaridad y altas temperaturas de operación (230 °C). El líquido iónico dicatiónico bistrifluometilsulfonato de 1,9-di(3-vinilimidazolio)nonano ha demostrado mayor selectividad que las columnas comerciales comunes polares (basadas en PEG) en la separación de COFs (DMMP entre otros) de otros compuestos orgánicos de volatilidad similar <sup>[13]</sup>

Con el desarrollo de las aplicaciones de los LIs como fase estacionaria y capacidad de adsorción se ha empezado a estudiar su uso en microdispositivos. Entre estos destaca el estudio de Masoud Agah <sup>[14]</sup> centrado en, el método de deposición del LI (bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butilpiridinio), ya sea dinámico o estático, para la funcionalización de microcolumnas cromatográficas preparadas mediante procesos de microfabricación en sala blanca en separación de mezclas de complejos químicos.. Otras aplicaciones son la microextracción en fase sólida mediante fibras huecas de acero que incorporan el LI (hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio) como adsorbente mediante un proceso de coating <sup>[15]</sup>, sistemas de microfluídica, que utilizan un LI basado en imidazol (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio), de dos fases inmiscibles (LI y agua) para trabajar a altas presiones<sup>[16]</sup>, microextracción L-L mediante un microdispositivo en forma de tubería que utiliza un LI (bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio) para detectar y cuantificar el contenido de mercurio en agua gracias a su inmiscibilidad <sup>[17]</sup> y micro-batería, cuya estructura multicapa de un gel electrolítico de LI (trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio basado en imidazol facilita el transporte de iones <sup>[18]</sup>.

## **2. Objetivos**

Los objetivos de este trabajo fin de grado han sido:

- Búsqueda bibliográfica y lectura previa de trabajos relacionados con el trabajo fin de grado (líquidos iónicos poliméricos, compuestos organofosforados, propiedades de adsorción) para establecer valores de referencia.
- Estudio de las condiciones experimentales para la preparación de películas de líquido iónico polimérico de espesor controlado a partir de la polimerización in situ del precursor comercial bis(trifluorometanosulfonyl)imidato de 1-H-3-vinilimidazol en la pared interna de microconcentradores de Si/Borofloat
- Evaluación de la capacidad de adsorción dinámica de dichos microdispositivos expuestos a una corriente de vapores de metilfosfonato de dimetilo en concentración de 162 mg/m<sup>3</sup> (32 ppmV) y comparación con homólogo preparado a partir del adsorbente comercial Tenax®.

## **3. Método experimental**

### **3.1 Fabricación del microconcentrador**

El esquema de fabricación del microconcentrador <sup>[19]</sup> implica tres pasos básicos (A – C): fotolitografía, grabado en húmedo del canal y sellado (Figura 3.1). El sustrato es una oblea de 4 pulgadas de Si (500 ± 20 μm de espesor, con orientación cristalográfica <1 0 0>), dopado con boro y resistividad de 5–10 Ω · cm) suministrados por Sil’Tronix Silicon Technologies.

El diseño del micropreconcentrador (Figura 3.2) se transfiere a la oblea de silicio mediante fotolitografía (paso A), empleando una resina negativa fotosensible (ProTEK® PSB, Brewer Science). La definición de la profundidad del microcanal (~40 μm) se realiza mediante ataque húmedo con KOH (40% en peso, Panreac) a 80°C durante 40 min (paso B). Una vez grabado el microdispositivo, se elimina la resina mediante inmersión en solución Piranha (4 · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95% en volumen) : 1 · H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% en volumen), Sigma Aldrich) y posterior sonicación en agua desionizada.

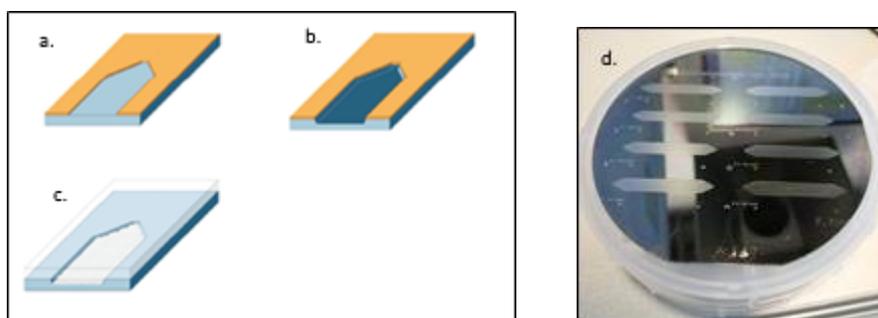


Figura 3.1 Esquema general de la microfabricación para microconcentrador (a) Proceso de fotolitografía ProTEK PSB, (b) Definición del canal por grabado con KOH y (c) sellado mediante *anodic bonding*. (d) Vista general de los chips sellados a nivel de oblea

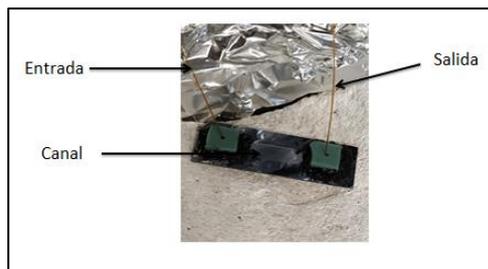
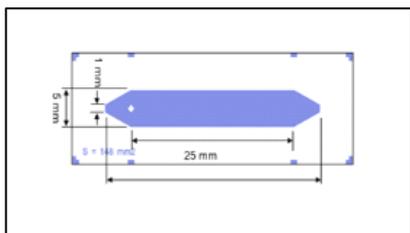


Figura 3.2 Diseño del microconcentrador utilizado en este trabajo: (A) dimensiones del chip y de la cavidad a grabar; (B) vista general del dispositivo tras el sellado y la adaptación de capilares.

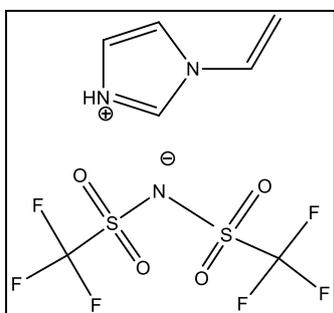
El sellado del dispositivo se realiza o bien mediante *anodic bonding* o usando un adhesivo de silicona termoresistente. El sellado mediante *anodic bonding* se realiza a nivel oblea usando como cubierta una oblea de Borofloat (Siegert Wafer GmbH) de  $500 \pm 20 \mu\text{m}$  a 1000 V y  $350^\circ\text{C}$ , a continuación los dispositivos son cortados individualmente. El sellado con el adhesivo termoresistente (Silcoset 158, ACC Silicones) se realiza a nivel de microdispositivo cortando previamente tanto el silicio grabado como la oblea de Pyrex a las dimensiones adecuadas (5 x 35 mm).

Los agujeros de entrada y de salida ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ) se perforan en el lado del Pyrex mediante un proceso de abrasión con pistola de arena ( $\varnothing_{\text{particula}} = 120 \mu\text{m}$ ). Las conexiones microfluídicas se realizan a través de tuberías capilares de sílice fundida (15m x 0,32mm ID, SUPELCO) a través de un septum (Molded Thermogreen™ LB-2 Septa, w/Injection Hole 11mm, SUPELCO) unido al microdispositivo mediante un adhesivo de silicona (Silcoset 158, ACC Silicones) (Figura 3.2).

