

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 140**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
C01B 37/00 (2006.01)
C01B 37/02 (2006.01)
C12Q 1/00 (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)
G01N 33/22 (2006.01)
C01B 33/141 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2011 PCT/EP2011/070903**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2012 WO12069569**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2011 E 11788437 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2643496**

54 Título: **Uso de películas finas de sílices mesoporosas como materiales sensibles en sensores gravimétricos para la detección o el análisis de vapores de compuestos nitrados**

30 Prioridad:

26.11.2010 FR 1059776

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**MONTMEAT, PIERRE;
HAIRAUT, LIONEL;
BELLEVILLE, PHILIPPE;
PRENE, PHILIPPE;
THERY-MERLAND, FRÉDÉRIC y
LE GUEVEL, XAVIER**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 633 140 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

5 Uso de películas finas de sílices mesoporosas como materiales sensibles en sensores gravimétricos para la detección o el análisis de vapores de compuestos nitrados

5 **Campo técnico**

10 La presente invención se refiere al uso de películas finas de sílices mesoporosas obtenidas mediante un procedimiento sol-gel como materiales sensibles en sensores gravimétricos y, más precisamente, en sensores gravimétricos destinados a detectar o a analizar compuestos nitrados en forma de vapores y, en particular, de compuestos nitroaromáticos tales como el nitrobenzono (NB), el dinitrobenzono (DNB), el trinitrobenzono (TNB), el nitrotolueno (NT), el dinitrotolueno (DNT), el 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) y análogos.

15 Tales sensores son particularmente útiles para la protección del medio ambiente y, en particular, para el control y la vigilancia de la contaminación atmosférica y la calidad de ambientes más o menos cerrados, así como para la vigilancia con fines de seguridad de sitios industriales que fabrican, almacenan y/o manipulan compuestos nitrados.

20 **Estado de la técnica anterior**

20 Actualmente, se usan diversos métodos para detectar vapores de compuestos nitrados como el empleo de perros "detectores" entrenados y preparados para tal fin, el análisis de laboratorio, por ejemplo, mediante cromatografía asociada a un espectrómetro de masas o a un detector de captura de electrones, de muestras tomadas *in situ* o, incluso, la detección infrarroja.

25 Estos métodos muestran, de un modo general, una gran sensibilidad pero no son, sin embargo, completamente satisfactorios.

30 Así, el uso de perros "detectores" presenta el inconveniente de necesitar una larga formación de los perros y de sus adiestradores y de no estar adaptado para operaciones de detección prolongadas debido a la duración limitada que presenta la atención de los perros.

35 Por lo que se refiere a los otros métodos, las dimensiones de los instrumentos que utilizan, su consumo de energía y sus costes de implementación se oponen al desarrollo de sistemas de detección de fácil transporte y autónomos y, dispuestos, aptos para ser utilizados en todo tipo de sitios.

40 Desde hace algunos años, el desarrollo de sensores capaces de detectar en tiempo real especies químicas gaseosas está en pleno auge. El funcionamiento de estos sensores se basa en el uso de una película de un material sensible, es decir, un material del cual al menos una propiedad física se modifica al contacto con las moléculas gaseosas buscadas, que reviste un sistema apto para medir en tiempo real cualquier variación de esta propiedad física y de revelar así la presencia de las moléculas gaseosas buscadas.

45 Las ventajas de los sensores químicos con respecto a los métodos citados previamente son múltiples: instantaneidad de los resultados, posibilidad de miniaturización y, por tanto, portabilidad, manejabilidad y autonomía importante, bajos costes de fabricación y de explotación, etc.

No obstante, es evidente que sus rendimientos son extremadamente variables dependiendo de la naturaleza del material sensible utilizado.

50 Para la detección de compuestos nitrados gaseosos y, más en particular, de compuestos nitroaromáticos, se han llevado a cabo estudios sobre diferentes familias de materiales, es decir, polisiloxanos funcionalizados, polietilenglicoles, compuestos orgánicos cíclicos tales como una ftalocianina de cobre o una ciclodextrina, dendrímeros de polifenileno, adsorbentes del tipo de carbón activo y compuestos fluorescentes.

55 Por otro lado, se sabe que las sílices mesoporosas elaboradas mediante un procedimiento sol-gel y, en particular, las sílices mesoporosas del tipo MTS (mesoporosas con tensioactivos estructurantes) se pueden usar en sensores químicos.

60 Sin embargo, se admite generalmente que, para que las sílices mesoporosas puedan permitir una detección de una familia de compuestos que sea a la vez sensible y específica para estos compuestos, conviene que estén presentes en sus poros moléculas sonda adaptadas a los compuestos que se han de detectar, es decir, moléculas que son capaces de interactuar selectivamente con ellos y revelar así su presencia en el seno de una mezcla compleja mediante la emisión de una señal detectable.

65 De hecho, los únicos estudios que parecen haber sido realizados sobre la detección de compuestos nitrados por medio de sensores provistos de una película fina de sílice mesoporosa se refieren a una detección por fluorescencia posibilitada por la incorporación, en la sílice mesoporosa y durante su fabricación, de una porfirina (Shengyang et al.,

Colloid Polym. Sci. 2007, 285, 721-728, [1], Shengyang et al., *ChemPhysChem* 2006, 7, 1902-1905, [2]).

Ahora bien, en el marco de sus trabajos, los inventores han constatado que, contrariamente a lo que generalmente se describe y se admite en la literatura, los sensores que comprenden películas finas de sílices mesoporosas obtenidas mediante un procedimiento sol-gel permiten una detección muy sensible y específica de los compuestos nitrados en forma de vapores y esto, sin que sea necesario incorporar en los poros de estas sílices moléculas sonda adaptadas para este tipo de compuestos.

Han constatado, además, que los rendimientos de detección de estos sensores permanecen intactos durante al menos un año.

Descripción de la invención

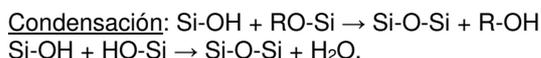
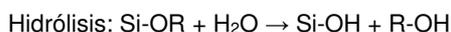
La presente invención, por tanto, tiene por objeto el uso de una película fina de sílice mesoporosa que se ha obtenido mediante un procedimiento sol-gel como material sensible en un sensor gravimétrico para la detección o el análisis de vapores de uno o más compuestos nitrados, en el que la sílice está funcionalizada con grupos metilo.

En lo que precede y en lo que sigue, se entiende por "*sílice mesoporosa*" una sílice porosa cuyo tamaño de los poros está comprendido entre 2 y 50 nanómetros, de acuerdo con las recomendaciones para la caracterización de sólidos porosos de la UNIÓN INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA Y APLICADA (Rouquérol et al., *Pure & Applied Chemistry*, 66(8), 1994, páginas 1739-1758, [3]).

Por otro lado, por "*compuesto nitrado*" se entiende cualquier compuesto que tiene al menos un grupo nitro, es decir, un grupo -NO₂, de acuerdo con la definición dada por la UNIÓN INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA Y APLICADA en su Compendio de terminología química.

Puesto que la técnica sol-gel es bien conocida por el experto en la técnica, los presentes inventores solo recordarán que esta técnica consiste en una polimerización mineral y que comprende una reacción de hidrólisis de uno o más precursores de óxido en una fase disolvente para formar funciones hidroxilo reactivas, seguida de una reacción de condensación para formar puentes "oxo" mediante la eliminación de moléculas de agua o alcohol.

Así, por ejemplo, en el caso de precursores orgánicos de óxido de silicio, estas reacciones se escriben esquemáticamente:



Estas llevan, en primer lugar, a la formación de una solución que se denomina "*sol*" pero que puede ser, según las condiciones en las que se realiza la hidrólisis de los precursores de óxido, un sol en el sentido estricto del término (es decir, una solución que contiene especies químicas en forma de coloides), o bien una solución que contiene especies químicas en forma de oligómeros o de polímeros, y después a la formación de un "*gel*" (es decir, una masa viscosa, elástica y que presenta una estructura de líquido solidificado) que está constituido por una red polimérica mineral cuya viscosidad aumenta con el tiempo.

