

UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

FACULTAD DE INGENIERÍAS

ESCUELA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

TESIS

Desarrollo y caracterización de un sensor de fibra óptica por la técnica Sol-Gel utilizando Rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides como precursores, para la determinación de pH en líquidos

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO AMBIENTAL

PRESENTAN:

**Verónica Yazmín Juárez López
Matilde González Hernández**

DIRECTOR:

Dr. Rubén Alejandro Vázquez Sánchez

CO-DIRECTOR:

cDr. Ulises González Vázquez

ASESOR:

Dr. Carlos Manuel García Lara



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
Agosto 2019



Tuxtla Gutiérrez Chiapas
27 de Junio del 2019

C. Verónica Yazmín Juárez López

Pasante del Programa Educativo de: Ingeniería Ambiental

Realizado el análisis y revisión correspondiente a su trabajo recepcional denominado:

“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN SENSOR DE FIBRA ÓPTICA POR LA TÉCNICA SOL-GEL, UTILIZANDO COMO PRECURSORES RODAMINA B (RhB) Y RUTENIUM (II) DICHLORIDES, PARA LA DETERMINACIÓN DE pH EN LÍQUIDOS”

En la modalidad de Tesis profesional

Nos permitimos hacer de su conocimiento que esta Comisión Revisora considera que dicho documento reúne los requisitos y méritos necesarios para que proceda a la impresión correspondiente, y de esta manera se encuentre en condiciones de proceder con el trámite que le permita sustentar su Examen Profesional.

ATENTAMENTE

Revisores:

Dr. Rubén Aleiandro Vázquez Sánchez

Mtro. Ulises González Vázquez

Dr. Carlos Manuel García Lara

Firmas:



Tuxtla Gutiérrez Chiapas
27 de Junio del 2019

C. Matilde González Hernández

Pasante del Programa Educativo de: Ingeniería Ambiental

Realizado el análisis y revisión correspondiente a su trabajo recepcional denominado:

“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN SENSOR DE FIBRA ÓPTICA POR LA TÉCNICA SOL-GEL, UTILIZANDO COMO PRECURSORES RODAMINA B (RhB) Y RUTENIUM (II) DICHLORIDES, PARA LA DETERMINACIÓN DE pH EN LÍQUIDOS”

En la modalidad de Tesis profesional

Nos permitimos hacer de su conocimiento que esta Comisión Revisora considera que dicho documento reúne los requisitos y méritos necesarios para que proceda a la impresión correspondiente, y de esta manera se encuentre en condiciones de proceder con el trámite que le permita sustentar su Examen Profesional.

ATENTAMENTE

Revisores:

Dr. Rubén Aleiandro Vázquez Sánchez

Mtro. Ulises González Vázquez

Dr. Carlos Manuel García Lara

Firmas:

Contenido

DEDICATORIAS	1
RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	5
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	7
JUSTIFICACIÓN	8
ANTECEDENTES.....	10
OBJETIVOS.....	13
Objetivo General	13
Objetivos Específicos	13
MARCO TEÓRICO	14
Sensor.....	14
Tipos de sensores	14
Sensor químico	16
Fibra óptica: Definición y Funcionamiento	17
Sensores de fibra óptica.....	18
Los sensores químicos ópticos.....	19
Onda evanescente	20
Sensores de fibra óptica para el monitoreo medio ambiental.....	21
pH	21
Método Sol-Gel	22
Compuestos formados por el proceso Sol-Gel	25
Ventajas y desventajas del Sol-Gel	25
Rutenio (II) Dichlorides	26
Características del Rutenio (II) Dichlorides.....	27
Rodamina B (RhB)	28
Características de la Rodamina B (RhB)	28
METODOLOGÍA.....	30
Razones molares para la preparación de la solución Sol-Gel.....	30
Proporción de dopantes para la elaboración de la solución Sol-Gel	31
Tratamiento de la fibra óptica	33
Preparación de la Fibra óptica.....	33
Arreglo experimental	33
Depósito de la película en la fibra óptica	34
Soluciones con diferentes valores de pH.....	34
Caracterización del sensor con solución	35
RESULTADOS.....	36
Matriz Sol-Gel	36

Absorción de luz en fibra con y sin tratamiento de ácido fluorhídrico.....	38
Señal de Potencia óptica con pH Ácido-Base para los sensores con Rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides	40
Señal de Potencia óptica con pH Base- Ácido para los sensores con Rodamina B y Rutenium (II) Dichlorides	42
Prueba del sensor sin dopantes a 660nm y 940nm	43
Gráfica de dispersión para los sensores dopados con Rodamina B y Rutenium Dichlorides (II).....	45
Sensor RhB vs RU (II)	48
Curva de ajuste para los sensores dopados con RhB y Ru (II).....	49
CONCLUSIONES.....	53
TRABAJO A FUTURO	54
ANEXOS.....	55
REFERENCIAS	59

DEDICATORIAS

Dedico mi tesis a mis padres Luis y Lupita quienes me han enseñado el valor de la paciencia y dedicación quienes sin ellos no hubiera tenido la dicha de concluir mis estudios, a mis hermanos: Ángeles, Lulú, Gabi y Leo por ser tan buenos hermanos y apoyarme en todo, me alegro de tener la dicha de ser un ejemplo para ellos. A Dios por la vida y por poner en mi camino oportunidades que supe aprovechar durante mi formación académica. Por otro lado, agradezco al Dr. Rubén por el gran apoyo brindado durante la realización del proyecto quien me estuvo guiando en todo momento, a mi mejor amiga Yaz por apoyarme y con quien tuve la dicha de trabajar la tesis. Me llevo grandes experiencias y amistades en esta etapa de mi vida.

Mati 

A Dios primeramente la oportunidad que me dio para concluir esta etapa en mi vida académica y personal. Le agradezco por las bendiciones y la fortaleza en mi corazón para levantarme una y otra vez para alcanzar mis metas, por poner su amor en cada plan para mi vida.

A mis padres Gustavo y Guadalupe quienes desde un principio son el motor a seguir, gracias por la paciencia en momentos de aflicción, cada consejo, corrección y sobre todo el cariño y amor que me otorgaron, no importando las situaciones, con quienes tengo un hogar al que volvería siempre.

A mis hermanitas Ale y Elizabeth compañeras de aventuras diarias, quienes son un impulso a seguir adelante.

A mi abuelita Lupita quien ha sido madre que me ha enseñado que los detalles pequeños tienen grandes significados, gracias por compartir sus experiencias y consejos conmigo. Gracias a mi abuelo Arturo por su compañía.

A mis abuelos Marcos y Manuela quienes no están conmigo físicamente pero llegaron a ser las personas a quienes más admire por la lucha diaria frente a la vida, gracias por la inspiración.

A mis amigos y hermanos con quienes hicieron una etapa muy bonita la universidad Gabo, Edwin, Marlene. A Matí con quien compartí esta experiencia de investigación, una compañera de risas y aventuras, buenos y malos momentos.

A Mariano por ser mi amigo y compañero en esta etapa de mi vida, a Gilberto, Adonai y Ana por ser mis guías espirituales.

Yazmín

Al Dr. Rubén por dirigir este trabajo de investigación brindando su confianza y amistad, al Dr. Lara y el cDr. Ulises por colaborar, aportar y revisar este trabajo, sin olvidar a las encargadas de laboratorio la Ing. Magaly y la Ing. Fabi por brindarnos en todo momento los materiales de laboratorio.

A la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas y a sus catedráticos quienes nos dieron la formación profesional a lo largo de la carrera.

Yaz y Matí

RESUMEN

En este trabajo se presentan dos sensores de fibra óptica para la medición de pH en líquidos dopados con Rodamina B y Rutenium Dichloride, mediante la técnica Sol-Gel utilizando TEOS (Tetraetilortosilicato) como precursor, realizado por el método de inmersión. Para la implementación del sensor se utilizó una fibra óptica multimodo marca THORLABS FG105LCA, con una longitud de 25 cm, con un núcleo de 105 μm de diámetro con apertura numérica de 0.21. Se le da tratamiento a la fibra y posteriormente se elimina la parte del revestimiento llegando hasta el núcleo, en donde la matriz de sol-gel con el dopante ocupara el lugar del revestimiento retirado.

Se hicieron inmersiones de 1, 2 y 3 capas para cada concentración de Rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides a una velocidad de 0.30mm/s.

Los resultados muestran mejor respuesta a una concentración de 3mg del dopante a 1 inmersión para ambos sensores. Obteniendo que los sensores son sensibles a medios básicos 7-14 observados en la absorción óptica, siendo la emisión laser de RhB de 660nm y 940 para Ru (II).