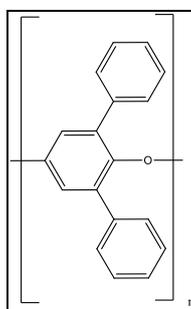
### 3.2 Adsorbentes utilizados

Los precursores utilizados para la preparación de los recubrimientos con los materiales adsorbentes propuestos en este trabajo son:

- Bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-H-3-vinilimidazol (Figura 3.3.a) (98% w, SOLVIONIC) (denotado como MIL).
- Poli (oxido de 2,6-difenilfenileno, denominado comercialmente TENAX TA (Figura 3.3.b), 60/80 mesh (Supelco). La deposición de TENAX TA se realizó en disolución de diclorometano (10 mg/mL) [20].



a.



b.

Figura 3.3- Precursores utilizados en este trabajo para la preparación de recubrimientos de: a) líquido iónico monomérico b) Poli (oxido de 2,6-difenilfenileno)

Para la reacción de polimerización se emplea como fotoiniciador 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (97% w, Sigma Aldrich) La concentración de fotoiniciador en la disolución del precursor es del 2% en peso, cuyo mecanismo de reacción se indica en la Figura 3.4. Exceptuando los tiempos de exposición UV necesarios, el resto de condiciones fueron establecidas a partir de las publicaciones previas del grupo <sup>[9]</sup> <sup>[21]</sup>. La polimerización del monómero se realiza con una lámpara UV (Viber Lourmat) de longitud de onda de 365 nm e intensidad de 1,1 mW/cm<sup>2</sup>.

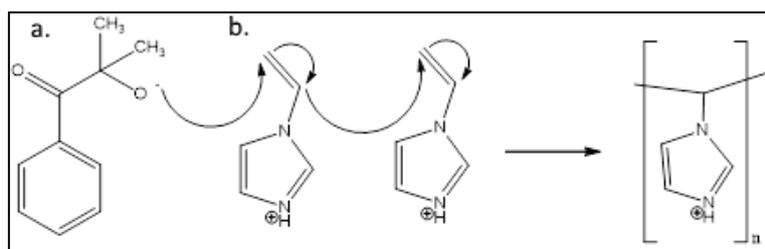


Figura 3.4 Fotopolimerización del cation del MIL en presencia del fotoiniciador: etapa de iniciación y propagación

### **3.3 Método de deposición de los adsorbentes**

Para la deposición del MIL se estudiaron dos tipos de técnicas de deposición, estática y dinámica, de disoluciones del mismo a diferentes concentraciones y en distintos solventes. Las condiciones identificadas como más adecuadas de entre las estudiadas fueron aplicadas en la deposición del adsorbente comercial TENAX.

#### **3.3.1 Deposición estática**

Este método consiste en la deposición in situ del adsorbente sobre la base del dispositivo, es decir, antes de su sellado. Para ello se dispensa con ayuda de una micropipeta la disolución del MIL y fotoiniciador en acetona sobre la superficie de la cavidad, posteriormente se polimeriza con UV y por último se cierra el dispositivo. La ventaja de este método es la capacidad para controlar la cantidad de masa depositada y la homogeneidad del recubrimiento. Sin embargo, la manipulación del dispositivo es más delicada.

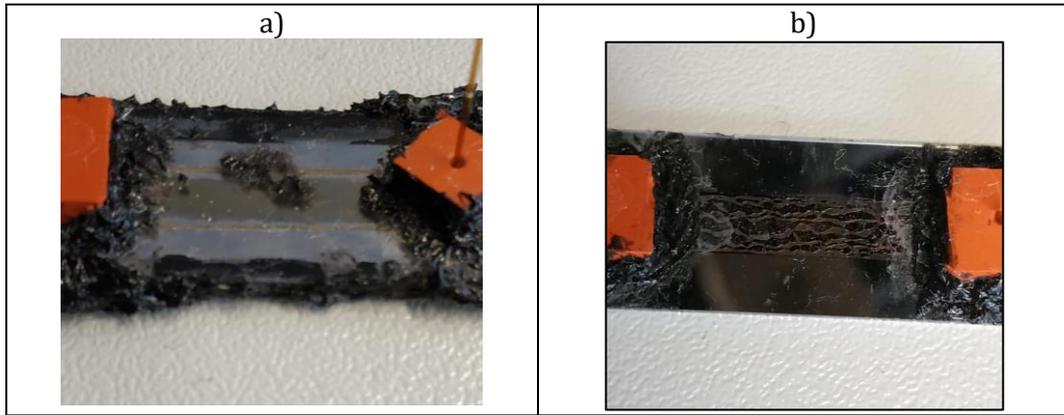


Figura 3.5 Vista general de los microconcentradores preparados mediante deposición: a) estática y b) dinámica.

### 3.3.2 Deposición dinámica

A diferencia del método estático, la deposición dinámica se realiza mediante inyección continua con bomba de jeringa de la disolución de MIL al microconcentrador sellado. Siguiendo este método se han comparado dos estrategias distintas: alimentación continua de un flujo constante de líquido (disolución de MIL+fotoiniciador) (Figura 3.6.a) y alimentación continua de un flujo bifásico (Figura 3.6.b), es decir, inyección simultánea de disolución y de gas inerte ( $N_2$ ). El caudal de disolución se varió en el rango de  $3,0 \mu\text{L}/\text{min}$  a  $21,4 \mu\text{L}/\text{min}$  [14] [21] y el caudal de gas, regulado mediante un controlador de flujo másico se mantuvo entre  $50 \text{ STP cm}^3/\text{min}$  y  $500 \text{ STP cm}^3/\text{min}$ . Durante la circulación de la disolución, la lámpara UV siempre está encendida para realizar la fotopolimerización in situ y esta se mantiene así durante las 4 horas posteriores (Figura 3.6.a). Para este método se ha analizado la influencia del tiempo (5, 10 y 15 min) que alimentamos con flujo el dispositivo

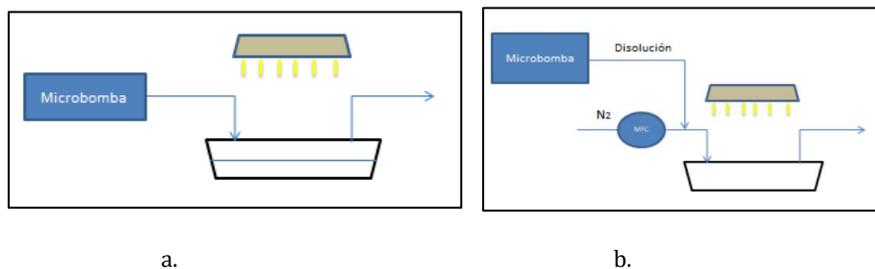


Figura 3.6 a. Deposición directa mediante inyección continua b. Deposición continua mediante flujo bifásico