Tras la eliminación de la fase disolvente confinada en el gel, este último se puede someter a tratamientos complementarios como, por ejemplo, un tratamiento térmico que permite densificarlo.

En el contexto de la presente invención, la película fina de sílice mesoporosa mide, ventajosamente, de 1 nanómetro a 1 micrómetro de espesor.

Por otro lado, se obtiene preferentemente mediante deposición de una o más capas de un sol de sílice coloidal sobre al menos una de las caras de un sustrato y eliminación de la fase disolvente presente en esta capa o estas capas.

Este sol, que contiene normalmente coloides de óxido de silicio que presentan un diámetro del orden de 1 nanómetro a 100 micrómetros se prepara preferentemente mediante hidrólisis básica de al menos un precursor de óxido de silicio en una fase disolvente que contiene un disolvente orgánico, solo o mezclado con agua, seguida del envejecimiento de la solución así obtenida.

En ese caso, el sol de sílice coloidal se prepara muy preferentemente mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- a) hidrólisis de al menos un precursor de óxido de silicio en un alcohol o en una mezcla de alcoholes al que se añade una base fuerte y que presenta un pH al menos igual a 8,

- b) envejecimiento de la solución así obtenida para formar un sol alcohólico de sílice coloidal y, opcionalmente,
- c) eliminación de la base fuerte del sol alcohólico así formado o sustitución con agua de todo o una parte del alcohol o alcoholes presentes en este sol.

5 Así, el sol de sílice coloidal puede ser tanto un sol alcohólico como un sol hidroalcohólico o un sol acuoso.

La eliminación de la base fuerte del sol obtenido en la etapa b) anterior se puede efectuar tratando este último a reflujo con un disolvente orgánico, por ejemplo, un alcohol o una mezcla de alcoholes.

10 En cuanto a la sustitución con agua de todo o de una parte del alcohol o alcoholes presentes en el sol obtenido en la etapa b) anterior, esta se puede efectuar mediante dilución de este sol con una mezcla de agua y uno o más alcoholes para obtener un sol hidroalcohólico y después mediante concentración del sol hidroalcohólico así obtenido en condiciones que permiten eliminar todo o una parte del alcohol o alcoholes que contiene.

15 Como alternativa, el sol de sílice coloidal se puede preparar también mediante hidrólisis ácida de al menos un precursor de óxido de silicio en solución en una fase disolvente que contiene un disolvente orgánico, solo o mezclado con agua y cuyo pH está comprendido, preferentemente, entre 0 y 1, seguida de mezcla de la solución así obtenida con una solución que contiene agua, un disolvente orgánico y al menos un agente tensioactivo, y envejecimiento de la mezcla resultante.

20 En ese caso, la reacción de condensación necesaria para la formación de puentes "oxo", que para una sílice mesoporosa son puentes siloxanos, se efectúa alrededor de micelas que forma el agente tensioactivo en solución y conduce a la obtención de una fase híbrida orgánica-inorgánica que puede presentar, eventualmente, una estructura periódicamente organizada a una distancia más o menos larga.

25 La eliminación de este agente tensioactivo, una vez constituida la película fina de sílice mesoporosa, mediante un lavado con un disolvente o mediante tratamiento térmico, permite obtener una sílice mesoporosa dotada de una estructura eventualmente periódica a una distancia más o menos larga, por ejemplo, de tipo cúbico, hexagonal, laminar o vermicular, y que se denomina por ello "mesoestructurada".

30 El agente tensioactivo se selecciona en función del tipo de mesoestructura que se desea conferir a la sílice, del tamaño de los poros y las paredes de esta mesoestructura así como de la posibilidad de solubilizar este agente tensioactivo en la solución que contiene el precursor de óxido de silicio.

35 Así, por ejemplo, se usa preferentemente un agente tensioactivo anfífilico de cadena corta tal como una sal de alquiltrimetilamonio para obtener una sílice mesoestructurada cuyo tamaño de los poros es inferior a 10 nanómetros y cuyo tamaño de las paredes es del orden de 1 nanómetro, mientras que se usa preferentemente un agente tensioactivo constituido por un copolímero multibloque anfífilico, que comprende al menos un bloque hidrófobo asociado a al menos un bloque hidrófilo, tales como los comercializados con la denominación Pluronic[®] a base de óxido de polietileno (EO) y de óxido de polipropileno (PO) del tipo $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ para obtener una sílice mesoestructurada que presenta un tamaño más grande de poros (de hasta 50 nanómetros).

40 Sea cual sea la vía de hidrólisis seleccionada, el precursor de óxido de silicio se selecciona, preferentemente, entre los alcóxidos de silicio tetrafuncionales de fórmula $Si(OR)_4$ en la que R representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y, particularmente, entre el tetrametilortosilicato (TMOS) y el tetraetilortosilicato (TEOS).

No obstante, se pueden utilizar también otros tipos de precursor de óxido como, por ejemplo:

- 50 * alcóxidos tetrafuncionales de fórmula $Si(OR)_4$ en la que R representa un grupo distinto de un grupo alquilo, tal como un grupo acetilo;
- * alcóxidos de silicio mono-, di- o trifuncionales de fórmula $Si(OR)_{4-x}R'_x$ en la que R es un grupo alquilo C_1-C_6 , mientras que R' es un grupo orgánico o inorgánico, por ejemplo, un átomo de cloro, y x es igual a 1, o 2 o 3; o también
- 55 * silicatos inorgánicos tales como $SiCl_4$, $SiBr_4$ o $Si_3O_7Na_2$.

El disolvente orgánico es, preferentemente, un alcohol o una mezcla de alcoholes, en particular un alcohol alifático o una mezcla de alcoholes alifáticos que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, o isopropanol.

60 No obstante, se pueden usar también otros tipos de disolvente orgánico como, por ejemplo, fenoles o dioles de fórmula $OH-R''-OH$ en la que R'' es un grupo aldehído C_2-C_{30} o un grupo fenilo.

Por otro lado, el sol de sílice coloidal presenta ventajosamente un contenido másico de silicio que varía de un 1 a un 10 % y, preferentemente, de un 2 a un 6 %.

65 La deposición de la capa o capas de sol de sílice coloidal sobre el sustrato se puede efectuar mediante una de las

técnicas de deposición por vía húmeda siguientes:

- * pulverización (conocida en la terminología inglesa como "*spray-coating*");
- * recubrimiento centrífugo (conocido en la terminología inglesa como "*spin-coating*");
- 5 * deposición por goteo (conocida en la terminología inglesa como "*drop-coating*");
- * recubrimiento por inmersión (conocido en la terminología inglesa como "*dip-coating*");
- * recubrimiento laminar (conocido en la terminología inglesa como "*meniscus-coating*");
- * recubrimiento por impregnación (conocido en la terminología inglesa como "*soak-coating*");
- 10 * recubrimiento con rodillo (conocido en la terminología inglesa como "*roll to roll process*"); o también
- * recubrimiento con pincel (conocido en la terminología inglesa como "*paint-coating*").

Entre estas técnicas, que son bien conocidas por el experto en la técnica, se prefiere la pulverización, el recubrimiento centrífugo, el recubrimiento por inmersión y la deposición por goteo, ya que estas son más convenientes para la realización de una película fina mediante deposición de un sol de sílice coloidal sobre un sustrato.

Independientemente de cuál sea la técnica de deposición utilizada, la fase disolvente presente en la capa o las capas depositadas sobre el sustrato se elimina, preferentemente mediante evaporación, pudiendo realizar esta última naturalmente al aire libre o pudiendo ser facilitada, por ejemplo, mediante la aplicación de un flujo gaseoso, mediante calentamiento térmico o radiante (UV, IR o microondas) siempre que este calentamiento no altere el sustrato subyacente, o también mediante medios mecánicos como durante una deposición del sol de sílice coloidal sobre el sustrato mediante recubrimiento centrífugo.

De acuerdo con la invención, la sílice se puede funcionalizar con grupos químicos capaces de mejorar los rendimientos del sensor gravimétrico, por ejemplo, reforzando su sensibilidad y/o su selectividad con respecto a los compuestos nitrados, aumentando su reversibilidad y/o su durabilidad, o también disminuyendo su sensibilidad a las variaciones higrométricas ambientales.