INTRODUCCIÓN

El monitoreo de parámetros ambientales es de mucha importancia, debido a que puede permitirnos conocer aquellos indicadores que nos permitan alcanzar un mejor entendimiento del estado del ambiente, para Sors (1987), es una herramienta importante en el proceso de evaluación de impactos ambientales y en cualquier programa de seguimiento y control.

Uno de los recursos que deben ser preservados para garantizar el futuro desarrollo de la vida, es el agua. Para poder hacer uso de este recurso es necesario que tenga una calidad adecuada, y que exista cantidad suficiente durante un periodo y época del año determinados. Se utilizan índices de calidad para evaluar el agua según Pérez *et al.* (2013) estos parámetros se clasifican, en cuatro grupos: físicos, químicos, biológicos, y radiológicos.

Dentro de los parámetros químicos que generan gran interés y tiene un efecto significativo en las reacciones químicas; es el pH también conocido como potencial de hidrógeno, que expresa la magnitud de acidez o alcalinidad. Por lo tanto, su medición y control es de gran importancia en muchos aspectos industriales, médicos, químicos y aplicaciones ambientales (Yari *et al.*, 2011).

La necesidad de obtención rápida de datos e incluso la opción de seguimiento en continuo de un gran número de compuestos de interés en diferentes emplazamientos hace inoperante el análisis químico tradicional, que conlleva problemas de obtención de muestras representativas, transporte de las mismas al laboratorio, su posterior análisis y tratamiento de datos. Estos antecedentes han sido propicios para el gran incremento experimentado en los últimos años de una técnica relativamente nueva como son los sensores de naturaleza óptica con fibra óptica que en su filosofía incluyen todas las características que necesita actualmente los métodos de análisis, medidas “in situ”, en tiempo real, y multideterminaciones favoreciendo de esta manera el coste de análisis (Barrero, 1994).

Li *et al.* (2012) menciona que los sensores de fibra óptica han sido objeto de considerable investigación durante los últimos 30 años y sus campos de aplicación se están extendiendo. Ha llamado la atención de la comunidad científica el estudio de las aplicaciones de los sensores de

fibra óptica basado en el método sol-gel, que en los últimos años, la tecnología sol-gel ha sido desarrollado para la detección óptica de pH el cual representa una alternativa para conocer la calidad de una sustancia de interés con respecto a la presencia de ciertos contaminantes que se encuentren dentro de los parámetros químicos.

Tomando en consideración las ventajas del sol-gel y las mejoras de la fibra óptica en la siguiente investigación se presenta el desarrollo y caracterización de un sensor de fibra óptica por la técnica Sol-Gel utilizando Rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides como precursores, para la determinación de pH en líquidos.

La Rodamina B (RhB), también llamada Rodamina 610, que presenta en su estructura un grupo carboxilo, en donde sus parámetros fotofísicos son sensibles al pH del medio (Pintado, 2010). Este tipo de sensores basa su operación en la absorción de la onda evanescente al interactuar los iones presentes en la solución a medir con el colorante depositado en la película (Lee *et al.*, 2001).

Los complejos de Ru (II) poseen características que les convierten en indicadores idóneos para la construcción de sensores ópticos, son objeto de innumerables estudios debido a sus inusuales propiedades estructurales, espectroscópicas y redox (Bustamante, 2001).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La atenuación o pérdida de potencia en la señal, ocasionada por las distancias entre los equipos, los diversos contaminantes que afectan a los sistemas alámbricos de cobre y sobre todo la necesidad de obtener un ancho de Banda cada vez mayor, han dado paso libre al desarrollo y utilización de la tecnología de transmisión de voz, datos y videos a través de ondas de luz, usando fibras ópticas como medio de propagación y los sensores de fibra óptica como medio de recepción de la calidad de la información (González, 2001).

En cuanto a la medición de niveles de pH es importante puesto que existe una gran variedad de procesos biológicos que pueden ser monitoreados o analizados por medio de dicho parámetro. Por lo tanto se requieren sensores adecuados, aun cuando ha habido una extensiva investigación acerca de sensores de pH, aquellos basados en fibras ópticas son todavía muy pocos a pesar de ofrecer una variedad de potenciales ventajas (Beltrán *et al.*, 2006), tales como, inmunidad a interferencia electromagnética, diámetro pequeño o detección remota, entre otras.

Por ello, los sensores químicos son estudiados en diferentes áreas del conocimiento. En los últimos años se ha desarrollado crecientemente el sensor de pH basados en la inmovilización de algún colorante visible (sol- gel).

El objetivo principal de la investigación química de sensores es ofrecer una familia de dispositivos análogos para el electrodo de pH que se puede utilizar para medir otras especies químicas importantes (Arnold, 1992). Existe el potencial para que los sensores químicos permitan ser rápida y selectiva en las mediciones in situ de una especie química específica, lo que motiva a esta actividad de investigación.

JUSTIFICACIÓN

Las aplicaciones de la fibra óptica llevan consigo el desarrollo de nuevos equipos que interactúen en la calidad, seguridad y garantía de la información como lo son los sensores de fibra óptica (Hovick, 1998). En años recientes ha crecido el interés en la investigación y desarrollo de sensores químicos basados en fibras ópticas, debido a sus ventajas de inmunidad a la interferencia electromagnética y capacidad de medición remota (Dakin y Culshaw, 1996).

Los principales factores que han motivado la generación de estos sensores son el incremento de los sistemas de monitoreo del medio ambiente, para la detección de derrames de compuestos contaminantes en áreas de alto riesgo, y las demandas de seguridad en la supervisión de los procesos industriales (Treviño *et al.*, 2005). Representa un método alternativo con el cual podemos realizar la medición de pH que es un parámetro importante para muchas aplicaciones en el campo médico, monitoreo ambiental y procesos industriales (Huang, 1997).

Los métodos convencionales de medición del pH (colorimétricos y electrométricos) pueden realizar mediciones en el sitio y en vivo lo que representa una ventaja en el posterior análisis de resultados, sin embargo, están lejos de ser impecables debido que tienen ciertas interferencias como la temperatura, algunos gases y materiales orgánicos que interfieren con la medición de pH. Cuando se hace la medición en aguas residuales y algunas aguas superficiales, hay un alto riesgo de manchar los electrodos o de contaminación de las membranas y los diafragmas con aceite, grasa u otros contaminantes (NMX-AA-008-SCFI-2011:9).

Cabe mencionar que los métodos de determinación de los parámetros químicos están establecidos en las Normas Mexicanas de Análisis de Aguas, la metodología de estas normas generalmente consisten en una toma de muestras (muestreo) y un análisis posterior en laboratorio.

El arreglo de un sensor químico de fibra óptica basado en el método Sol-Gel utilizando Rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides como precursores para la determinación de pH tiene características muy importantes:

- El análisis en el sitio y en tiempo real se traduce en un resultado de mayor confiabilidad ya que evitamos que la sustancia pierda sus características de origen, debido al traslado de esta. La detección temprana nos permite tomar medidas de prevención y mitigación (Barrero, 1994).
- El Sol-Gel es un material inerte, es decir presenta resistencias a medios muy hostiles que muchos sensores basados en polímeros no tienen (Valcárcel y Luque, 1994).
- Los complejos de coordinación de Rutenium (II) Dichloride se han empleado en numerosas ocasiones como indicadores ópticos en la construcción de optodos (Orellana *et al.*, 1998)
- Por sus características la Rodamina B (RhB), presenta en su estructura un grupo carboxilo, en donde sus parámetros fotofísicos son sensibles al pH del medio debido a las posibles formas moleculares que puede adoptar: catiónica, zwitteriónica o lactónica (Pintado, 2010).

ANTECEDENTES

Los continuos avances que se producen en el campo de la optoelectrónica han impulsado el desarrollo de los novedosos sensores (químicos) de fibra óptica, dispositivos de medida que evolucionan al ritmo de los últimos avances científico-tecnológicos.

El primer sensor luminiscente de pH fue desarrollado por Saari et al. (1982), la fase reactiva del sensor, fluoresceinamida, atrapada en un polímero de acrilamida, se inmoviliza covalentemente en el extremo de una fibra óptica. Las principales ventajas de este óptodo son corto tiempo de respuesta al no tener membrana y amplio intervalo de trabajo (pH 2-9) al tener el indicador dos constantes de acidez sucesivas. Su principal inconveniente es su pobre precisión (Pérez, 2001).

En 1974, Krüger y Memming informaron a cerca de la fotoelectroquímica de la rodamina B utilizando la conducción de película de Electroodos de SnO₂. En estas condiciones se demostró que la rodamina B primero conduce a un anión radical, que luego forma un complejo con rodamina B.

Los complejos de coordinación de Ru (II) se han empleado en numerosas ocasiones como indicadores ópticos en la construcción de optodos (Orellana *et al.*, 1998).