### 3.4 Cuantificación de la cantidad de material adsorbente incorporada

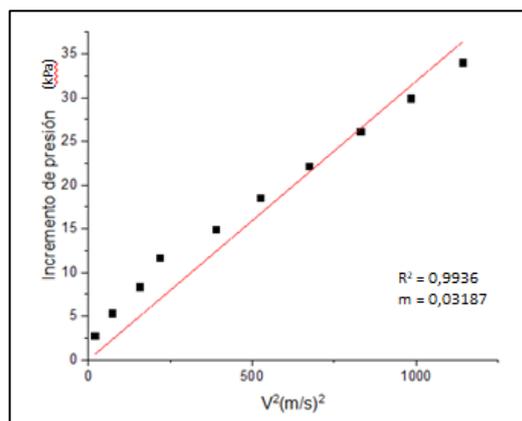
En este trabajo se ha propuesto determinar la cantidad de material adsorbente depositado en el interior del dispositivo a partir de la medida de la caída de presión que experimenta un caudal de gas determinado al circular a su través. Para ello se debe realizar una calibración previa del circuito de paso con la finalidad de evaluar el factor de Darcy “ $f$ ” correspondiente (Referencia)(Ecuación 3.1)

$$\Delta P = f \cdot \rho \cdot \frac{L}{D} \cdot \frac{V^2}{2} \quad (3.1)$$

Donde  $\Delta P$  es la pérdida de carga (expresada en Pa),  $f$  es el factor de Darcy (adimensional),  $L$  es la longitud equivalente del circuito (m),  $D$  es el diámetro equivalente del circuito (m) y  $V$  es la velocidad de circulación (m/s).

La calibración consiste en realizar las medidas de caída de presión en función de la velocidad del gas ( $N_2$ ) en el interior de la cavidad de un dispositivo vacío. Teniendo en cuenta ambas medidas (Figura 3.7.a), se obtiene la recta de calibrado (Figura 3.7.b) cuya pendiente es

Q (STP, m <sup>3</sup> /s)	V. <sup>2</sup> (m/s) <sup>2</sup>	$\Delta P$ (kPa)
8,75E-07	19,2	2,8
1,70E-06	72,6	5,4
2,49E-06	155,7	8,4
2,94E-06	216,9	11,7
3,94E-06	388,4	14,9
4,58E-06	525,2	18,5
5,18E-06	671,7	22,2
5,75E-06	829,3	26,1
6,26E-06	982,7	29,9
6,75E-06	1140,9	34,0



a.

b.

Figura 3.7 a. Tabla de datos b.Recta de calibrado

La pendiente de la recta se llamará  $m$ , es una constante equivalente a  $(L \cdot f)/(D \cdot 2)$  y será la utilizada para calcular la masa incorporada en el microconcentrador. Hay que destacar que el circuito fluido comprende varias resistencias en serie, básicamente los capilares y el microconcentrador; pero la única resistencia al paso de fluido que está cambiando como consecuencia de la deposición del material adsorbente es la ofrecida por el microconcentrador. Por lo tanto, la  $\Delta P^*$  utilizada para evaluar el espesor del material adsorbente es la resultante de restar a la  $\Delta P$  medida tras la deposición del adsorbente el valor medido  $\Delta P$  para el microconcentrador vacío (blanco) (Figura 3.8), y el mismo caudal de gas.

Sabiendo que la caída de presión es debido al cambio de superficie en el interior del dispositivo antes y después de la deposición (Figura 3.8), y que esta es directamente proporcional a la velocidad del nitrógeno, utilizando el caudal constante se puede calcular la masa depositada ( $M_{\text{sorbente}}$ ) en el interior del dispositivo (Ecuación 3.2).

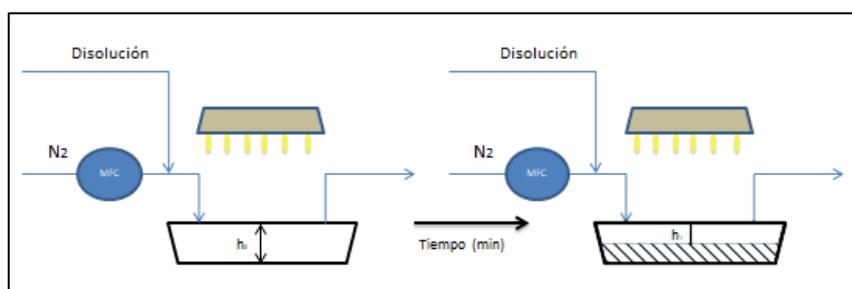


Figura 3.8 Deposición a tiempo 0 minutos y deposición a tiempo X minutos con cambio en el espesor de paso.

$$v = \sqrt{\frac{\Delta P^*}{m}}; S_{paso} = \frac{Q}{\sqrt{\frac{\Delta P^*}{m}}}; h_1 = \frac{Q}{\sqrt{\frac{\Delta P^*}{m}}} \cdot \frac{1}{w}; M_{sorbente} = (h_0 - h_1) \cdot w \cdot L \cdot \rho_{sorbente} \quad (3.2)$$

Donde  $v$  es la velocidad de circulación del gas en la cavidad (m/s);  $Q$  es el caudal del gas ( $m^3/s$ ) que circula,  $h_0$  y  $h_1$  son la profundidad libre de la cavidad antes y después de la deposición (m),  $w$  es el ancho de la cavidad (m),  $L$  es la longitud de la cavidad (m) y  $\rho_{sorbente}$  es la densidad del polímero depositado ( $g/m^3$ ).

### **3.5 Caracterización de las propiedades preconcentración del microdispositivo**

Los ensayos de caracterización de la adsorción de vapores se realizaron en la planta experimental mostrada en la Figura 3.9. El equipo de análisis utilizado es un cromatógrafo de gases con detector masas GCMS-QP2010 de Shimadzu.

La generación de atmósferas de DMMP fue realizada con un tubo de permeación calibrado (ratio de permeación = 1630 ng/min a  $T^a=100^{\circ}C$ ) usando 10 STP  $cm^3/min$  de  $N_2$  seco (99,999%) como gas de arrastre. La concentración final de DMMP fue de 162  $mg/m^3$  (32 ppmV).

La caracterización de los microconcentradores se realizó mediante el análisis de las curvas de ruptura y del tiempo necesario para regenerar el material adsorbente en condiciones de referencia (10 STP  $cm^3/min$  de  $N_2$  y  $200^{\circ}C$ )(Figura 3.9.a y Figura 3.9.b).

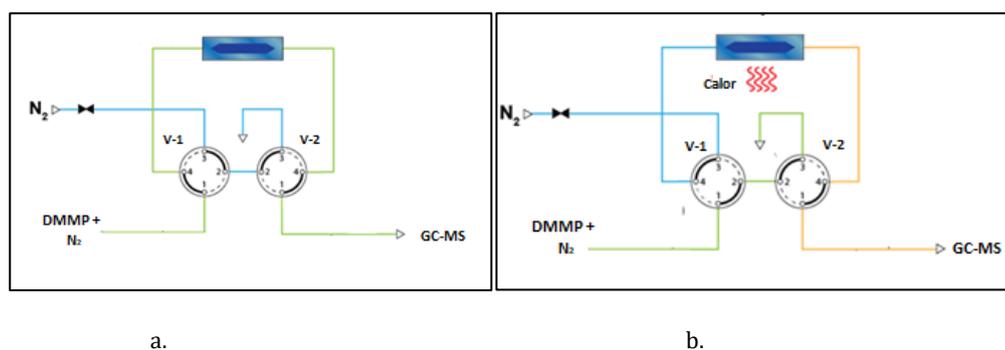


Figura 3.9: Diagrama de la planta de adsorción dinámica de vapores en micro concentradores: a) obtención de curvas de ruptura (modo adsorción V1 1-4; V2 4-1); b) regeneración del material adsorbente mediante calentamiento en placa calefactora a  $200^{\circ}C$  (modo desorción V1 3-4; V2 4-1); Para establecer la composición de la alimentación V1 1-2; V2 2-1 y para establecer la línea base ( $N_2$ ) V1 3-2; V2 2-1.