Así, la sensibilidad y la selectividad del sensor gravimétrico con respecto a los compuestos nitrados se pueden reforzar mediante un injerto de grupos químicos que presentan una gran afinidad por este tipos de compuestos, caso en el cual el injerto se efectúa, por ejemplo, haciendo reaccionar grupos hidroxilo libres de la sílice con un compuesto de fórmula $X_{(4-x-y-z)}-SiR^1_xR^2_yR^3_z$ en la que X es un grupo hidrolizable tal como un halogenuro, un acetato, un acrilato o un alcoholato de fórmula OR^4 en la que R^4 es un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, R^1 , R^2 y R^3 , que pueden ser iguales o diferentes, son grupos sensibles a los compuestos nitrados, por ejemplo de tipo anilina, pireno o dansilo, x, y, y z son números enteros que varían de 0 a 3 con la condición, no obstante, de que al menos uno de x, y, y z sea diferente de 0.

La sensibilidad del sensor gravimétrico a las variaciones higrométricas ambientales se puede reducir mediante un injerto de grupos hidrófobos y, específicamente, de grupos alquilo, grupos aromáticos (fenilo, por ejemplo) o grupos fluorados tales como, por ejemplo, cadenas alquilo que llevan varios átomos de flúor del tipo $-CH_2-CH_2-(CF_2)_7-CF_3$, caso en el cual el injerto se efectúa, por ejemplo, haciendo reaccionar grupos hidroxilo libres de la sílice con un compuesto de fórmula $X_{(4-x-y-z)}-SiR^1_xR^2_yR^3_z$ en la que X, x, y y z tienen los mismos significados que antes, pero en la que R^1 , R^2 y R^3 son grupos hidrófobos. Se puede efectuar también haciendo reaccionar grupos hidroxilo libres de la sílice con un compuesto de fórmula $R^4-Si-NH-Si-R^5$ en la que R^4 y R^5 , que pueden ser iguales o diferentes, son grupos hidrófobos.

A este respecto, la metilación de la sílice, que se efectúa usado, por ejemplo, hexametildisilazano, demuestra ser particularmente ventajosa ya que permite conservar en la película fina de sílice mesoporosa un nivel de sensibilidad a los compuestos nitrados muy satisfactoria para una amplia gama de grados de higrometría (0-80 %), a temperatura ambiente.

Independientemente de cuáles sean los grupos químicos que se pretenden injertar en la sílice, el injerto de estos grupos se puede efectuar ya sea sobre la sílice en estado de sol coloidal, antes de que este sea depositado sobre el sustrato, ya sea sobre la sílice en estado de película fina, una vez constituida sobre el sustrato.

En este último caso, el injerto se efectúa poniendo en contacto esta película fina con un compuesto que comprende al menos un grupo correspondiente a los que se desea injertar, ya sea en forma de vapor si los compuestos que se desean injertar son volátiles, ya sea en forma líquida si no lo son.

No obstante, para una funcionalización de la sílice con grupos metilo, es preferente someter la película fina de sílice mesoporosa a una metilación de superficie, por ejemplo, mediante tratamiento de esta película con vapores de hexametildisilazano, mientras que para una funcionalización de la sílice con grupos fluoróforos, se hace reaccionar la sílice con un compuesto que comprende uno o varios grupos fluoróforos tanto cuando está en estado de sol coloidal como cuando está en forma de película fina, particularmente mediante inmersión de esta película en una solución de este compuesto.

Por otro lado, independientemente de cualquier funcionalización de la sílice, la película fina de sílice mesoporosa se puede someter a uno o varios tratamientos seleccionados entre:

- 5 * un lavado con un disolvente orgánico a fin de eliminar el agente tensioactivo presente en esta película y obtener así una sílice mesoestructurada cuando se ha usado un agente de este tipo durante la preparación del sol de sílice coloidal;
- * una densificación por vía térmica o radiante (UV, IR o microondas); o también
- * un endurecimiento por vía química.

10 La densificación por vía térmica, que consiste en calentar la película fina de sílice mesoporosa a una temperatura elevada, es decir, que puede llegar hasta 900 °C, aunque siempre inferior a la temperatura de deterioro del sustrato, permite consolidar esta película fina y, en el caso en el que se usa un agente tensioactivo durante la preparación del sol de sílice coloidal, eliminar este agente para obtener una sílice mesoestructurada.

15 El endurecimiento por vía química, que se describe en el documento FR-A-2 703 791 [4], consiste en someter una película fina de sílice mesoporosa a un tratamiento alcalino en medio líquido o gaseoso, normalmente en presencia de moléculas de amoníaco, o a un tratamiento ácido. Permite mejorar, no solo el comportamiento mecánico de esta película fina y, en particular, su resistencia a la abrasión y su adhesión al sustrato, sino también los rendimientos de detección del sensor gravimétrico.

20 De acuerdo con la invención, el sensor es un sensor gravimétrico.

Como ejemplos de sensor gravimétrico, se pueden citar los sensores de microbalanza de cuarzo, los sensores de ondas superficiales (conocidos en la terminología inglesa como SAW o "*Surface Acoustic Wave*") tales como los sensores de ondas de Love o los sensores de ondas de Lamb, y las micropalanca.

Entre los sensores gravimétricos, son particularmente preferentes los sensores de tipo microbalanza de cuarzo. Este tipo de sensor, cuyo principio de funcionamiento ha sido descrito por Sanchez-Pedrono et al. (*Anal. Chem. Acta*, 182, 1986, página 285, [5]), comprende, esquemáticamente, un sustrato piezoeléctrico (o resonador), generalmente un cristal de cuarzo recubierto sobre sus dos caras con una capa metálica, por ejemplo de oro o de platino, y que está conectado a dos electrodos. Debido a que el material sensible recubre una o las dos caras del sustrato, cualquier variación de la masa de este material se traduce en una variación de la frecuencia de vibración del sustrato.

35 El sensor gravimétrico puede ser también un multisensor, es decir, puede comprender varios sensores elementales que están provistos de materiales sensibles y/o de sustratos diferentes entre sí, siendo esencial que al menos uno de estos sensores elementales comprenda una película fina de sílice mesoporosa, tal como la descrita previamente, como material sensible.

40 De acuerdo con la invención, el compuesto o los compuestos nitrados destinados a ser detectados por el sensor gravimétrico son, preferentemente, compuestos nitroaromáticos, nitraminas, nitrosaminas y/o ésteres nítricos.

A modo de ejemplos de compuestos nitroaromáticos, se pueden citar el nitrobenceno, dinitrobenceno, trinitrobenceno, nitrotolueno, dinitrotolueno, trinitrotolueno, dinitrofluorobenceno, dinitrotrifluorometoxibenceno, amino-dinitrotolueno, dinitrotrifluorometilbenceno, clorodinitrotrifluorometilbenceno, hexanitro-estilbeno, trinitrofenilmetilnitramina (o tetril) o también el trinitrofenol (o ácido pícrico).

Las nitraminas son, por ejemplo, la ciclotetrametilentrinitramina (u octógeno), la ciclotrimetilentrinitramina (o hexógeno) y el tetril, mientras que las nitrosaminas son, por ejemplo, la nitrosodimetilamina.

50 En cuanto a los ésteres nítricos, se trata, por ejemplo, de pentrita, dinitrato de etilenglicol, dinitrato de dietilenglicol, nitroglicerina o nitroguanidina.

El uso de una sílice mesoporosa obtenida mediante un procedimiento sol-gel en forma de una película fina como material sensible en un sensor gravimétrico para la detección de compuestos nitrados en forma de vapores se ha demostrado que presenta numerosas ventajas.