Villegas (2002) propone en sus investigaciones un sensor de acidez ambiental basado en películas delgadas tipo SOL-GEL inmovilizando moléculas de amarillo de dimetil (DY), un indicador de pH en el rango ácido. Su funcionamiento se fundamenta en el cambio de absorción de la intensidad lumínica de los recubrimientos debido a la modificación en las moléculas del indicador utilizado.

En 2005 Beltrán *et al*, presentaron estudios experimentales de un sensor de fibra óptica para la medición de pH mediante la técnica sol-gel. El sensor de fibra óptica para la medición de pH está basado en la técnica de absorción de la onda evanescente. Construido con una fibra multimodo cuyo diámetro del núcleo es de 65 μm y una apertura numérica de 0.2. La región sensora se deposita TiO₂ con dopamientos de colorantes orgánicos utilizando la técnica Sol-Gel. Dentro de los materiales utilizados que mejores resultados se obtuvieron: Rodamina 6G,

Coumarín, Cristal Violeta y la Rodamina B, donde se determinó un rango de medición de pH de 3 a 12.

Marazuela (2003) hizo el diseño, caracterización y aplicación analítica de (Bio) sensores de fibra óptica para la determinación de CO₂, O₂ y metabolitos de interés clínico utilizando complejos metálicos de Rutenio (II) con ligandos poliazaaromaticos. El sensor se ha aplicado con éxito al análisis de CO₂ en fase gaseosa, así como a la determinación del contenido de bicarbonato en muestras de agua mineral embotellada.

Córdoba *et al.*, (2004) construye un sensor óptico para mediciones de pH obtenido por el método Sol-Gel con moléculas orgánicas dopadas en matriz vítrea.

Beltrán *et al.*, (2006) realiza un sensor de pH basado en fibra óptica usando TiO₂ dopado con colorantes orgánicos mediante la técnica de Sol-Gel, en donde trabajo con cuatro colorantes (R6G), Rodamina B (RhB) y Coumarin (CM). Se midió el rango dinámico de cada película además se realizó un estudio de los efectos de la variación de la longitud de onda sobre la sensibilidad del dispositivo. Se encontró que cada tinte es sensible a diferentes rangos de pH, de modo que con la combinación de todos ellos es posible cubrir un rango dinámico de niveles de pH que varía de 2 a 12, dichos espectros se midieron en el rango de longitud de onda de 400 a 800 nm. Además, se encontró que la sensibilidad del dispositivo aumenta con una disminución de la longitud de onda de operación.

Marken *et al.*, (2010) usó rodamina B como un sistema redox fotoactivo para investigar procesos fotoelectroquímicos en una interfaz de electrodo líquido / líquido / sólido. Se depositaron microgotas de Rodamina B que contenía 3- (4-fenilpropil) -piridina inmiscible en agua sobre una superficie del electrodo de grafito pirolítico plano basal que se sumergió luego en una solución acuosa que contenía una solución tampón defosfato (pH 12). En estas condiciones, y en ausencia de luz, se demostró que la reducción de la rodamina B implicaba dos pasos (ambos procesos de un electrón) mientras que la reoxidación se producía a través de un único proceso de dos electrones. Las señales voltamperométricas fueron consistentes con la transferencia de cationes de sodio (para el primer paso de reducción) y la transferencia de protones (para el segundo paso de reducción) acoplado a la transferencia de electrones.

Pintado en 2010, realizó un análisis del comportamiento láser de colorantes comerciales de la familia de las rodaminas: Rodamina B, Sulforrodamina B, Rodamina 640 y Sulforrodamina 640, tanto en disolución líquida como en matrices poliméricas. Obtiene que las propiedades fotofísicas de la Rodamina B están bien establecidas, ya que sus espectros de absorción (1.5×10^{-5} M) y de fluorescencia (λ excitación= 532nm) en etanol.

Rosete *et al.*, (2012) realizaron una Caracterización de un sensor de pH en fibra óptica con análisis de componentes principales, en donde se presenta un sensor de pH basado en una película sensible de TiO₂ dopada con un colorante orgánico y depositada sobre una rejilla de periodo largo en fibra óptica (LPFG) se obtuvo un comportamiento regular para un rango de valores de pH 2 a pH 12 para Coumarín. El comportamiento es similar para el sensor con Rodamina 6G.

En 2014 Pereira y Dos Santos realizaron la investigación de Diseño, síntesis y fotoquímica de complejos luminiscentes de Ru (II) con ligandos polyazaheteroaromáticos para aplicaciones como sensores medioambientales.

González (2015) en su investigación presenta un sensor de fibra óptica para la medición de oxígeno disuelto utilizando la técnica Sol-Gel. Construyó un dispositivo para depositar el Sol-Gel en la fibra óptica a distintas velocidades y evaluó a diferentes capas con la matriz Sol-Gel, logrando medir en un rango de 0.3 a 15 ppm de oxígeno disuelto.

OBJETIVOS

Objetivo General

Desarrollar y caracterizar un sensor de fibra óptica por la técnica Sol-Gel, utilizando rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides como dopantes para la determinación de pH en líquidos

Objetivos Específicos

- Caracterizar las distintas matrices a diferentes concentraciones de dopante (1, 2 y 3 mg) e inmersiones (1, 2 y 3 capas) por la técnica Sol-Gel, para la aplicación de sensores.
- Proponer un arreglo de fibra óptica que puede ser por transmisión.
- Realizar pruebas en el sensor con soluciones a distintos valores de pH.

MARCO TEÓRICO

Sensor

A pesar del gran auge experimentado por los sensores en el campo analítico durante las dos últimas décadas, la comunidad científica aún no ha conseguido englobar la magnitud de este término en una única definición, que refleje las propiedades que les han conducido al lugar (Bustamante, 2001).

Pérez (1996) autor del libro “Sensores Ópticos” define al sensor como un dispositivo capaz de registrar de forma directa, continua y reversible un parámetro físico (sensor físico) o la concentración de una especie química (sensor químico), y añadiendo que los principales parámetros que definen la calidad de un sensor son la sensibilidad, selectividad, reversibilidad, tiempo de respuesta, tiempo de vida y reproductividad.

Bustamante (2001) menciona que en esencia el sensor está compuesto de tres partes: un terminal sensible, elemento de reconocimiento del sistema que responde selectivamente a los cambios que se producen en el analito objetivo, un transductor encargado de transformar las variaciones detectadas por el anterior en señales físicas, amplificadas y procesadas a continuación por un sistema electrónico.

Tipos de sensores

En cuanto a la función de la naturaleza del analito se puede dividir en:

- Sensores químicos: son aquellos que responden a una especie particular o compuesto. En este grupo se incluyen los sensores de pH, iones, gases, y como grupo especial los biosensores.
- Sensores físicos: son sensibles a variaciones de parámetros físicos tales como temperatura, presión, tamaño de partícula etc.
- El sensor puede ser clasificado como biosensor si la especie detectada es una especie bioquímica o si la reacción en que está basada es bioquímica (Arnold y Meyerhoff, 1989).

Dada la enorme magnitud que abarca el campo de los sensores, intentar clasificar estos sistemas de manera simple es prácticamente imposible. En el siguiente cuadro-resumen se han clasificado los sensores atendiendo a distintos criterios de actuación y configuración por Valcárcel *et al* (1994).

CRITERIOS DE CLASIFICACION

	A	B	C	D	E	F	G
SENSOR	Químico	Óptico					Tipo de sonda
	Bioquímico	Eléctrico	Activo	Integrado	Con separación	Reversible	Planos
	Físico	Térmico	Pasivo	Conectado	Sin separación	Irreversible	Tipo de célula de flujo
		Másico...					

Tabla 1. Clasificación general de los sensores, basada en diversos criterios de actuación y configuración, propuesta por Valcárcel *et al.* (1994).

- A. Parámetro medible.
- B. Tipo de transductor empleado.
- C. En función de la existencia de reacción química entre la fase sensible y el analito.
- D. Configuración fase sensora-transductor.
- E. Cuando se requiere un proceso adicional.
- F. Dependiendo de si la fase reactiva recupera las condiciones iniciales.
- G. Configuración del sensor durante el proceso de medida.

Los sensores pueden medir diferentes propiedades ópticas y por ello se pueden clasificar en sensores de:

- Absorbancia
- Reflectancia o transmitancia
- Luminiscencia
 - a) De fluorescencia
 - b) De quimioluminiscencia
 - c) De fosforescencia
- Dispersión de la radiación Raman
- Índice de refracción

Sensor químico

Los sensores químicos responden a los estímulos producidos por diversos productos químicos o reacciones químicas (Fraden, 2010).

Estos sensores son capaces de registrar continuamente una especie química y, por lo tanto, han encontrado (y encontrarán) numerosas aplicaciones en áreas como la industria química, la biotecnología y la medicina. Entre los muchos métodos ópticos que se utilizan con fines de detección, la fluorescencia ha atraído una atención especial porque es sensible, tiene numerosos parámetros que pueden servir como información analítica y conocer efectos desconocidos para otras espectroscopías (Wolfbeis, 2005).