En la etapa de *adsorción* se expone el adsorbente a una corriente de analito de caudal y concentración conocidas. Se estudia las propiedades de adsorción dinámica del microconcentrador hacia el analito, así como de la máxima cantidad que es capaz de retener en dichas condiciones. En el proceso de adsorción se distinguen dos etapas bien muy diferenciadas. Durante los minutos iniciales, el microconcentrador es capaz de adsorber todo el analito alimentado de modo que la concentración del mismo a la salida es nula ( $C=0$ ) adsorción dinámica. Conforme el sorbente no es capaz de atrapar todo el analito que es alimentado, este comienza a eluir del microconcentrador (ruptura o *breakthrough*,  $C \neq 0$ ). Finalmente, si se prolonga la alimentación de analito se alcanza la saturación del

sorbente en condiciones dinámicas de tal modo que la concentración de analito a la salida del dispositivo permanece invariante e igual a la alimentada ( $C=C_0$ ).

En este trabajo, los parámetros analizados fueron: tiempo de ruptura ( $t_{0,05}$ ) definido como el necesario para que  $C=0.05 \cdot C_0$ ; el volumen ( $V_{0,05}$ ) calculado a partir del caudal de gas alimentado y de  $t_{0,05}$ ; la cantidad ( $M_{0,05}$ ) de analito adsorbido hasta  $t_{0,05}$ ; y sus homólogos  $t_{0,95}$ ,  $V_{0,95}$  y  $M_{0,95}$  calculados cuando  $C=0.95 \cdot C_0$  (Figura 3.10.a).

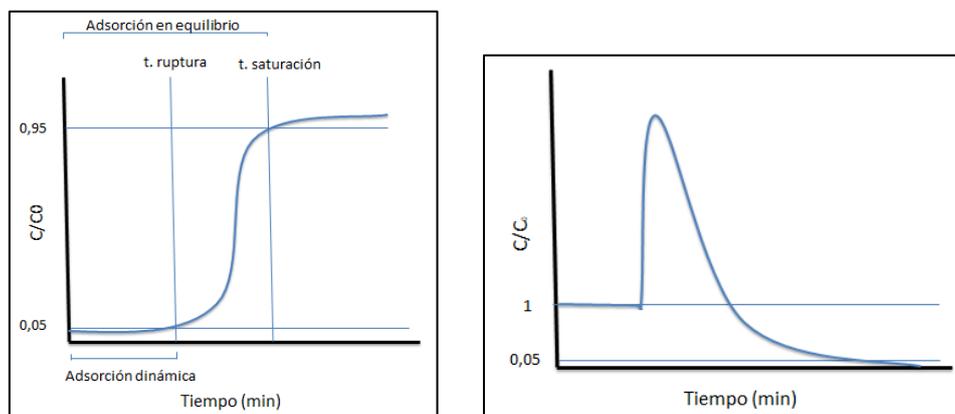


Figura 3.10 a. Curva de adsorción b. Regeneración del PIL

Para calcular la masa total ( $M_{ads}$  en  $\mu\text{g}$ ) de DMMP adsorbida es necesario integrar el área superior ( $A_{ads}$ ) de la curva de ruptura hasta  $C=0.95 \cdot C_0$  (3.4), de modo que:

$$M_{ads} = A_{ads} \cdot C_0 \cdot Q \quad (3.4)$$

donde  $C_0$  es la concentración de DMMP en la alimentación, expresada en  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ , y  $Q$  es el caudal de alimentación expresado en  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Se define como eficiencia del lecho la relación del área superior en la etapa dinámica ( $C=0.05 \cdot C_0$ ) y el área superior de la curva de ruptura ( $C=0.95 \cdot C_0$ ) (3.5):

$$\text{Eficiencia del lecho} = \frac{\text{Adsorción dinámica}}{\text{Equilibrio de adsorción}} \quad (3.5)$$

Este valor de eficiencia nos da una idea de la bondad del contacto gas-sólido en el microconcentrador y de la resistencia a la transferencia de materia de la fase gas al sorbente sólido; de modo que va a ser utilizado para comparar los distintos dispositivos preparados.

En la regeneración se arrastra con  $\text{N}_2$  seco el analito liberado por el sorbente al aplicar altas temperaturas ( $T=200^\circ\text{C}$ ). De esta forma se estima el tiempo necesario para recuperar la capacidad de adsorción antes de volver a lanzar otro experimento (Figura 3.10.b). Los ensayos de regeneración corroboran la estabilidad térmica de los adsorbentes estudiados. En particular, los recubrimientos de PIL soportan temperaturas de hasta  $300^\circ\text{C}$  sin sufrir degradación alguna (citar referencias previas del grupo):

## **4. Discusión de los resultados**

### **4.1 Polimerización “in situ” del MIL**

Puesto que la polimerización de películas de MIL depositadas se realizó por irradiación UV a través de la ventana de Borofloat de 500  $\mu\text{m}$  de espesor sobre los chips sellados, se analizó el tiempo de exposición necesario mediante seguimiento por FTIR de las vibraciones características del grupo vinilo. En la Figura 4.1 se observa cómo la señal correspondiente a la flexión del vinilo ( $955\text{ cm}^{-1}$ ) así como la tensión ( $1649\text{ cm}^{-1}$ ) se reducen sustancialmente al cabo de 3-4 horas. . A la vista de esos resultados, el tiempo de exposición UV se mantuvo en 4 horas para todos los microconcentradores preparados en este trabajo.

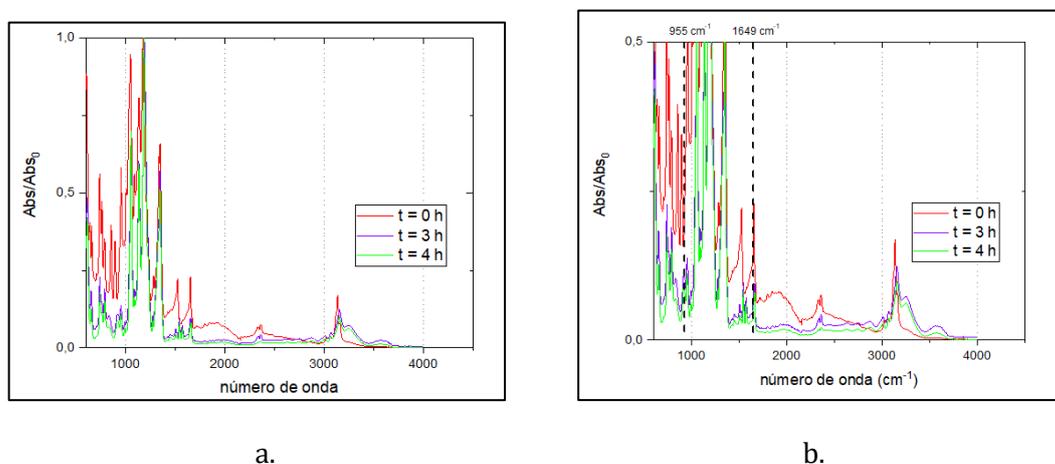


Figura 4.1 a. Seguimiento de la polimerización con el tiempo mediante FTIR b. Bandas representativas, a  $955\text{ cm}^{-1}$  y  $1649\text{ cm}^{-1}$