En efecto, no solamente los sensores provistos de tal material sensible son capaces de detectar específicamente vapores de compuestos nitrados y, en particular vapores de compuestos nitroaromáticos, con una gran sensibilidad - ya que pueden detectar su presencia a concentraciones en el aire del orden de ppm (partes por millón) e incluso inferiores - sino que se caracterizan por:

- * una rapidez de respuesta y una reproducibilidad de esta respuesta;
- * una selectividad con respecto a los compuestos nitrados;
- 65 * una estabilidad de sus rendimientos en el tiempo y una vida útil muy satisfactoria;
- * una estabilidad de sus rendimientos en una gran gama de higrometrías ambientales;

* una capacidad para funcionar en continuo;

* una sencillez de fabricación asociada al hecho de que, por una parte, el procedimiento sol-gel es un procedimiento sencillo de implementar y de que, por otra parte, no es necesario incorporar moléculas sonda específicas para los compuestos nitrados en los poros de las películas finas de sílice;

5 * un coste compatible con una producción de sensores en serie; y

* la posibilidad de ser miniaturizados y, por tanto, de ser fácilmente transportables y manipulables en cualquier tipo de sitio.

10 Otras características y ventajas de la invención se pondrán mejor de manifiesto con la lectura del resto de la descripción que sigue, que se refiere a ejemplos que ilustran la preparación de soles propios para ser usados en la realización de películas finas de sílice mesoporosa, el uso para la detección de vapores de compuestos nitroaromáticos de sensores de microbalanza de cuarzo que comprenden películas finas de sílice mesoporosa obtenidas a partir de estos soles, así como a los ejemplos que ilustran la influencia de un endurecimiento con amoniaco y de una metilación de superficie de estas películas sobre los rendimientos de detección de los sensores.

15 Los ejemplos que siguen, por supuesto, solo se dan con fines ilustrativos del objeto de la invención y no constituyen en ningún caso una limitación de este objeto.

20 Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo tal como es observada por un sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película fina de sílice mesoporosa cuando este sensor se expone, respectivamente, al aire ambiente y a los vapores de 2,4-dinitrotrifluorometoxibenceno (DNTFMB).

25 La figura 2 representa la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo tal como es observada por un sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película fina de sílice mesoporosa cuando este sensor se expone, respectivamente, al aire ambiente y a los vapores de dinitrofluorobenceno (DNFB).

30 La figura 3 representa la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo tal como es observada por un sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película fina de sílice mesoporosa cuando este sensor se expone, respectivamente, al aire ambiente, a los vapores de 2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT) y a los vapores de 1,3-dinitrobenzoceno (1,3-DNB).

La figura 4 representa la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo tal como es observada por un sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película fina de sílice mesoporosa cuando este sensor se expone, respectivamente, al aire ambiente, a los vapores de DNTFMB, a los vapores de diclorometano, a los vapores de metiletilcetona, a los vapores de tolueno y a los vapores de etanol.

35 La figura 5 representa las variaciones de la frecuencia de vibración del cuarzo de un sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película fina de sílice mesoporosa, tal como son observadas cuando este sensor es sometido a diez exposiciones a los vapores de DNTFMB de 10 minutos cada una, repartidas a lo largo de un periodo de 350 días.

40 La figura 6 representa la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo tal como es observada por un sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película fina de sílice mesoporosa cuando este sensor se expone, respectivamente, al aire ambiente, a los vapores de DNTFMB, antes y después de haber sometido dicha película fina a un tratamiento de endurecimiento con amoniaco.

45 La figura 7 representa las variaciones de la frecuencia de vibración del cuarzo tal como son observadas por tres sensores de microbalanza de cuarzo, dos de los cuales comprenden una película fina de sílice mesoporosa que ha sido sometida a un tratamiento de metilación, y uno de los cuales comprende una película fina de sílice mesoporosa que no ha sido sometida a este tratamiento, cuando estos sensores se exponen a los vapores de DNTFMB en aire que presenta diferentes grados de higrometría.

50 Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de un sol etanólico de sílice coloidal

En primer lugar se prepara un sol de sílice coloidal en medio etanólico básico, después se lleva secundariamente el pH de este sol a un valor del orden de 6.

55 Para tal fin, se mezclan 1000 g de etanol absoluto con 130,7 g de tetraetilortosilicato (TEOS) de fórmula $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ durante 10 minutos con agitación magnética. Se añaden entonces 34,7 g de amoniaco al 28 % en masa, siempre con agitación magnética. Se continúa la agitación durante 2 horas, tras lo cual se deja envejecer la solución así obtenida, cuyo pH es del orden de 10, a 25 °C durante una semana.

60 Al final de la semana de envejecimiento, se elimina el amoniaco presente en el sol de sílice coloidal así formado sometiendo a este último a reflujos a 78 °C durante 24 horas. Se obtiene así un sol etanólico de sílice coloidal con un pH de aproximadamente 6 y cuyo contenido másico de sílice coloidal es del 3,4 %.

65 Antes de su uso, este sol se filtra sobre un filtro Whatmann® de polipropileno de 0,45 micrómetros.

Ejemplo 2: Preparación de un sol hidroetanólico de sílice coloidal

A un sol de sílice coloidal en medio etanólico básico tal como el preparado en el ejemplo 1 anterior, se añade una mezcla de agua y de etanol absoluto en una proporción másica agua/etanol de 50/50, con agitación magnética.

5 Al cabo de 1 hora de agitación, la solución se concentra a presión reducida (70 mPa) a 40 °C hasta llevar el contenido másico al del sol etanólico básico de partida, es decir, a un valor de aproximadamente un 3,4 %, lo que conduce a la obtención de un sol que presenta un contenido másico de agua del orden del 40 %.

10 Antes de su uso, este sol se filtra sobre un filtro Whatmann® de polipropileno de 0,45 micrómetros.

Ejemplo 3: Detección de vapores de DNTFMB mediante un sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película fina de sílice mesoporosa

15 Se recubren las dos caras de un cuarzo de corte AT, con frecuencia de vibración de 9 MHz y provisto de dos electrodos de medida circulares de oro (modelo QA9RA-50, AMETEK PRECISION INSTRUMENTS), con una película fina de sílice mesoporosa depositando sobre cada una de estas caras una capa de un sol hidroetanólico de sílice coloidal tal como el preparado en el ejemplo 2 anterior, mediante recubrimiento centrífugo a 2000 r.p.m. y manteniendo la rotación del sustrato a esta velocidad durante 5 minutos para eliminar de esta capa el agua y el alcohol que contiene mediante secado a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

20 La variación de la frecuencia del cuarzo asociada a la presencia de la película fina de sílice mesoporosa es de 8 kHz.

25 El sensor así obtenido se expone sucesivamente a:

- el aire ambiente durante 25 minutos,
- el DNTFMB a una concentración de 3 ppm en el aire ambiente durante 10 minutos, y
- el aire ambiente durante 15 minutos,

30 siendo la temperatura del aire y del DNTFMB de 25 °C.

35 La figura 1 ilustra la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo observada durante estas exposiciones en forma de una curva que representa los valores de la frecuencia de vibración del cuarzo, expresada en hercios (Hz), en función del tiempo, expresado en segundos (s), señalando las flechas f1 y f2 respectivamente el inicio y el fin de la exposición al DNTFMB.

40 Esta muestra que la exposición del sensor al DNTFMB provoca una disminución neta de la frecuencia de vibración del cuarzo de este sensor (257 Hz para 10 minutos de exposición).

Ejemplo 4: Detección del DNFB mediante un sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película fina de sílice mesoporosa

45 Se recubren las dos caras de un cuarzo idéntico al usado en el ejemplo 3 anterior, con una película fina de sílice mesoporosa depositando sobre cada una de estas caras una capa de un sol de etanólico de sílice coloidal tal como el preparado en el ejemplo 1 anterior, mediante recubrimiento centrífugo a 2000 r.p.m. y manteniendo la rotación del sustrato a esta velocidad durante 5 minutos para eliminar de esta capa el etanol que contiene mediante secado a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

50 La variación de la frecuencia del cuarzo asociada a la presencia de la película fina de sílice mesoporosa es de 10 kHz.

El sensor así obtenido se expone sucesivamente a:

- 55 • el aire ambiente durante 2 minutos,
- el DNFB a una concentración de 800 ppb en el aire ambiente durante 10 minutos, y
- el aire ambiente durante 5 minutos,

60 siendo la temperatura del aire y del DNFB de 25 °C.

La figura 2 ilustra la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo observada durante estas exposiciones en forma de una curva que representa los valores de la frecuencia de vibración del cuarzo, expresada en hercios (Hz), en función del tiempo, expresado en segundos (s), señalando las flechas f1 y f2 respectivamente el inicio y el fin de la exposición al DNFB.