Un sensor químico que responde a una especie química concreta consta básicamente de dos partes (Harmer y Narayanaswamy, 1988) según se refleja en la Imagen 1, una zona química que sirve de reconocimiento e interacción con la especie de interés, responsable de un cambio ya sea físico o químico del sistema cuya intensidad está relacionada con la concentración del analito y un transductor físico, es decir, una zona de medida en la que dicho cambio es transformado en una señal analítica susceptible de ser medida.

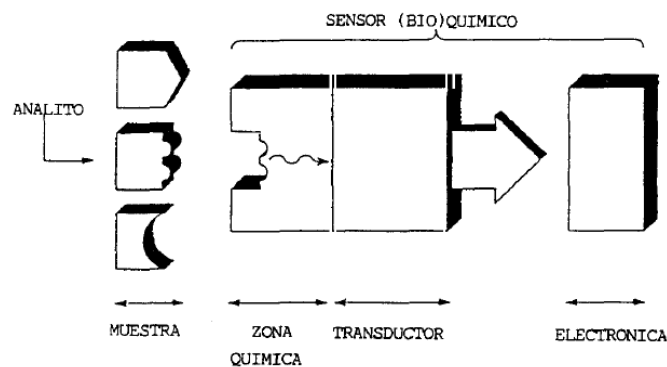


Imagen 1. Partes de un sensor (Harmer & Narayanaswamy, 1988)

- En la zona de reconocimiento, la información química relativa al analito se transforma en información física (se genera una señal óptica, eléctrica, etc.) que es recogida por un transductor apropiado que la transforma en una señal medible.

En la tabla 2 se muestra los tipos de sensores químicos.

Clasificación de los sensores químicos	
Óptico	Absorbancia, reflectancia, luminiscencia, fluorescencia, índice de refracción, efecto optotérmico, dispersión de la luz.
Electroquímico	Voltamétrico, potenciométrico, CHEMFETS, potenciométrico de electrolito sólido.
Eléctrico	Semiconductor de óxido metálico, semiconductor orgánico, conductividad, permitividad.
Másico	Piezoeléctrico, onda acústica de superficie.
Magnético	Propiedades paramagnéticas
Termométrico	Calor
Otras propiedades físicas	Radiaciones α, γ, β (alfa, Gamma y beta)

Tabla 2. Clasificación general de los sensores, basada en diversos criterios de actuación y configuración, propuesta por Valcárcel *et al.* (1994).

Fibra óptica: Definición y Funcionamiento

Una fibra óptica es un cable cilíndrico cuyo diámetro puede oscilar entre menos de una micra y varios cientos de milímetros. Los materiales más comúnmente utilizados en la fabricación de las fibras son plásticos, vidrios y cuarzo. La elección del material depende del rango espectral de la radiación a transmitir a lo largo de la fibra (Hovick, 1998).

Wolfbeis *et al.* (1998) dice que, una fibra consiste en una guía de luz que transporta la luz desde la fuente a la muestra, la muestra absorbe o refleja parte de la luz o emite fluorescencia de una longitud de onda diferente transmitido, o reflejado, la luz emitida es recogida por la misma fibra, u otra, y guiada de regreso a un sistema óptico que afecta su intensidad. Este tipo de sensor se conoce con frecuencia como un sensor de fibra simple.

La fibra se compone de un eje interno, conocido como el núcleo, de un determinado índice de refracción, rodeado de un segundo material de índice de refracción ligeramente menor, conocida como revestimiento (Imagen 2). Para dar más resistencia y flexibilidad a la fibra, una envoltura (recubrimiento), generalmente de un material polimérico y flexible (Yappert,1996).

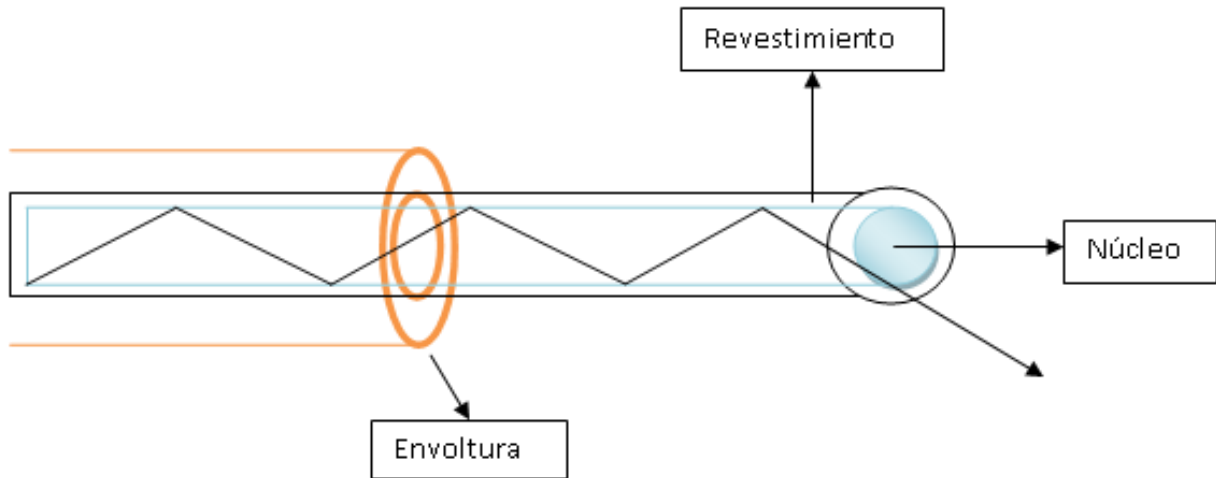


Imagen 2. Componentes de la fibra óptica y la representación esquemática de transmisión de luz (Yappert, 1996).

Se ha observado que la velocidad de la luz no es la misma en todos los medios. La velocidad de la luz en el vacío es exactamente 299 792 458 metros por segundo, pero es inferior cuando la luz atraviesa otro medio. Para describir cómo de diferente es la velocidad de la luz en un cierto medio respecto a la velocidad en el vacío, se introduce el llamado índice de refracción:

$$n = \frac{c}{v}$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío y v la velocidad de la luz en el medio en cuestión. Teniendo así que es el cociente de la rapidez de la luz en el vacío entre la rapidez en un material (Martínez y Amado, 2011).

Sensores de fibra óptica

Los sensores de fibra óptica se denominan optrodos (Opitz y Lübbers, 1975) u optodos (Opitz y Lübbers, 1983) por proporcionar señal óptica en lugar de electricidad (electrodo), o bien sensores ópticos.

En un diseño de sensor, se utiliza una fase de reconocimiento químico para generar una señal detectable espectroscópicamente dependiente del analito dentro de la región de detección de la fibra (Arnold, 1992).

Por lo tanto, los sistemas de fibra óptica son adecuados no sólo para la transmisión de información, sino también como sensores de magnitudes físicas y químicas de interés que se manifiestan en la modificación de las propiedades de guiado de la luz de la fibra óptica. Como significado de la atenuación de la luz en el interior de la fibra, se puede determinar el lugar donde se ha producido una influencia física/química externa, convirtiendo a la fibra óptica en un sensor, aprovechando las propiedades de lineales y no lineales de la fibra. Se pueden obtener sensores puntuales, cuasi distribuidos y distribuidos (González, 2001).

Los sensores químicos ópticos

Los sensores ópticos se basan en la interacción de la radiación electromagnética con la materia, que resulta en la alteración (modulación) de algunas propiedades de la radiación. Ejemplos de tales modulaciones son las variaciones en intensidad, polarización y velocidad de la luz en el medio. La presencia de diferentes sustancias químicas en el analito afecta las longitudes de onda de luz que son modulados. La modulación óptica se estudia por espectroscopía, que proporciona información sobre varias estructuras microscópicas desde los átomos hasta la dinámica en polímeros. En una disposición general, la radiación monocromática pasa a través de una muestra (que puede ser gaseosa, líquida o sólida) y sus propiedades se examinan a la salida. Alternativamente, la muestra puede responder con una radiación secundaria (inducida luminiscencia), que también se mide (Fraden, 2010).

Así es como los sensores químicos constituyen un amplio bloque dentro de los sensores ópticos y su aplicación se dirige a detectar y cuantificar especies químicas (Pérez, 1996).

Por ello, los sensores químicos pasivos son de gran utilidad en el campo del medio ambiente ya que sustituyen ventajosamente a los dispositivos utilizados en la detección remota de contaminantes ambientales por espectroscopia láser. La fibra óptica permite reemplazar la fuente láser por otra más económica, lo que abarata considerablemente la instrumentación química (Pérez, 1996).