### **4.2 Análisis de la influencia de la concentración de MIL en la disolución precursora**

#### **4.2.1 Método estático**

Por este método se estudiaron disoluciones de MIL : acetona con las siguientes relaciones en volumen  $1 : 0.2$  ,  $1 : 1$  ,  $1 : 5$  y  $1 : 10$ . Las dos primeras se descartan debido a que es más complicado operar con estas. Al ser las disoluciones más concentradas en un disolvente tan volátil se forman depósitos en la micropipeta (disolución  $1:0.2$ ) o capas gruesas y heterogéneas (disolución  $1:1$ ) (Figura 4.2.a). Con respecto a las otras dos, operar con ellas tiene la misma dificultad, y puesto que interesan espesores del orden de micras se elige la concentración  $1 : 5$  (Figura 4.2.b).

La ventaja de este método con respecto al dinámico es el conocimiento de la cantidad depositada, y la desventaja de cara a una producción masiva reside en el sellado posterior del dispositivo que ha de realizarse mediante adhesivos puesto que la estabilidad térmica del MIL no es compatible con las condiciones estándar de anodic bonding ( $350^{\circ}\text{C}$ -8h).

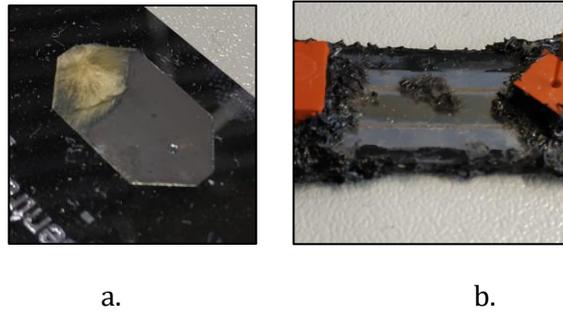


Figura 4.2 Vista general de los recubrimientos obtenidos mediante deposición en estático de disolución del MIL en acetona en proporción: a) 1:0.2; y b) 1:5.

#### 4.2.2 Método dinámico

Para este método, basado en la introducción directa de la disolución precursora al dispositivo sellado, se ha estudiado la influencia de diferentes parámetros:

- La concentración de la disolución precursora Partiendo de las conclusiones del método estático y dadas las obstrucciones con la disolución 1:5, se disminuye a 1:10 y finalmente se opta por la concentración de 1:60. Esta será la concentración utilizada en los experimentos. De este método se caracteriza un dispositivo utilizando un caudal de 21,4  $\mu\text{L}/\text{min}$ .
- El caudal de disolución alimentado al dispositivo. Para ello se proponen, a partir de las velocidades de circulación de publicaciones previas [14] [21], 3 caudales diferentes: 3  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 12  $\mu\text{L}/\text{min}$  y 21,4  $\mu\text{L}/\text{min}$ . El primero se descarta debido a que, a pesar de una mayor deposición del MIL, provoca obturaciones en las conexiones capilar-dispositivo (ver Figura 4.3.a) y el llenado del canal por completo. A pesar de obtener resultados satisfactorios con el caudal de 21,4  $\mu\text{L}/\text{min}$ , este se descarta porque la cantidad depositada en el canal es menor. Por lo tanto, se utiliza el caudal a 12, 2  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

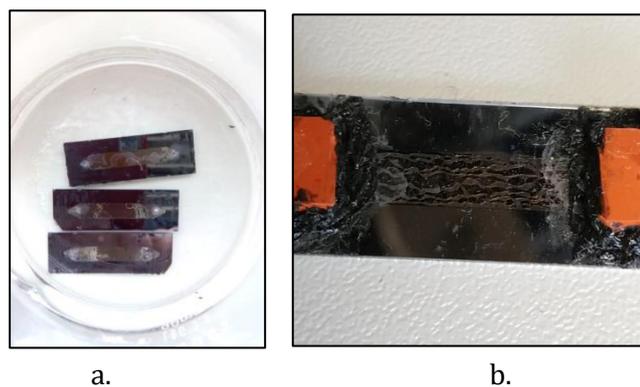


Figura 4.3 Vista general de los reubrimientos obtenidos mediante deposición en dinámico: a). obstrucción en el canal de los dispositivos; b) dispositivo sin obstruir preparado en flujo bifásico.

- La coalimentación de un inerte gaseoso para tener flujo bifásico tipo anular en el interior del dispositivo. Para ello, se introduce N<sub>2</sub> en línea de inyección de la disolución, siendo la variable estudiada el ratio gas/disolución. Para esta estrategia ya se ha elegido el caudal de entrada de la disolución, 12,2 µL/min, por lo tanto hay que concretar el caudal de N<sub>2</sub> de entrada. El rango de entrada del gas cubre desde 0,05 L STP/min a 0,50 L STP/min. Aunque interesa, por el tipo de régimen de entrada del fluido al dispositivo (régimen anular), unos caudales superiores a 0,15 L/min, debido a la ruptura del dispositivo por las altas sobrepresiones generadas, se toma el caudal de N<sub>2</sub> de 0,05 L STP/min. De esta forma se han evitado las obturaciones (ver Figura 4.3.b).
- El tiempo de circulación para la disolución precursora. En las primeras medidas la línea de alimentación estaba en funcionamiento durante las 4 horas de fotopolimerización lo cual provocaba la obturación final del canal. Por lo tanto, en este trabajo, considerando que el espesor de capa ha de ser inferior a 20 micras y partiendo de un caudal de disolución precursora 1:60 de 12,2 µL/min se han preparado y caracterizado en adsorción de DMMP dispositivos a 3 tiempos de circulación: 5min, 10 min y 15 min.

Para la preparación de los recubrimientos del polímero poroso comercial TENAX, se adopta la estrategia final, es decir  $Q(N_2)=0,05$  L STP/min,  $Q(Dis.)=12,2$  µL/min, concentración 10 mg/ml en diclorometano y tiempo de circulación = 5 minutos.

### **4.3 Identificación de los dispositivos utilizados**

En la Tabla 4.1 se recopilan los dispositivos que se han caracterizado en adsorción de DMMP. La denominación de los dispositivos ha seguido la siguiente pauta: UPC\_Relación Caudales\_Tiempo Circulación

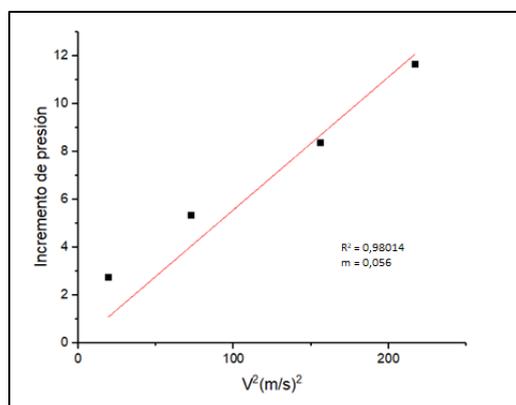
Una vez preparados los dispositivos y con la calibración previa de la línea se han estimado las masas depositadas en su interior (Tabla 4.1) y se han comparado con la máxima teórica asumiendo un rendimiento del 100%. Por lo tanto, una vez evaluada  $\Delta P^*$ , con ayuda de la ecuación 3.2 y asumiendo una densidad de polímero de 2,2 g/mL [21] se estiman los valores que aparecen en la Tabla 4.1 Para el cálculo de la masa teórica máxima del polímero se utiliza el caudal de la disolución, el tiempo de circulación, la concentración de la disolución y la densidad del MIL.