Esta muestra que la exposición del sensor al DNFB provoca una disminución neta de la frecuencia de vibración del cuarzo de este sensor (196 Hz para 10 minutos de exposición).

Ejemplo 5: Detección del 2,4-DNT y del 1,3-DNB por un sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película fina de sílice mesoporosa

En este ejemplo se usa un sensor idéntico al usado en el ejemplo 4 anterior.

El sensor se expone sucesivamente a:

- el aire ambiente durante 40 minutos,
- el 2,4-DNT a una concentración de 285 ppb en el aire ambiente durante 10 minutos,
- el aire ambiente durante 20 minutos,
- el 2,4-DNT a una concentración de 285 ppb en el aire ambiente durante 10 minutos,
- el aire ambiente durante 30 minutos,
- el 1,3-DNB a una concentración de 5 ppm en el aire ambiente durante 10 minutos, y
- el aire ambiente durante 5 minutos,

siendo la temperatura del aire, del 2,4-DNT y del 1,3-DNB de 25 °C.

La figura 3 ilustra la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo observada durante estas exposiciones en forma de una curva que representa los valores de la frecuencia de vibración del cuarzo, expresada en hercios (Hz), en función del tiempo, expresado en segundos (s). En esta curva, las flechas f1 y f2 indican, respectivamente, el inicio y el fin de la primera exposición al 2,4-DNT; las flechas f3 y f4 indican, respectivamente, el inicio y el fin de la segunda exposición al 2,4-DNT, mientras que las flechas f5 y f6 indican, respectivamente, el inicio y el fin de la exposición al 1,3-DNB.

Tal como muestra esta figura, cuando el sensor se pone en presencia del 2,4-DNT o del 1,3-DNB, se observa una disminución neta de la frecuencia de vibración del cuarzo.

Ejemplo 6: Demostración de la selectividad respecto a compuestos nitrados de un sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película fina de sílice mesoporosa

En este ejemplo se usa un sensor idéntico al usado en los ejemplos 4 y 5 anteriores.

Este sensor se expone sucesivamente a:

- el aire ambiente durante 3 minutos,
- el DNTFMB a una concentración de 3 ppm en el aire ambiente durante 10 minutos,
- el aire ambiente durante 9 minutos,
- el DNTFMB a una concentración de 3 ppm en el aire ambiente durante 10 minutos,
- el aire ambiente durante 15 minutos,
- el diclorometano a una concentración de 580 000 ppm en el aire ambiente durante 10 minutos,
- el aire ambiente durante 8 minutos,
- la metiletilcetona a una concentración de 126 000 ppm en el aire ambiente durante 10 minutos,
- el aire ambiente durante 3 minutos,
- el tolueno a una concentración de 38 000 ppm en el aire ambiente durante 7 minutos,
- el aire ambiente durante 3 minutos,
- el etanol a una concentración de 79 000 ppm en el aire ambiente durante 10 minutos, y
- el aire ambiente durante 2 minutos,

siendo la temperatura del aire, del DNTFMB y de los diferentes disolventes orgánicos de 25 °C.

La figura 4 ilustra la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo observada durante estas exposiciones en forma de una curva que representa los valores de la frecuencia de vibración del cuarzo, expresada en hercios (Hz), en función del tiempo, expresado en segundos (s).

En esta curva, las flechas f1 y f2 indican, respectivamente, el inicio y el fin de la primera exposición al DNTFMB; las flechas f3 y f4 indican, respectivamente, el inicio y el fin de la segunda exposición al DNTFMB; las flechas f5 y f6 indican, respectivamente, el inicio y el fin de la exposición al diclorometano; las flechas f7 y f8 indican, respectivamente, el inicio y el fin de la exposición a la metiletilcetona; las flechas f9 y f10 indican, respectivamente, el inicio y el fin de la exposición al tolueno, mientras que las flechas f11 y f12 indican, respectivamente, el inicio y el fin de la exposición al etanol.

Tal como muestra la figura 4, cuando el sensor se expone al DNTFMB o a disolventes orgánicos, se observa una disminución neta de la frecuencia de vibración del cuarzo de este sensor.

Esta disminución alcanza, respectivamente, 286 Hz y 246 Hz durante la primera y segunda exposiciones de 10 minutos al DNTFMB. Las variaciones de frecuencia obtenidas en el caso de los disolventes orgánicos son del mismo orden de magnitud que las observadas para el DNTFMB. No obstante, en comparación con la muy baja concentración de DNTFMB usada (3 ppm), las concentraciones muy elevadas de los disolventes ensayados (superiores a 38 000 ppm) indican que se está en presencia de un sensor que demuestra una gran sensibilidad y una gran especificidad con respecto al DNTFMB en presencia de disolventes orgánicos.

Ejemplo 7: Demostración de la estabilidad en el tiempo de los rendimientos de un sensor de microbalanza de cuarzo que comprende una película fina de sílice mesoporosa

En este ejemplo se usa un sensor idéntico al usado en los ejemplos 4 y 6 anteriores.

El día de su fabricación, el sensor se expone al DNTFMB a una concentración de 3 ppm en el aire ambiente, durante 10 minutos.

Después, se conserva al aire ambiente y se somete a otras nueve exposiciones al DNTFMB, siempre a una concentración de 3 ppm en el aire ambiente y una duración de 10 minutos cada una, repartidas a lo largo de un periodo de 350 días.

La figura 5 representa los valores de las variaciones de la frecuencia de vibración (ΔF) del cuarzo, expresadas en hercios (Hz), tales como las obtenidas para estas diez exposiciones, estando determinados estos valores para cada exposición tal como sigue:

$$\Delta F = \text{frecuencia de vibración en el tiempo } t_0 \text{ de la exposición} - \text{frecuencia de vibración en el tiempo } t_{10 \text{ min}} \text{ de la exposición,}$$

y simbolizadas por puntos negros en dicha figura 5.

En esta figura, el día 0 se corresponde con el día de fabricación del sensor.

Esta figura muestra que la variación de frecuencia del cuarzo observada es siempre superior a 200 Hz incluso 350 días después de la fabricación del sensor. Por tanto, se está en presencia de un sensor cuyos rendimientos son estables en el tiempo y que es capaz siempre de detectar el DNTFMB con una gran sensibilidad durante un periodo de al menos un año tras su elaboración y sin tomar precauciones particulares en cuanto a las condiciones de conservación de este sensor.

Ejemplo 8: Influencia de un tratamiento de endurecimiento con amoniaco de la película fina de sílice mesoporosa de un sensor de microbalanza de cuarzo sobre los rendimientos de detección de este sensor

Se recubren las dos caras de un cuarzo idéntico a los usados en los ejemplos anteriores, con una capa fina de sílice mesoporosa depositando sobre cada una de estas caras una capa de un sol de hidroetanólico de sílice coloidal tal como el preparado en el ejemplo 2 anterior, mediante recubrimiento centrífugo a 2000 r.p.m. y manteniendo la rotación del sustrato a esta velocidad durante 5 minutos para eliminar de esta capa el agua y el etanol que contiene mediante secado a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

La variación de la frecuencia del cuarzo asociada a la presencia de la película fina de sílice mesoporosa es de 10 kHz.

El sensor así obtenido se expone al aire ambiente durante 14 minutos, después al DNTFMB a una concentración de 3 ppm en el aire ambiente durante 10 minutos, (siendo la temperatura del aire y del DNTFMB de 25 °C) y se mide la frecuencia de vibración del cuarzo durante toda la duración de estas exposiciones.

La película fina de sílice mesoporosa que recubre el cuarzo se somete a continuación a un tratamiento de endurecimiento con amoniaco. Este tratamiento consiste en colocar el sensor sobre un soporte en un recinto cerrado con un volumen de 6000 cm³, que contiene aproximadamente 500 cm³ de una solución de amoniaco al 28 %, y mantenerlo en la atmósfera amoniacal durante un periodo mínimo de 12 horas.

Al final de este tratamiento, el sensor se expone de nuevo al aire ambiente durante 14 minutos, después al DNTFMB a una concentración de 3 ppm en el aire ambiente, durante 10 minutos y en las mismas condiciones que antes, y se

mide la frecuencia de vibración del cuarzo durante toda la duración de estas exposiciones.