Onda evanescente

El campo u onda evanescente es un efecto bien conocido experimentado por la luz en los límites con un cambio de índice refractivo: aunque la luz puede ser reflejada totalmente por el límite, parte del campo electromagnético entra en el otro lado, ocupando los dos medios de comunicación. Este es el caso de las guías de onda ópticas (fibras ópticas, por ejemplo), en las que la luz se guía por el medio interno del índice refractivo superior (núcleo), pero un pequeño porcentaje viaja realmente en el revestimiento. Si el revestimiento se retira o sus propiedades pueden ser modificadas por alguna magnitud externa, la onda evanescente, y por lo tanto la luz guiada, es capaz de interactuar con la medición, proporcionando la base para muchos esquemas de detección. El cambio en la absorción del campo evanescente es una de las formas de interacción más utilizadas (López, 2002).

Uno de los inconvenientes más citados de los sensores de campo evanescentes basados en guías de onda convencionales es la débil interacción con el medidor y debido a la pequeña excursión del campo en el revestimiento. De hecho, la intensidad del campo disminuye de manera exponencial fuera del núcleo independientemente de la forma de guía de onda o distribución modal, y, además, la profundidad de penetración real depende de factores optogeométricos y otros factores de orientación de onda a través de la frecuencia normalizada (V). Cuanto menor sea el valor de V , mayor será la penetración de campo evanescente en el revestimiento (López, 2002).

Algunos estudios han demostrado que la atenuación inducida sobre la potencia óptica transmitida total es aproximadamente cien veces más débil que un medio absorbente equivalente de la misma longitud y expuesto al mismo campo óptico. En su arquitectura más simple, un transductor evanescente está hecho de un segmento de fibra óptica con el revestimiento eliminado o lado-pulido. Con la selección apropiada de la longitud de onda, muchas especies químicas en forma líquida y gaseosa pueden ser detectadas directamente a través de la absorción de la onda evanescente.

Sensores de fibra óptica para el monitoreo medio ambiental

Los sensores químicos de fibra óptica ofrecen muchas ventajas sobre los sistemas convencionales, como la inmunidad a la interferencia electromagnética, la posibilidad de sensado distribuido sobre longitudes largas de fibra, y la capacidad de operaciones de seguridad en ambientes hostiles y peligrosos (Beltrán *et al.*, 2005).

Las aplicaciones de los sensores de fibra óptica corresponde a la tarea de monitorización ambiental, el control de procesos industriales, la biomedicina. Se han desarrollado ya con éxito sensores ópticos para la monitorización de oxígeno molecular, dióxido de carbono, pH, Hierro, Sulfuro, Glucosa, Acetil colina y colesterol, además de la unión de los sensores ópticos con moléculas biológicas (enzimas, anticuerpos, ADN), se construyen los biosensores, los cuales son empleados en diferentes áreas como diagnósticos médicos, aplicaciones biológicas (detección de bacterias) monitoreo de agua y aire (Espinoza *et al.*, 2007).

En ese caso, sensores in situ que actúen como dispositivos de umbrales de alarma serían altamente efectivos en tiempo y coste comparados con el análisis clásico de laboratorio. La robustez, fiabilidad y el ser inertes a influencias electromagnéticas hace a los sensores de fibra óptica candidatos ideales para estas tareas. Otra área de interés para sistemas de análisis que operan de manera continua es la observación a largo plazo de parámetros medioambientales, como la contaminación del agua causada por considerables cantidades de fertilizantes agrícolas, herbicidas y pesticidas o por la entrada de aguas residuales industriales (Herrera, 2005).

pH

El pH tiene un efecto significativo en las reacciones químicas; por lo tanto, su medición y control es de gran importancia en muchos aspectos industriales, médicos, químicos y ambientales aplicaciones (Yari *et al.*, 2011).

Debido a que todas las reacciones bioquímicas dependen en gran medida del pH (que se define como $-\log [H^*]$), es importante medir el pH con gran exactitud.

En los últimos años han encontrado un creciente desarrollo en la medición de sustancias químicas, tales como el pH en diferentes sustancias. La medición y control de pH es requerido en prácticamente todas las áreas como: medicina, biología, química, biomedicina, etc. En particular, son estudiados y desarrollados estos sensores ya que permiten realizar el monitoreo in vivo y el análisis in situ (Beltrán *et al.*, 2005).

Por ello, el ejemplo más destacado de un sensor químico es el electrodo de pH, que se puede usar para medir la actividad de iones de hidrógeno en muchas muestras con relativa consideración de la matriz de muestra. Además, dado que los electrodos de pH ofrecen mediciones rápidas, reversibles y no destructivas, son ideales para el monitoreo continuo en tiempo real. El electrodo de pH es quizás el dispositivo analítico más utilizado; tiene aplicaciones en todas las áreas de la ciencia y la tecnología. Por ejemplo, los monitores de pH en línea se usan comúnmente para monitorear pasos químicos críticos dentro de una línea de producción. Además, los electrodos de pH pueden miniaturizarse y colocarse dentro de una sola célula para medir el pH intracelular durante los experimentos bioquímicos (Arnold, 1992).

Método Sol-Gel

El proceso Sol-Gel es un método de síntesis en el cual, partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a baja temperatura, lo cual permite la síntesis de fases de meta-estables del óxido e incluso de sólidos mixtos órgano-inorgánicos. Las especies características de los soles y geles permiten las síntesis de fibras, laminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales (Mendoza y Vargas, 2017).

Teniendo así, que el Sol-Gel es la evolución de un sistema de suspensión-coloide; se inicia mediante la formación de una suspensión coloidal (denominada sol) y su posterior gelificación, formando una red en una fase líquida continua (denominada gel) y posterior tratamiento térmico bajo (Hernández, 2013).

Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeño que las fuerzas

gravitacionales son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, como la atracción de van der Waals y las cargas superficiales (Brinker y Scherer). El punto de gelación es el momento en el que la red de partículas enlazadas de óxido se extienden por el recipiente que contiene el sol (López y Porras, 2014). En el punto de gelación el sol se convierte en un alcogel, formando una estructura sólida (Attia *et al.*, 2002).

Este método se emplea para la obtención de diferentes tipos de materiales (partículas, recubrimientos, fibras y aerogeles) e incluso solidos compactos en función del tratamiento térmico que se le dé al material (Vicente *et al.*, 2009).

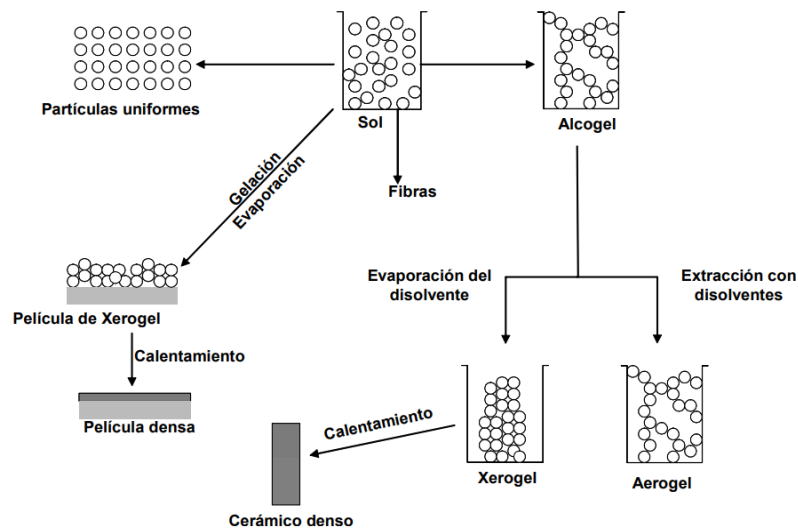


Imagen 3. Proceso Sol-Gel (Brinker *et al.*, 1990).

Las condiciones del proceso de gelificación influyen sobre la estructura, el volumen del poro y el tamaño de poro del Gel. Por lo tanto, estas propiedades dependen de factores como la razón agua/alcóxido, concentración y naturaleza química de los alcóxidos.

La química del proceso sol-gel basado en sílice comprende varios pasos. En primer lugar, el precursor de silicato (por ejemplo, tetraetilortosilicato TEOS o tetramethylsilicate TMOS) se mezcla con agua y catalizador y se agita durante unas pocas horas. Este proceso conduce a la hidrólisis de los enlaces Si-O-R. La reacción de hidrólisis puede ser catalizada por ácidos (HCl, HF, etc.) o bases (NH₄OH, NaOH, etc.) (Podbielska *et al.*, 2006).

Reisfeld y Jorgensen (1992) mencionan que los geles de sílice parecen ser materiales ideales para la construcción de optodos para sensores de fibra óptica indirectos. La transparencia visible, la porosidad que permite el transporte de gases o líquidos a través del material, la estabilidad térmica y química y la capacidad de llenado con fases activas adicionales son las propiedades clave que los geles aportan a las aplicaciones de sensores.