Tabla 4.1 Características de los microdispositivos montados.

Nombre Dispositivo	Fecha	Q gas (m <sup>3</sup> STP/s)	Caudal Dis. (µL/min)	Relación caudales	$\Delta P^*$ (kPa)	espesor (µm)	Masa PIL. (mg)	Masa PIL teórica máx. (mg)
UPC_Blanco*	22/10/2018	-	-	-	0	0	0	
UPC_NO_240	30/08/2018	-	21,4	-	1,59	15,1	4,2	377
UPC_2,4E8_5	06/11/2018	8,75E-07	12,2	2,40E+08	1,93	17,4	4,8	2,2
UPC_2,4E8_10	07/11/2018	8,75E-07	12,2	2,40E+08	1,99	17,8	4,9	4,4
UPC_2,4E8_15	24/10/2018	8,75E-07	12,2	2,40E+08	2,20	18,9	5,2	6,6
UPC_TENAX_5	16/11/2018	8,75E-07	12,2	2,40E+08	1,72	18,2	5,0	0,61

\*No contiene material adsorbente

Dado que la medida experimental de  $\Delta P$  se ha realizado en la ventana de bajas velocidades (caudales) de gas y puesto que para algunos dispositivos la cantidad en masa estimada supera a la teórica; se ha considerado como cte de calibración  $m$  la obtenida del ajuste mostrado en la Figura 4.5.a. Es decir, se ha repetido el ajuste lineal utilizando los puntos de más bajo caudal (Figura 4.5.a) y se ha utilizado el nuevo valor de pendiente  $m$  para recalculer las masas (Figura 4.5.b).



a.

Nombre Dispositivo	espesor (um)	Masa Pol. (mg)	Masa Pol. teórica máx. (mg)
UPC_Blanco	7,08	0	0
UPC_NO_240	10,2	1,95	377
UPC_2,4E8_5	10,7	2,79	2,2
UPC_2,4E8_10	12,1	2,94	4,4
UPC_2,4E8_15	8,40	3,32	6,6
UPC_TENAX_5	7,08	2,31	0,61

b.

Figura 4.4 a. Recta de calibrado b. Tabla de las masas de PIL

Como se puede comprobar las masas para esos tres casos se acercan más a la teórica máxima, exceptuando el UPC\_NO\_240 que puede ser debido al arrastre del nitrógeno y al mayor caudal de entrada, por lo que puede que de menos tiempo a depositarse, y del UPC\_TENAX\_5 que puede ser debido a la diferente mojabilidad de la superficie (acetona vs diclorometano).

#### **4.4 Evaluación de las propiedades de adsorción dinámica de los microconcentradores preparados**

##### **4.4.1 devaluación de la capacidad de adsorción de microconcentradores de PIL**

Los primeros ensayos en la planta de adsorción de vapores de DMMP demostraron una elevada capacidad de adsorción de los microconcentradores preparados en dinámico sin flujo bifásico. En la Figura 4.4 se compara un microconcentrador con el canal vacío, a modo de blanco, con dos ensayos consecutivos realizados con el dispositivo UPC\_NO\_240 (). Las diferencias observadas para los dos ensayos con UPC\_NO\_240 se atribuyen a que la limpieza de la cavidad, tras las 4 horas de polimerización, mediante arrastre con gas inerte de los restos de disolución remanentes en el interior del dispositivo fue deficiente.

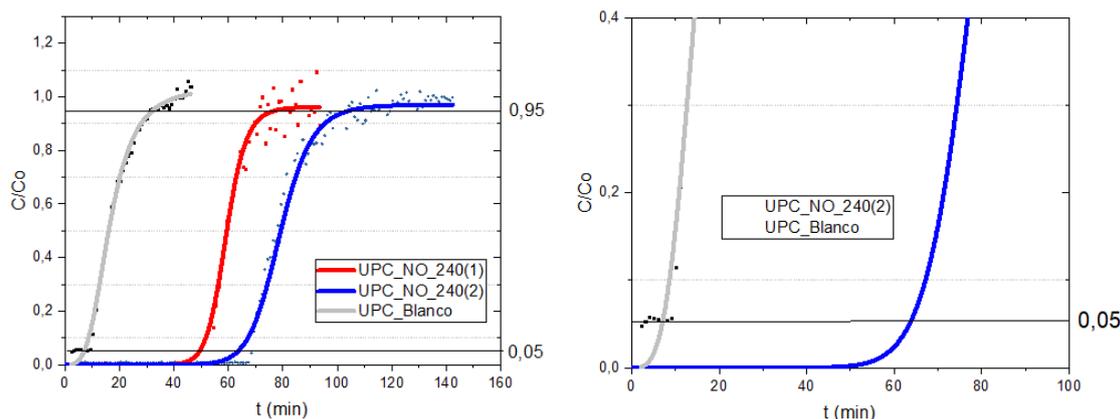


Figura 4.5 Comparación de curvas de ruptura obtenidas con el microconcentrador UPC\_NO\_240 y el blanco a igualdad de condiciones (10 mL N<sub>2</sub> STP /min y 162 mg/STP m<sup>3</sup> de DMMP)

Como se ve en la figura se aprecia la retención del analito en el adsorbente. Para comparar los resultados hay que tener en cuenta la Tabla 4.2, donde comparando los tiempos de ruptura tenemos que  $t_{0,05}$  del UPC\_Blanco es 4,4 minutos, esto es debido a la textura de la superficie del Si expuesta generada en la etapa de grabado de la cavidad mediante ataque químico.. Sin embargo, de la curva de ruptura del UPC\_NO\_240 se obtiene un valor de  $t_{0,05}=58,9$  minutos. A su vez el tiempo de saturación es  $t_{0,95}=34$ min para el UPC\_Blanco y  $t_{0,95}=99$  minutos para el UPC\_NO\_240. Según el modelo de Abraham, la capacidad de solvatación de DMMP en el soluto estaría determinada por el carácter ácido del LI prótico utilizado y por el marcado carácter básico de la molécula de DMMP ( $B=1.01$ ).

#### 4.4.2 Comparación de las propiedades de adsorción dinámica de microconcentradores de PIL preparados por flujo bifásico

Para este estudio se han comparado los tres dispositivos mencionados anteriormente preparados en flujo bifásico a tiempos de 5, 10 y 15 minutos. Como se aprecia en la (Figura 4.6) conforme el tiempo de deposición aumenta las curvas de ruptura se desplazan en el eje x indicando una mayor cantidad adsorbida de DMMP. Sin embargo, este desplazamiento no es proporcional a la escala de tiempos de preparación tal y como se discute a continuación.