La figura 6 ilustra la evolución de la frecuencia de vibración del cuarzo del sensor observada en las dos series de exposiciones en forma de dos curvas A y B que representan los valores de la frecuencia de vibración del cuarzo, expresadas en hercios (Hz), en función del tiempo, expresado en segundos (s), correspondiendo la curva A a los valores obtenidos antes del tratamiento de la película fina de sílice mesoporosa y correspondiendo la curva B a los valores obtenidos después del tratamiento de esta película fina.

Esta figura muestra que este tratamiento permite mejorar notablemente los rendimientos de detección del sensor ya que, para una misma duración de exposición del sensor al DNTFMB (10 minutos), la frecuencia de vibración del cuarzo disminuye 400 Hz después del tratamiento mientras que solo disminuye 240 Hz antes del tratamiento.

Ejemplo 9: Influencia de una metilación de superficie de la película fina de sílice mesoporosa de un sensor de microbalanza de cuarzo sobre los rendimientos de detección de este sensor

Se preparan tres sensores de microbalanza de cuarzo tal como se ha descrito en el ejemplo 4 anterior y se somete la película fina de sílice mesoporosa de dos de estos sensores a una metilación de superficie mediante inmersión durante 12 horas en una solución de hexametildisilazano (HMDS) de fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-NH-Si-(CH}_3)_3$ variando la proporción molar HMDS/Si.

Seguidamente, los tres sensores se someten a una serie de exposiciones a los vapores de DNTFMB a una concentración de 0,1 ppm en aire cuyo grado de higrometría se varía de una exposición a otra. El caudal se fija en 20 l/h, el grado de higrometría varía de un 5 a un 80 %, y las variaciones de frecuencia de los sensores se miden después de 10 minutos de exposición a los vapores de DNTFMB.

La figura 7 ilustra las variaciones de la frecuencia de vibración (ΔF) del cuarzo, expresadas en hercios (Hz), tal como son observadas en función del grado de higrometría (HR) del aire, expresado en %, para los tres sensores, correspondiendo la curva A a un sensor cuya sílice se ha metilado en una proporción HMDS/Si de 0,2, correspondiendo la curva B a un sensor cuya sílice se ha metilado en una proporción HMDS/Si de 1,5, y correspondiendo la curva C a un sensor cuya sílice no se ha metilado.

Esta figura muestra que la sensibilidad a los compuestos nitroaromáticos de los sensores que comprenden una película fina de sílice metilada apenas se ve influida por el grado de higrometría del medio en el que se sitúan estos compuestos, contrariamente a la sensibilidad de un sensor que comprende una película fina de sílice no metilada.

Por tanto, una metilación de superficie de la película fina de sílice mesoporosa permite atenuar los efectos de interferencia de la humedad ambiental.

Referencias citadas

- [1] Shengyang et al., *Colloid Polym. Sci.* 2007, 285, 721-728
- [2] Shengyang et al., *ChemPhysChem* 2006, 7, 1902-1905
- [3] Rouquérol et al., *Pure & Applied Chemistry*, 66(8), 1994, páginas 1739-1758
- [4] FR-A-2 703 791
- [5] Pedrono et al., *Anal. Chem. Acta*, 182, 1986, página 285

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una película fina de sílice mesoporosa que se ha obtenido mediante un procedimiento sol-gel como material sensible en un sensor gravimétrico para la detección o el análisis de vapores de uno o más compuestos nitrados, en el que la sílice está funcionalizada con grupos metilo.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la película fina de sílice mesoporosa mide de 1 nanómetro a 10 micrómetros de espesor.
- 10 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la película fina de sílice mesoporosa se ha obtenido mediante deposición de una o más capas de un sol de sílice coloidal sobre al menos una de las caras de un sustrato y eliminación de la fase disolvente presente en esta capa o estas capas.
- 15 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el sol de sílice coloidal contenía coloides de óxido de silicio que presentan un diámetro de 1 nanómetro a 1 micrómetro.
- 20 5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, en el que el sol de sílice coloidal se ha preparado mediante hidrólisis básica de al menos un precursor de óxido de silicio en una fase disolvente que contiene un disolvente orgánico, solo o mezclado con agua, seguida del envejecimiento de la solución así obtenida.
- 25 6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el sol de sílice coloidal se ha preparado mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:
- a) hidrólisis de al menos un precursor de óxido de silicio en un alcohol o en una mezcla de alcoholes al que se añade una base fuerte y que presenta un pH al menos igual a 8,
 - b) envejecimiento de la solución obtenida en la etapa a) para obtener un sol alcohólico de sílice coloidal y, opcionalmente,
 - c) eliminación de la base fuerte del sol obtenido en la etapa b) o sustitución con agua de todo o una parte del alcohol o alcoholes presentes en este sol.
- 30 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el precursor de óxido de silicio se ha seleccionado entre los alcóxidos de silicio de fórmula $\text{Si}(\text{OR})_4$ en la que R representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.
- 35 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el precursor de óxido de silicio se ha seleccionado entre el tetrametilortosilicato (TMOS) y el tetraetilortosilicato (TEOS).
- 40 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el disolvente orgánico era un alcohol o una mezcla de alcoholes, preferentemente un alcohol alifático o una mezcla de alcoholes alifáticos que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono.
- 45 10. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en el que el sol de sílice coloidal presentaba un contenido másico de silicio que varía de un 1 a un 10 %, preferentemente, de un 2 a un 6 %.
- 50 11. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en el que la deposición de la capa o capas de sol de sílice coloidal sobre el sustrato se ha realizado mediante pulverización, recubrimiento centrífugo, deposición por goteo, recubrimiento por inmersión, recubrimiento laminar, recubrimiento por impregnación, recubrimiento con rodillo o también recubrimiento con pincel.
- 55 12. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, en el que la eliminación de la fase disolvente presente en la capa o las capas depositadas sobre el sustrato se ha realizado mediante evaporación de esta fase.
13. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la funcionalización de la sílice con grupos metilo se ha obtenido sometiendo la película fina de sílice mesoporosa a una metilación de superficie.
- 60 14. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la película fina de sílice mesoporosa se ha sometido a un tratamiento seleccionado entre un lavado con un disolvente orgánico, una densificación por vía térmica y un endurecimiento por vía química.
- 65 15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el tratamiento de endurecimiento por vía química de la película fina era un tratamiento con una base en medio líquido o gaseoso, preferentemente con vapores de amoniaco.
16. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el sensor gravimétrico es un sensor de microbalanza de cuarzo.

17. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el sensor gravimétrico es un multisensor que comprende varios sensores elementales, al menos uno de los cuales comprende una película fina de sílice mesoporosa como material sensible.
- 5 18. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que los compuestos nitrados que se van a detectar o a analizar se seleccionan entre compuestos nitroaromáticos, nitraminas, nitrosaminas y ésteres nítricos.
- 10 19. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que los compuestos nitrados que se van a detectar o a analizar se seleccionan entre nitrobenceno, dinitrobenceno, trinitrobenceno, nitrotolueno, dinitrotolueno, trinitrotolueno, dinitrofluorobenceno, dinitrotrifluorometoxibenceno, aminodinitrotolueno, dinitrotrifluorometilbenceno, clordinitrotrifluorometilbenceno, hexanitroestilbeno, trinitrofenilmetilnitramina y trinitrofenol.