De forma relativamente sencilla se pueden obtener nuevos materiales que por los métodos tradicionales de fabricación que son muy difíciles de obtener, tales como combinaciones de óxidos (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.), además de poder contaminarlos con iones de tierras raras o colorantes orgánicos. Las estructuras únicas, micro estructuras y compuestos que pueden hacerse con el proceso sol-gel abren muchas posibilidades para aplicaciones prácticas, por nombrar algunas tenemos la fabricación de componentes ópticos, preformas para fibras ópticas, recubrimientos dieléctricos, superconductores, guías de onda, nanopartículas, celdas solares, etc. (Castañeda, 2006).

El procedimiento de Sol-Gel se utiliza comúnmente para modificar las fibras de vidrio S2 (un tipo de vidrio de alto rendimiento) que se utiliza en los materiales compuestos. El recubrimiento de superficies de vidrio con una película de Sol-Gel ayuda a que el vidrio gane fuerza y se resista a ruptura (Mendoza y Vargas, 2017).

Recientemente, la técnica Sol-Gel se ha desarrollado para la inmovilización del indicador sensible al pH. La técnica Sol-Gel tiene muchas ventajas sobre los otros métodos de depósito de películas. A parte de su simplicidad, la película producida por el proceso de Sol-Gel es más dura y resistente en medios agresivos que las películas poliméricas. Muchos de los sensores de fibra óptica para la detección de pH desarrollados utilizan cualquiera de estos fenómenos: absorción, reflectancia óptica, fluorescencia y transferencia de energía y en cualquier método de inmovilización de colorantes tienen un rango dinámico de 3 a 4 pH (Palomino *et al.*, 2000)

Compuestos formados por el proceso Sol-Gel

Una amplia variedad de materiales han sido preparados por el método Sol-Gel tomando ventaja de las características de su procesamiento a baja temperatura. Ahora se mencionarán brevemente algunos de estos productos.

- El Sol-Gel completamente denso deriva en sílica con un alto nivel de pureza y homogeneidad. Estos monolitos tienen excelentes propiedades ópticas con un corte vacío UV de 159 nm. Esto ha sido atribuido a la ausencia de grupos OH en estos materiales.
- Compuestos con interesantes propiedades ópticas han sido desarrollados con la incorporación de tintes orgánicos en cristales derivados Sol-Gel.
- Sol-Gel dopado con Rodamina 6G deriva en cristales de sílica que dan propiedades láser muy útiles.
- La incorporación de tintes orgánicos convenientes como la fluorescencia en un cristal Sol-Gel ha resultado en materiales para aplicación en conjugación de fase óptica. Esto último corrige cualquier onda frontal de distorsión que ocurre cuando un rayo de luz pasa por un medio óptico aberrante.
- Fibras con un amplio rango de composición y propiedades han sido desarrolladas usando la técnica Sol-Gel. Fibras aislantes con composiciones en los sistemas SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, TiO_2 , ZrO_2 , etc.

Ventajas y desventajas del Sol-Gel

Las ventajas que pueden obtenerse del proceso sol-gel para la síntesis de materiales es la gran variedad de estructuras que determinan diferentes y múltiples aplicaciones. Estos materiales preparados “a la medida” se obtienen del procesamiento de soluciones a baja temperatura con alta pureza. Estos materiales son solicitados “a la carta” y destinados a tener ciertas aplicaciones, precisamente por la facilidad que se tiene en el control de la composición química desde el inicio de las reacciones y que deriva en una estructura física determinada (Ramírez *et al.*, 2010).

El control del mecanismo y cinética de las reacciones químicas producidas nos permiten el diseño de estructuras y fases que acompañan el desarrollo de este proceso bien definido, puede monitorearse por diferentes técnicas físicas experimentales (Dimitirev *et al*, 2008).

De las ventajas más importantes es que los precursores como los alcóxidos son frecuentemente volátiles y fáciles de purificar, alta porosidad en los materiales que pueden ser tanto amorfos como nanocristalinos y buen control para la modificación química del precursor (Uhlmann, *et al.*, 1997).

Es así como la tecnología sol-gel ha creado una nueva forma de producción de sensores. El indicador puede quedar atrapado en una matriz porosa de sol-gel o puede inmovilizarse en la superficie del vidrio (Podbielska *et al.*, 2006).

Las desventajas radican en el costo de los alcóxidos, la contracción volumétrica durante el secado y sinterización, tiempo de procesamiento prolongado debido al número de etapas (hidrólisis, estabilización del sol, gelificación, etc.) y el manejo de productos químicos tóxicos (solventes, precursores, etc.) (Suárez y Galindo, 2001)

Otra desventaja de este proceso es que aún no hay mucha relación entre los desarrollos tecnológicos y el proceso sol-gel (Wright y Sommerdijk, 2001).

Estas significativas limitaciones hacen énfasis en la necesidad de optimizar los materiales sol-gel, explotar todas sus ventajas al máximo y aprovechar sus propiedades al máximo en diferentes aplicaciones (Wright y Sommerdijk, 2001).

Rutenio (II) Dichlorides

El átomo de rutenio presenta una serie de características especiales con respecto al resto de metales empleados en química organometálica: es un metal que presenta un amplio rango de estados de oxidación accesibles y posibilita la síntesis por etapas de un gran número de complejos (Nahim, 2014).

Los compuestos de coordinación de rutenio (II) con ligandos heterocíclicos quelatantes son objeto de innumerables estudios debido a sus inusuales propiedades estructurales, espectroscópicas y redox (Bustamante, 2001). Estos compuestos presentan propiedades fotofísicas y fotoquímicas (grandes desplazamientos de stokes, longitudes de onda de excitación y emisión en el visible y largos tiempos de vida de emisión, entre otras), muy adecuadas para su utilización como indicadores en la construcción de biosensores de fibra óptica (Marazuela, 2003).

Características del Rutenio (II) Dichlorides

Los complejos de Rutenio (II) poseen características que les convierten en indicadores idóneos para la construcción de sensores ópticos (Orellana *et al.*, 1993).

- a) Exhiben bandas de absorción (200-550 nm) y emisión (550-850 nm) en la región visible del espectro electromagnético, posibilitando el uso de fuentes de luz de bajo coste para excitar el indicador (Bustamante, 2001).
- b) Gran desplazamiento de Stokes (>150 nm), que permite diferenciar la luz de excitación de la emisión con simples filtros coloreados. – Tiempos de vida de emisión relativamente altos (0.1-7 μ s), en comparación con la mayoría de moléculas orgánicas fluorescentes (ns), lo que facilita en gran medida el proceso de detección (Bustamante, 2001).
- c) Estables desde el punto de vista químico y fotoquímico. Esta característica es fundamental para su aplicación como optodos, ya que en estos el indicador permanece expuesto a fuentes de luz intensas durante un largo período de tiempo (Bustamante, 2001).
- d) Sus propiedades foto físicas se pueden modificar en función del analito, método óptico de medida, fuentes de luz y detectores, mediante la conveniente selección de los ligandos que quelatan el metal. Así, tras un adecuado proceso de ingeniería molecular, se pueden diseñar indicadores ópticos a medida. (Bustamante, 2001).

Rodamina B (RhB)

Los colorantes láseres más importantes de la familia de los xantanos son las Rodaminas. Son sales, por lo que son polares y solubles en agua, y se caracterizan por tener elevados rendimientos cuánticos de fluorescencia, bajos rendimientos de cruce entre sistemas, bajas constantes de velocidad de los procesos no radiantes, y bajas secciones eficaces de absorción desde sus estados excitados (köhn y Breinbauer, 2004).

Características de la Rodamina B (RhB)

En cuanto a la Rodamina B (RhB), este es un colorante catiónico de la clase de los xantanos, con forma molecular $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ altamente soluble en agua que ha sido ampliamente usado como colorante textil y en productos alimenticios. También es un conocido trazador fluorescente y marcador biológico (Sagoo & Jockusch, 2011). Sus parámetros fotofísicos son sensibles al pH del medio debido a las posibles formas moleculares que puede adoptar: catiónica, zwitteriónica o lactónica. Las propiedades de fotofísicas de RhB dependen no sólo de la polaridad del medio, sino también de su viscosidad, debido a la rotación libre de los grupos N-etilos (Kissman & Witkop, 1953) su rendimiento cuántico de fluorescencia aumenta con la viscosidad del disolvente: desde 0.56 en etanol (viscosidad 1.2 Cp) a 0.90 en glicerol (viscosidad 954 cP) (Robinson *et al.*, 1985).

Se ha conseguido emisión láser de este colorante en etanol con una eficiencia del 14%, bombeando a 337 nm con láser de N_2 y del 27%, bombeando a 308 nm con un láser de XeCl a 308 nm (Pintado, 2010).