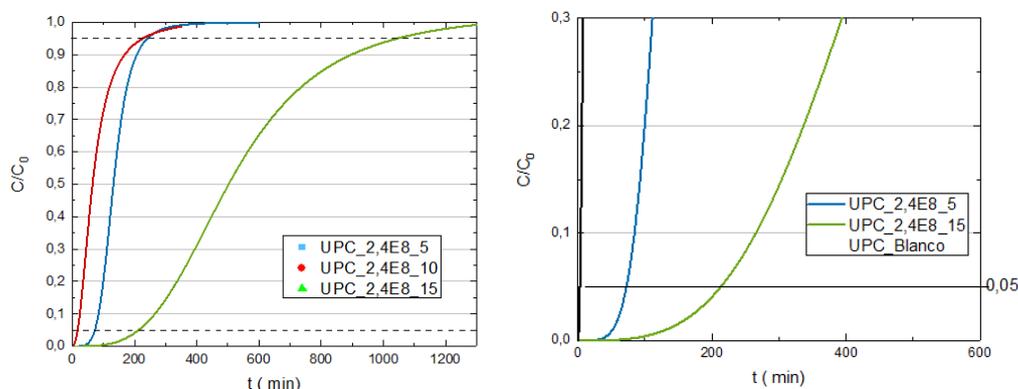


Figura 4.6 Comparación de curvas de ruptura obtenidas con microconcentradores preparados en flujo bifásico: influence del tiempo de deposición.

En la Tabla 4.2 y Tabla 4.3 comparamos los resultados obtenidos para cada uno de los dispositivos. Para 5min de deposición (UPC\_2,4E8\_5) la cantidad total de DMMP retenida es  $M_{0,95} = 218 \mu\text{g}$ , sin embargo para el  $t=10 \text{ min}$  la masa es  $M_{0,95}=124 \mu\text{g}$ . Estos resultados no se corresponden con los cálculos de cantidad de adsorbente incorporado y se atribuyen a un recubrimiento heterógeno sobre la pared interna del UPC\_2,4E8\_10. Esta explicación encajaría con el bajo valor de eficiencia G-S mostrado por este microdispositivo (ver Tabla 4.3). Sin embargo, para  $t= 15 \text{ min}$  la cantidad total de DMMP retenida es superior,  $M_{0,95}=872 \mu\text{g}$ , como era de esperar.. Hay que resaltar que por contrario la eficiencia del lecho es mayor para el de 5 minutos (50) que para el de 15 (39). La comparación de los valores de pseudoequilibrio DMMP-PIL ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ ) revelan inconsistencia para el UPC\_2,4E8\_15 e indican la necesidad de una caracterización exhaustiva post-mortem de los microconcentradores ensayados.

Tabla 4.2 Propiedades de adsorción dinámica hacia DMMP de los microconcentradores preparados en este trabajo-. (1)

Nombre	M. (mg)	$t_{0,05}(\text{min})$	$V_{0,05}(\text{mL})$	$M_{0,05}(\mu\text{g})$	$t_{0,95}(\text{min})$	$V_{0,95}(\text{mL})$	$M_{0,95}(\mu\text{g})$
UPC_Blanco	0	4,4	44	0	34	340	14
UPC_NO_240	1,95	58,9	589	75	99	988	150
UPC_2,4E8_5	2,79	67,3	673	109	236	2362	218
UPC_2,4E8_10	2,94	16,9	169	27	223	2238	124
UPC_2,4E8_15	3,32	209	2090	338	1046	10457	872
UPC_TENAX_5	2,31	4,3	43	5,6	231	2308	93

Tabla 4.3 Eficiencia del contacto G-S y cantidad de DMMP adsorbida en condiciones de equilibrio dinámico para los microconcentradores preparados en este trabajo

Nombre	$W_e (\mu\text{g}/\text{mg})$	Eficiencia del lecho
UPC_Blanco	0	0
UPC_NO_240	77	50
UPC_2,4E8_5	78	50
UPC_2,4E8_10	42	22
UPC_2,4E8_15	262	39
UPC_TENAX_5	40	5,9

#### 4.4.3 Comparación con microconcentradores de TENAX: TENAX vs PIL

Por último se quiere comparar el comportamiento en adsorción dinámica de microconcentradores con recubrimientos de PIL y de sorbente comercial conocido como TENAX y comúnmente utilizado en columnas cromatográficas para volátiles. En la Figura 4.7 se observa claramente la mayor capacidad de retención del PIL frente al TENAX, dado que el tiempo de ruptura es mucho mayor  $t_{0,05}=78 \text{ min}$ , aunque tardan el mismo tiempo en saturarse. La forma de la curva de ruptura del TENAX difiere de la mostrada por el PIL y este comportamiento lo atribuimos a la heterogeneidad en la deposición que conduce a un factor de eficiencia extremadamente bajo (5%).

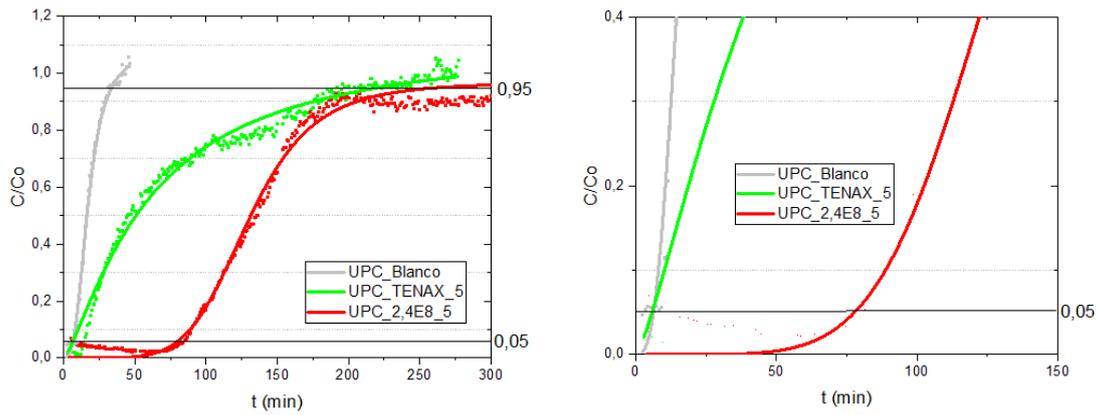


Figura 4.7 Comparación de curvas de ruptura obtenidas con microconcentradores de TENAX y PIL preparados en flujo bifásico.

Si comparamos el tiempo de ruptura (Tabla 4.3), se observa que para el UPC\_TENAX\_5  $t_{0,05} = 4,3$  minutos, es muy similar al registrado por el blanco en consonancia con los valores de eficiencia evaluados.

Como se puede ver en la Figura 4.8 los resultados del TENAX son reproducibles ya que la curva hasta la saturación coincide en ambas.