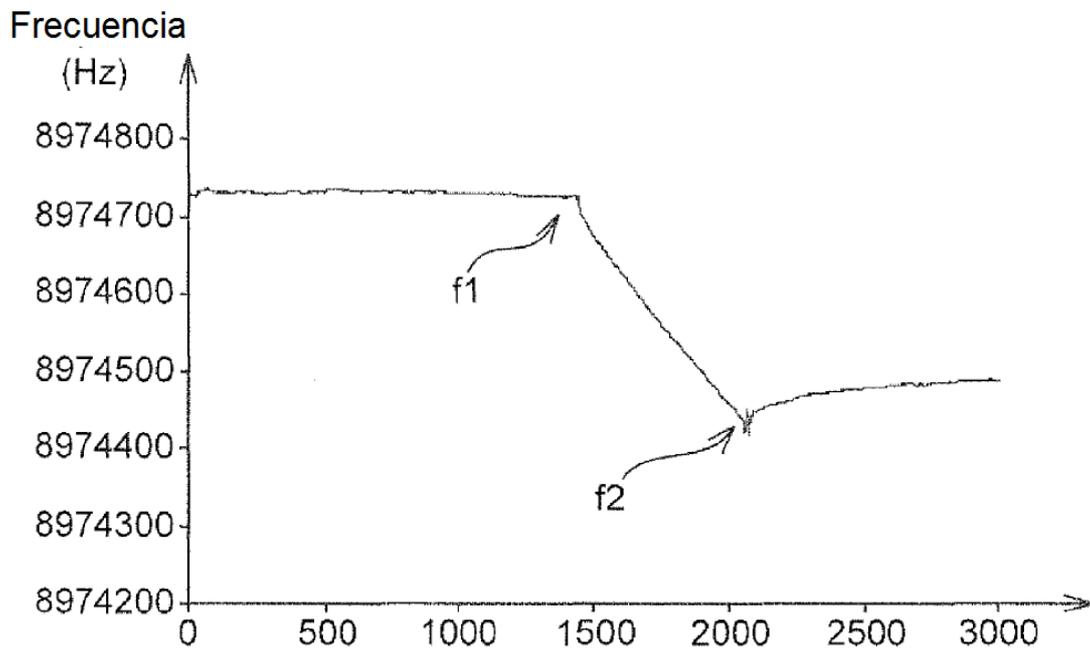


FIG. 1

Tiempo (s)

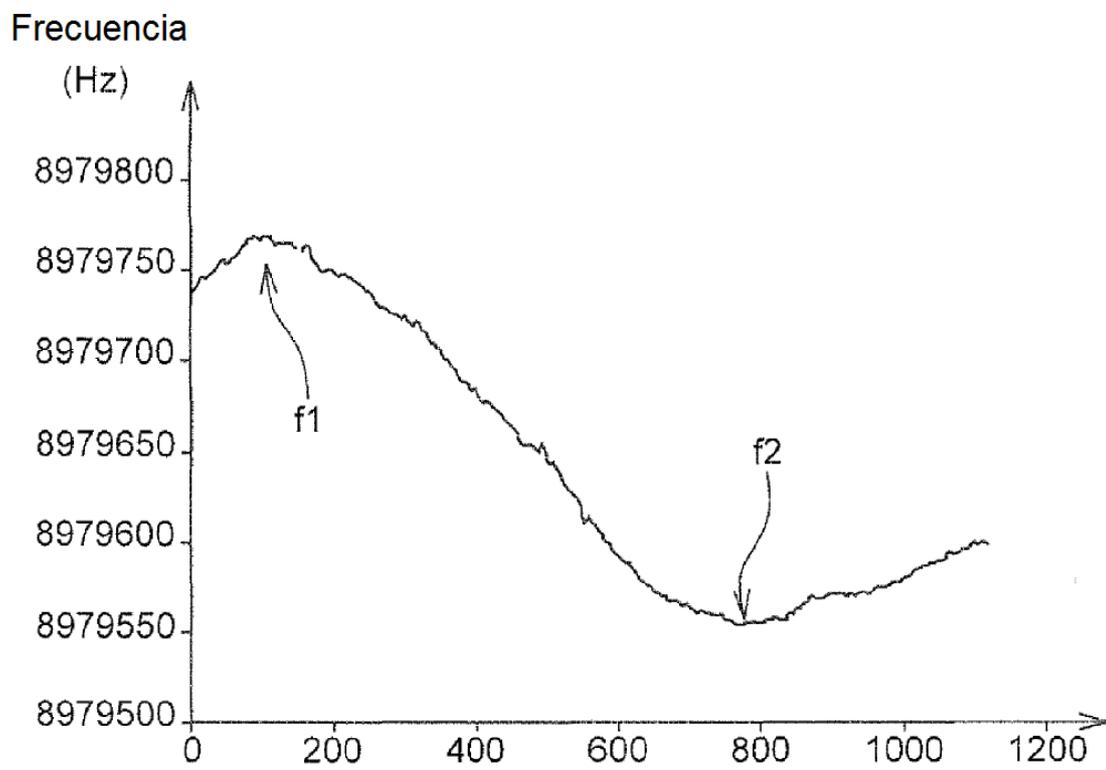


FIG. 2

Tiempo (s)