En cuanto a las propiedades fotofísicas de la rodamina B Pintado (2010) realizó la evaluación láser de colorantes con emisión en la región roja del espectro, obtiene que las propiedades fotofísicas están bien establecidas, ya que sus espectros de absorción (1.5×10^{-5} M) y de fluorescencia ($\lambda_{excitación} = 532\text{nm}$) en etanol, esto se precia en la Imagen 4.

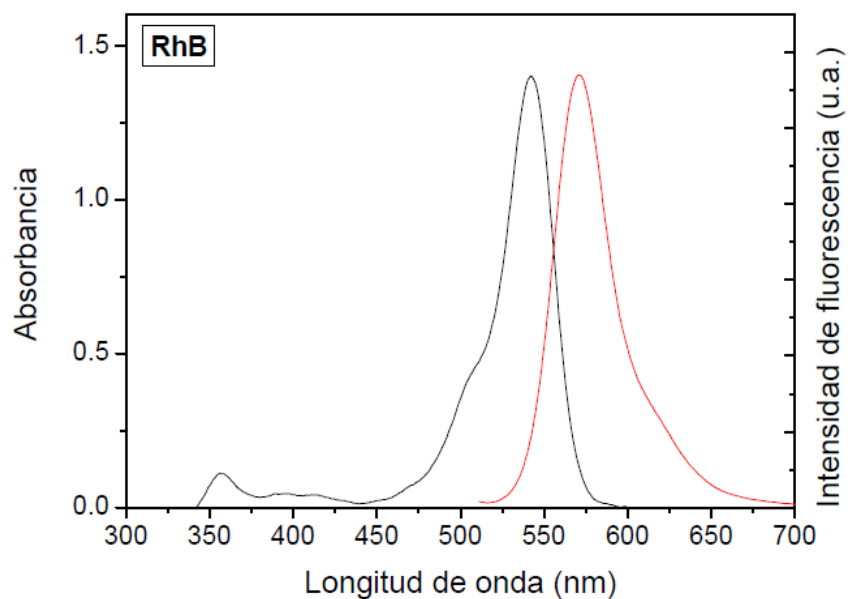


Imagen 4. Espectros de absorción (negro) y fluorescencia (rojo) de RhB (1.5×10^{-5} M) en etanol (Pintado, 2010)

En la tabla 3 se muestra la estructura y algunos parámetros fotofísicos de Rodamina B (RhB) (Pintado, 2010).

	R_1	R_2	X	$\lambda_{abs}(nm)$	$\lambda_{flu}(nm)$	$\Phi_f (EtOH)$
RhB	CO ₂ H	H	Cl ⁻	544	568	0.56

Tabla 3. Parámetros fotofísicos de Rodamina B (Pintado, 2010).

METODOLOGÍA

Razones molares para la preparación de la solución Sol-Gel

Mendoza & Vargas, (2017) mencionan que el proceso Sol-Gel consiste en una serie de reacciones de hidrólisis y condensación de un alcóxido. Este proceso depende de la habilidad de uno o muchos componentes actuando como un formador (plasmador, matriz) del Gel.

Para la formación del Sol-Gel, se preparó una solución utilizando Tetraetilortosilicato (TEOS) por su alta transparencia en la producción de pulverizados (Bhagat y Venkateswara, 2006), alta pureza (Torres, 2007), con formación de una estructura porosa, efecto barrera contra la corrosión (Kunst *et al.*, 2013), en comparación con otros precursores es de bajo costo y amigable con el ambiente (Bhagat *et al.*, 2007); etanol como solvente común del precursor, ácido clorhídrico para obtener una ampliación de poros (Bhagat *et al.*, 2007), a una razón molar de 1:2:3:8:3.6x10³ (González, 2015) y agua destilada como solvente del dopante.

Para determinar el número de moles de TEOS se utilizó la siguiente ecuación:

$$\rho = m/v$$

Donde ρ es densidad, m es masa y v es el volumen. Despejando obtenemos la siguiente ecuación:

$$m = \rho v$$

Se empleó la siguiente fórmula para obtener el número de moles

$$n = m/m_m$$

Donde n es el número de moles de TEOS, se determinó el número de moles de las sustancias restantes con las razones molares ya mencionadas, así también se obtuvo el volumen de las sustancias H₂O, C₂H₆O Y HCl despejando a v de la ecuación antes mencionada, resultando:

$$v = nm_m/p$$

Materiales

Para el proceso Sol-Gel se empleó el siguiente material.

MATERIAL	CANTIDAD
Vaso de precipitado de 20 ml	2
Vaso de precipitado de 50 ml	6
Pipeta de 10 ml	3
Jeringa de 1ml	2
Agitadores magnéticos	2
Ácido clorhídrico	3×10^{-3} ml
Etanol	20 ml
Agua destilada	3 ml
TEOS	25 ml
Espátula de metal	1
Càpsulas	6
Matraz aforado	6

Tabla 4. Materiales para la elaboración de la matriz Sol-Gel

Proporción de dopantes para la elaboración de la solución Sol-Gel

Para la matriz Sol-Gel se elaboraron concentraciones de Rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides como se muestra en la Tabla 5. Se disolvieron por separado en 20 ml de etanol, en matraces aforados de 20 ml agitándose en la parrilla magnética a 650 revoluciones por minuto (rpm) por 45 minutos.

Solución	Rodamina B (mg)	Rutenium (II) Dichlorides (mg)
1	1.0	1.0
2	2.0	2.0
3	3.0	3.0

Tabla 5. Concentración de Rodamina B y Rutenium (II) Dichlorides



Imagen 6. Solución de Rodamina B de 1mg, 2mg y 3mg.



Imagen 5. Solución de Rutenium (II) Dichlorides de 1mg, 2mg y 3mg.

En un vaso de precipitado se vertió con una pipeta graduada de 10 ml; 3.28 ml de etanol con soluciones 1, 2 y 3 de Rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides respectivamente), más 3.3 ml de TEOS (Tetraetilortosilicato), colocándose en una parrilla magnética por 25 min a una velocidad de 650 rpm.

Una vez concluido el tiempo, se le agregó 0.53 ml de agua destilada junto a 0.001 ml de ácido clorhídrico (HCl), por 50 min a 650 rpm.



Imagen 7. Agitación de etanol más Rutenium (II) Dichlorides y TEOS a 650 rpm durante 25 min.

Tratamiento de la fibra óptica

Para la implementación del sensor se utilizó una fibra óptica multimodo marca THORLABS FG105LCA, con una longitud de 25 cm, con un núcleo de 105 μm de diámetro con apertura numérica de 0.21. Para la fibra óptica es necesario eliminar la parte del recubrimiento con una desforradora de fibra con la finalidad de llegar al revestimiento y obtener una mejor adhesión. Seguido se hizo un tratamiento con ácido fluorhídrico, al 51 % por 10 min, ya que este reactivo ejerce un mecanismo químico sobre todo tipo de material de silicato (Fernández y Duran, 1985). Con este tratamiento se elimina la parte del revestimiento llegando hasta el núcleo, en donde la matriz de sol-gel ocupara el lugar del revestimiento retirado.

Preparación de la Fibra óptica

Después del tratamiento de la fibra antes mencionado el siguiente paso fue limpiar la superficie con un papel suave para remover impurezas. Para que la película se pueda adherir a la fibra se activan los grupos OH^- con un tratamiento ácido (pasivación) durante 5 min, después se lavó la fibra con agua destilada o desionizada, por último se limpió la superficie con acetona.

Arreglo experimental

El sistema para la caracterización está compuesto por: Diodo LED M680F1 y LED M940F1 como fuentes de luz con longitud de onda en 680 nm y 940 nm respectivamente, a 6.5 mW de potencia, un dispositivo para llevar a cabo el método de inmersión desarrollada con un software LABVIEW 2010 y un servomotor marca POLOLU 250:1micro metal gearmotor, equipo de empalmadora de fibra óptica marca Fujikura modelo FSM-18S, para la unión de los sensores que conecta una al emisor y la otra al receptor, equipo de medición de potencia óptica y una computadora que recibe y procesa los datos usando el software THOR LABS PM320.