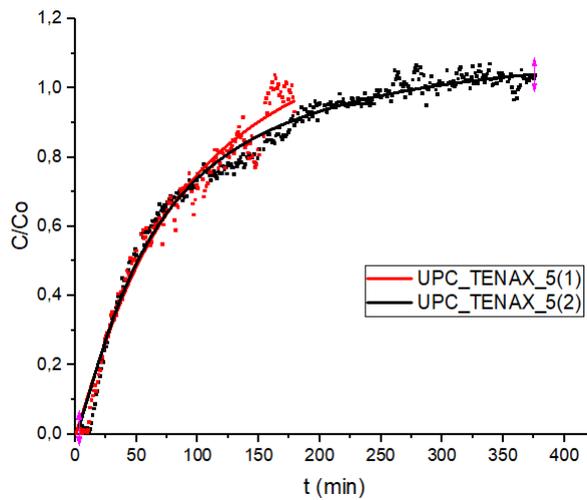


Figura 4.8 Curvas de adsorción para dos repeticiones del UPC\_TENAX\_5

## **5. Conclusiones**

En este trabajo se ha desarrollado una metodología para la preparación de recubrimientos de (trifluorosulfonil)imidato de 1-H-3-vinilimidazolio sobre la pared interna de un microdispositivo previamente fabricado. Para establecer las condiciones experimentales se se ha realizado una revisión bibliográfica de estudios previos relacionados, tanto en métodos aplicados a microdispositivos como en líquidos iónicos y sorbentes

De los resultados obtenidos se se ha llegado a la conclusión de que el método más adecuado, de entre los estudiados, para la deposición del LI en ha sido método dinámico por flujo bifásico, cuyos parámetros constantes han sido: concentración de la disolución MIL:acetona 1:60, caudal del nitrógeno (0,05 LSTP/min) y caudal de la disolución (12,2  $\mu\text{L}/\text{min}$ ). La variable estudiada para los experimentos finales ha sido el tiempo de circulación de la disolución por la línea de montaje.

Una vez preparados los microdispositivos se ha caracterizado las propiedades de adsorción dinámica de vapores de DMMP por el PIL, así como el tiempo de regeneración y comprobado su estabilidad térmica. Se ha podido confirmar sus propiedades adsorbentes comparándolo con el blanco, y con un adsorbente comercial, TENAX, utilizando el mismo método de medida. A su vez comparando los resultados de diferentes tiempos de circulación se confirma el aumento de masa adsorbida y de tiempo de ruptura del dispositivo a tiempos de circulación crecientes.

Como trabajo futuro a corto plazo, se debe aumentar el número de ensayos para corroborar los resultados obtenidos.

## **6. Bibliografía**

- [1] Antonijevic B.; Stojiljkovic M.P. Unequal Efficacy of Pyridinium Oximes in Acute Organophosphate Poisoning. *Clinical Medicine & Research* **2006** Volume 5, Number 1: 71-82
- [2] Van Dyk J.S.; Pletschke B. Review on the use of enzymes for the detection of organochlorine, organophosphate and carbamate pesticides in the environment. *Chemosphere* **2011** 291–307
- [3] Carullo P.; Cetrangolo G. P.; Mandrich L.; Manco G.; Febbraio F. Fluorescence Spectroscopy Approaches for the Development of a Real-Time Organophosphate Detection System Using an Enzymatic Sensor. *Sensors* **2015**, 15(2), 3932-3951
- [4] Schwierking J. R.;Menzel L. W.; Menzel E. R. Organophosphate Nerve Agent Detection with Europium Complexes. *TheScientificWorldJOURNAL* **2004** 4, 948–955
- [5] Du D.; Wang M.; Zhang J.; Cai J.; Tu H.; Zhang A. Application of multiwalled carbon nanotubes for solid-phase extraction of organophosphate pesticide. *Electrochemistry Communications* **10** **2008** 85–89

- [6] Siu E. Y.; Andino J. M. Organophosphate adsorption on nanosized silica and silica/alumina: surface interactions and behavior of adsorbents. *NanoVol. 03, No. 04*, **2008** 233-237
- [7] Feng-Ji M.; Shu-Xia L.; Chun-Yan S.; Da-Dong L.; Guo-Jian R.; Feng W.; Ya-Guang Ch.; Zhong-Min S. A Sodalite-Type Porous Metal-Organic Framework with Polyoxometalate Templates: Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4178–4181
- [8] Ho T. D.; Zhang Ch.; Hantao L. W.; Anderson J. L. Ionic liquids in analytical chemistry: fundamentals, advances, and perspectives. *Anal. Chem.* **2014** 86,262-285
- [9] Kallem P.; Eguizabal A.; Mallada R.; Pina M. P. Constructing Straight Polyionic Liquid Microchannels for Fast Anhydrous Proton Transport. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 35377–35389
- [10] Ragonesea C.; Sciarronea D.; Tranchidaa P. Q.; Dugoa P.; Mondello L. Use of ionic liquids as stationary phases in hyphenated gas chromatography techniques. *Journal of Chromatography A*, 1255 **2012** 130– 144
- [11] Anderson J. L.; Ding J.; Welton T.; Armstrong D.W. Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions. *Journal of the American Chemical Society* 124 **2002** 14247
- [12] Abraham M. H. Descriptors for the Prediction of Partition Coefficients and Solubilities of Organophosphorus Compounds; Acree W. E. Jr. *Separation Science and Technology* **2013**, 48:6, 884-897
- [13] Reid V.R.; Crank J. A.; Armstrong D.W.; Synovec R. E. Characterization and utilization of a novel triflate ionic liquid stationary phase for use in comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J. Sep. Sci.* **2008**, 31, 3429 – 3436
- [14] Regmi B. P.; Chan R.; Agah M. Ionic liquid functionalization of semi-packed columns for high-performance gas chromatographic separations. *Journal of Chromatography A*, 1510 **2017** 66–72
- [15] Patinha D.J.S.; Tomé L. C.; Isik M.; Mecerreyes D.; Silvestre A. J. D.; Marrucho I. M. Expanding the Applicability of Poly(Ionic Liquids) in Solid Phase Microextraction: Pyrrolidinium Coatings. *Materials* **2017**, 10, 1094
- [16] Portela da Silva N. M.; Letourneau J.-J.; Espitalier F.; Prat L. Transparent and Inexpensive Microfluidic Device for Two-Phase Flow Systems with High-Pressure Performance. *Chem. Eng. Technol.* **2014**, 37, No. 11, 1929–1937
- [17] Loe-Mie F.; Marchand G.; Berthier J.; Sarrut N.; Pucheault M.; Blanchard-Desce M.; Vinet F.; Vaultier M. Towards an Efficient Microsystem for the Real-Time Detection and Quantification of Mercury in Water Based on a Specifically Designed Fluorogenic Binary Task-Specific Ionic Liquid. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 424 –427

- [18] Ho C. C.; Evans J. W.; Wright P. K. Direct write dispenser printing of a zinc microbattery with an ionic liquid gel electrolyte. *J. Micromech. Microeng.* 20 **2010** 104009 (9pp)
- [19] Almazán F.; Pellejero I.; Morales A., Urbiztondo M. A.; Sesé I.; Pina M. P.; Santamaría J. Zeolite based microconcentrators for volatile organic compounds sensing at trace-level: fabrication and performance. *J. Micromech. Microeng.* 26 **2016** 084010 (12pp)
- [20] Alfeeli B.; Taylor L. T.; Agah M. Evaluation of Tenax TA thin films as adsorbent material for micro preconcentration applications. *Microchemical Journal* 95 **2010** 259–267
- [21] Lemus J.; Eguizábal A.; Pina M. P. Endurance strategies for the preparation of high temperature polymer electrolyte membranes by UV polymerization of 1-H-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide for fuel cell applications. *International journal of hydrogen energy* 41 **2016** 3081-3993