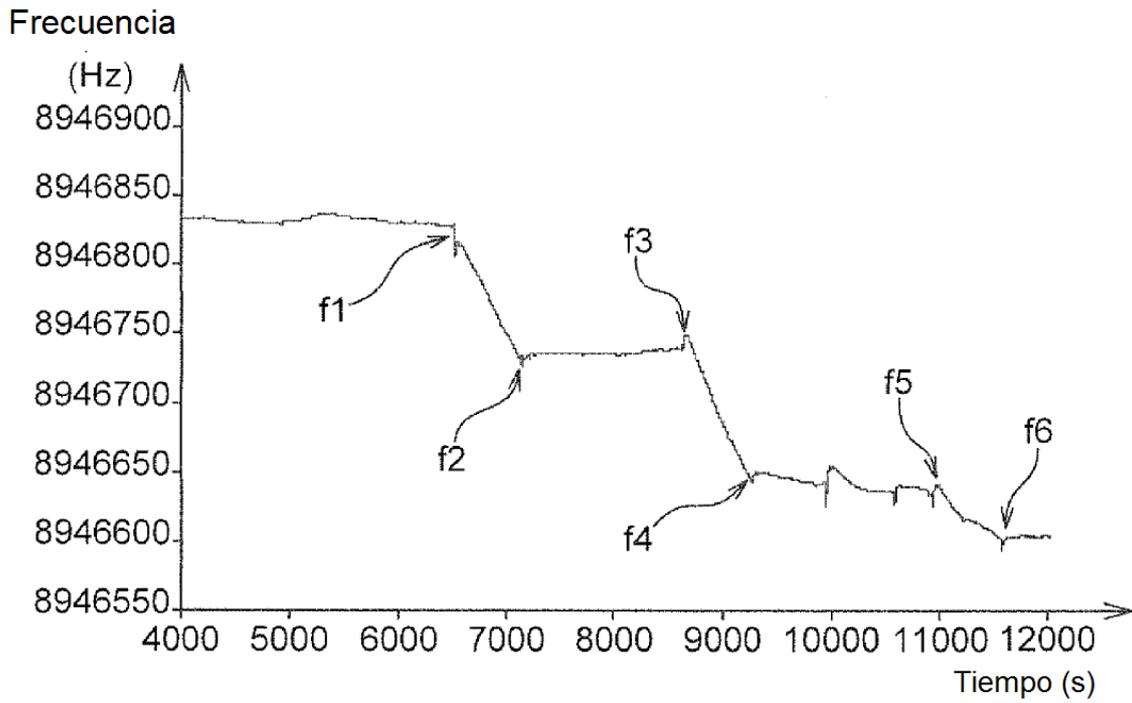


FIG. 3

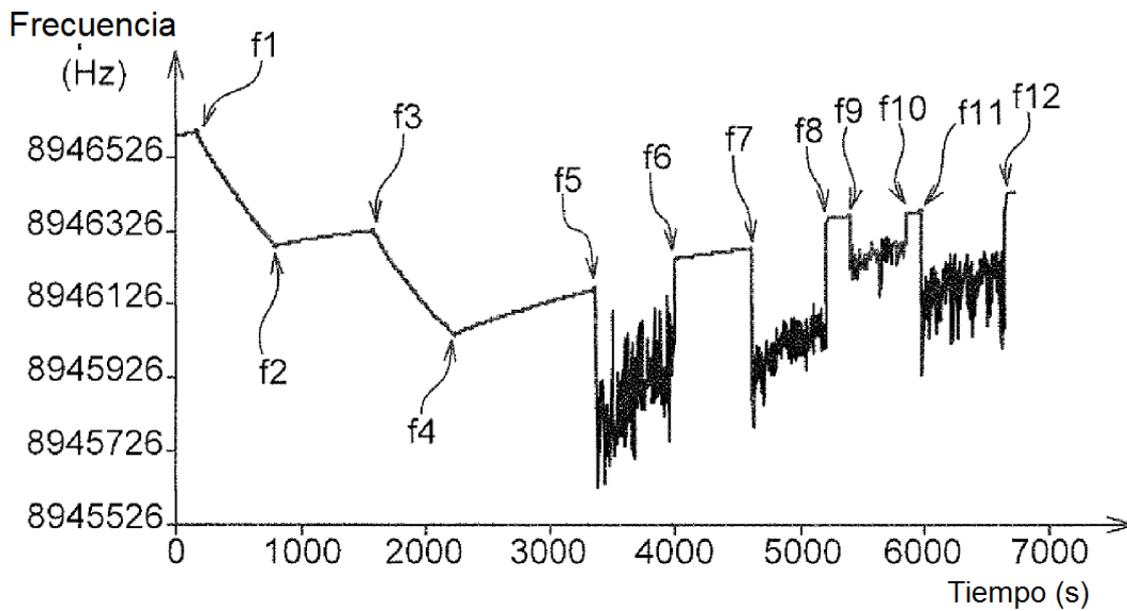


FIG. 4

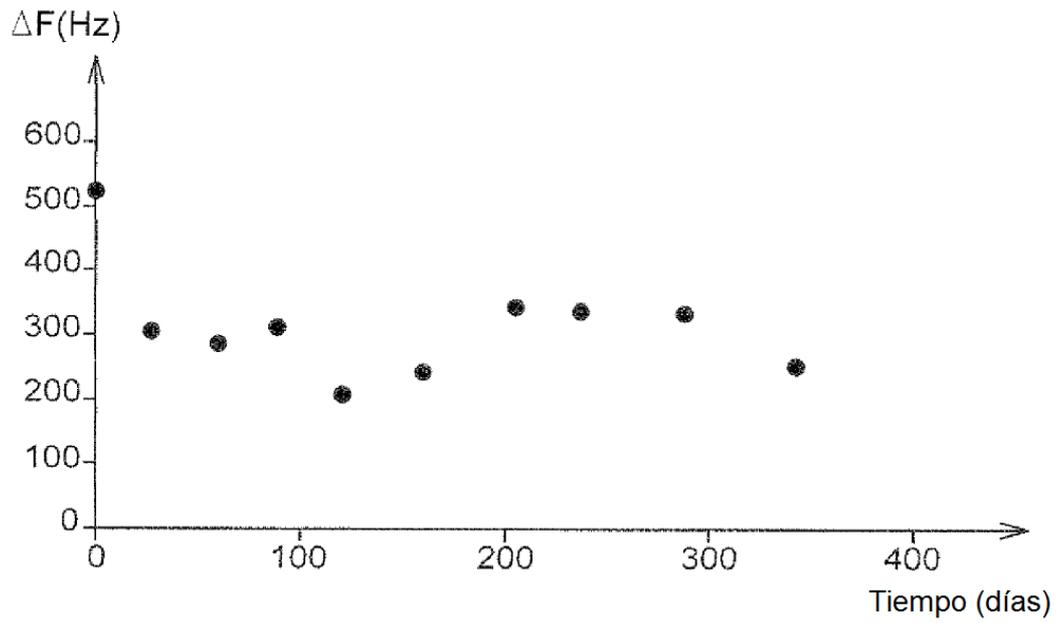


FIG. 5

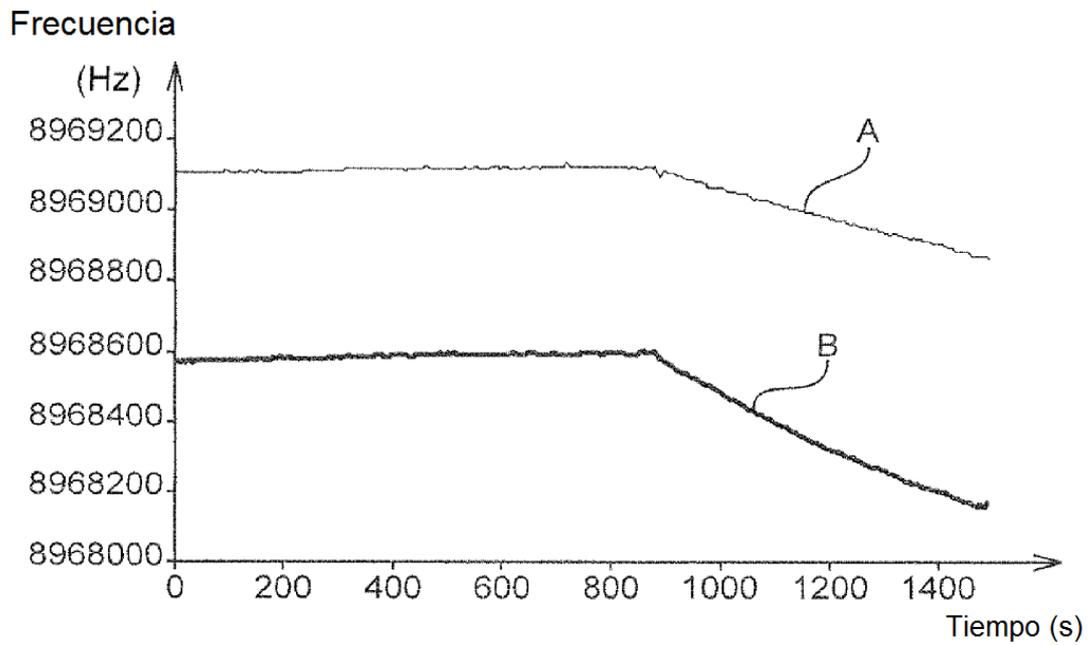


FIG. 6

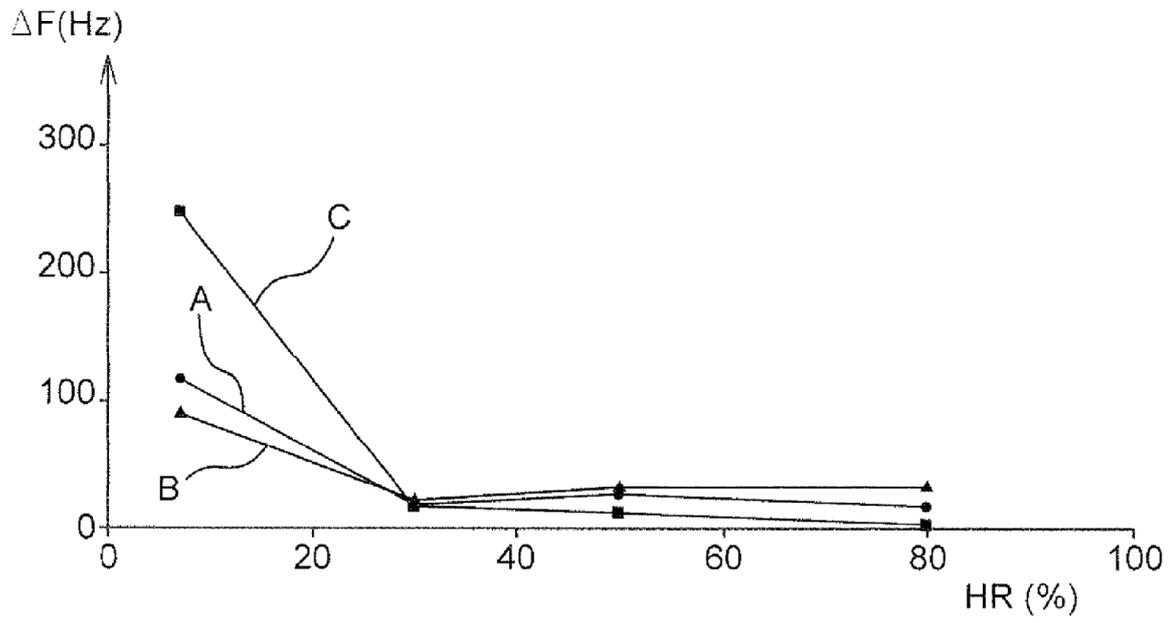


FIG. 7