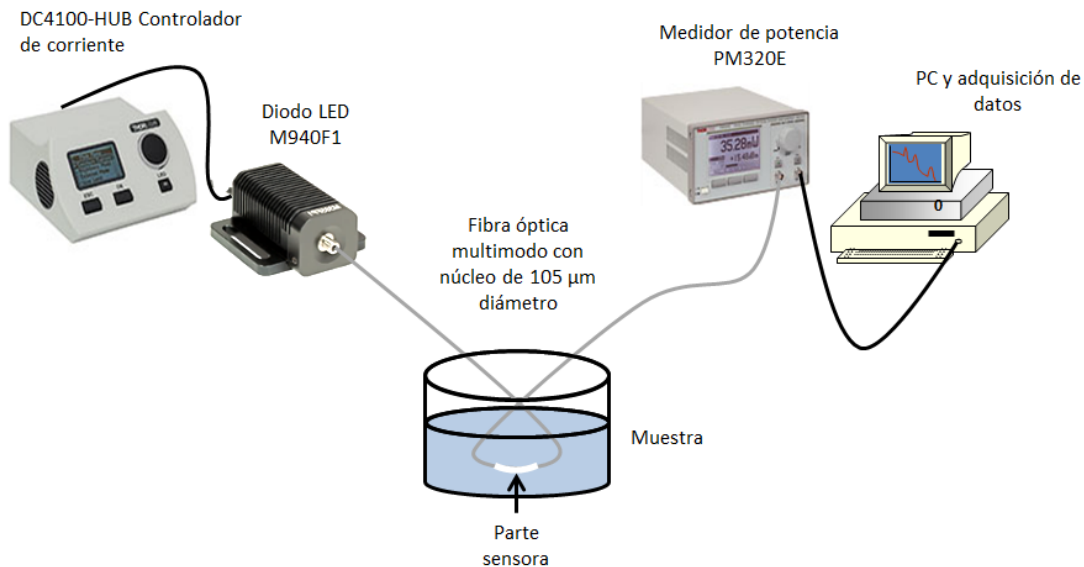


Imagen 8. Arreglo experimental por transmisión.

Depósito de la película en la fibra óptica

La solución Sol-Gel se depositó sobre la fibra óptica cubriendo la parte sin revestimiento (núcleo expuesto) por el método de inmersión.

Las inmersiones se hicieron de 1, 2 y 3 capas para cada concentración de Rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides. González (2015) define y establece después de varias pruebas que el depósito se hará a una velocidad de 0.30mm/s ya que el espesor de la película va a depender de la velocidad de inmersión.

Soluciones con diferentes valores de pH

Soluciones	pH
Ácido clorhídrico (HCl) a 2N	1
Buffer	4
Buffer	7
Buffer	10
Hidróxido de sodio (NaOH) al 0.1N	14

Tabla 6. Soluciones con diferentes valores de pH.

Para obtener el valor de pH 1 se realizó una solución de Ácido clorhídrico (HCl) a 2N. Se tomó 4.1 ml de HCl y se disolvió en 50ml de agua destilada agitándose en la parrilla magnética a 400 rpm por 5 min.

Los valores de pH 4,7 y 10 se obtuvieron de soluciones buffer proporcionados por el laboratorio de la Escuela de Ingeniería Ambiental.

Se realizó una solución de HCl a 2N en 50 ml de agua destilada agregándole 5.5ml de Hidróxido de sodio (NaOH) al 0.1N que fue disuelto en 50ml de agua destilada para el valor de pH12.

Se preparó una solución de Hidróxido de sodio (NaOH) al 0.1N. Se disolvió 2.04mg en 50 ml de agua agitándose en la parrilla magnética a 400 rpm por 5min.

Caracterización del sensor con solución

Se caracterizaron los sensores recubiertos por el Sol-gel con los dopantes incorporados en las 6 soluciones de diferentes valores de pH de la siguiente manera:

Las inmersiones se hicieron de forma manual en vasos de precipitado de 20ml tomando 10s como tiempo para mantenerlo afuera del vaso y 5s adentro de la solución, esto se realizó para cada solución. Posteriormente se procesaron los datos en el software THOR LABS PM320.

RESULTADOS

Matriz Sol-Gel

Se realizó la matriz Sol-Gel en portaobjetos para obtener películas transparentes mate y tener certeza de que la matriz se había formado y así poder llevar a cabo el depósito en la Fibra óptica. Se caracterizaron soluciones de 1mg, 2mg y 3mg para Rodamina B y Rutenium (II) Dichlorides) a 1, 2 y 3 inmersiones (capas).

Se eligieron las soluciones de 3 mg de Rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides para nuestra primera caracterización. Se obtuvieron las matrices transparente mate observadas a 10x y 40x en el microscopio con 1, 2 y 3 inmersiones.

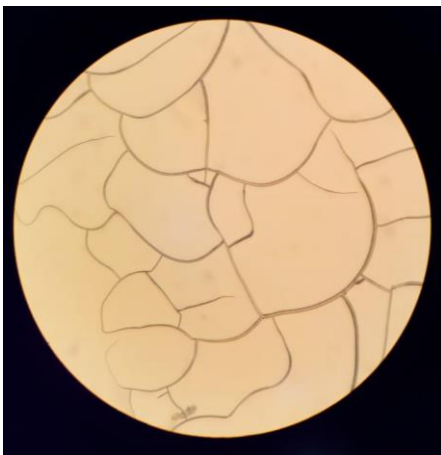


Imagen 7. Matriz Sol-Gel con 3mg de Rut (II) a 1 inmersión a 40 x.

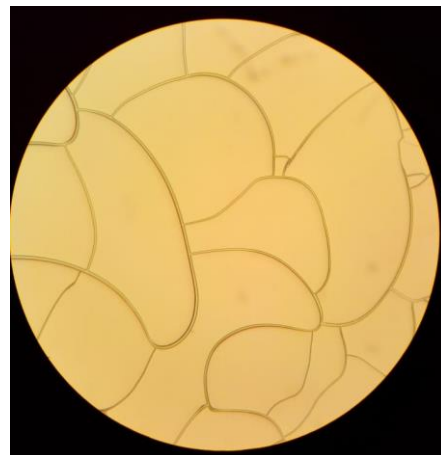


Imagen 8. Matriz Sol-Gel con 3mg de RhB a 1 inmersión a 40 x.

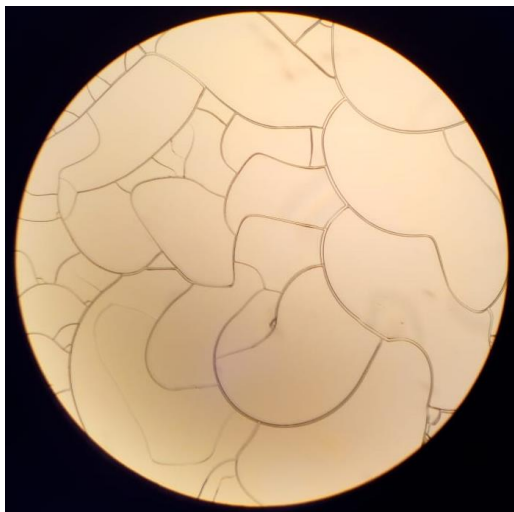


Imagen 11. Matriz Sol-Gel con 3mg de Rut (II) de 2 inmersiones a 40 x.

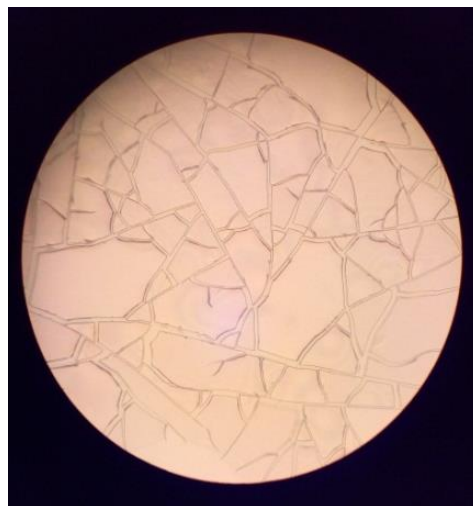


Imagen 12. Matriz Sol-Gel con 3mg de RhB de 2 inmersiones a 40 x.



Imagen 13. Matriz Sol-Gel con 3mg de Rut (II) de 3 inmersiones a 10 x.

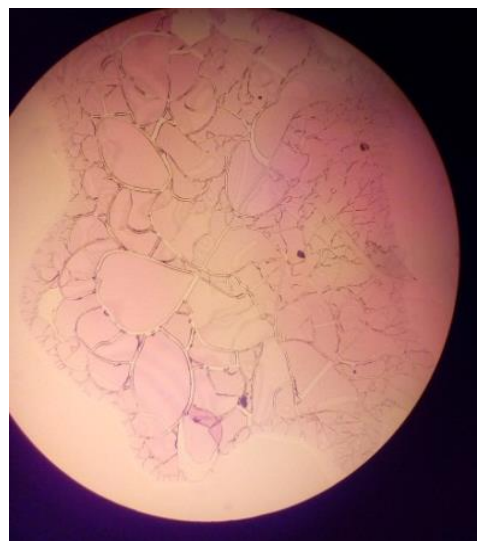


Imagen 14. Matriz Sol-Gel con 3mg de RhB de 3 inmersiones a 10 x.

Absorción de luz en fibra con y sin tratamiento de ácido fluorhídrico

Se caracterizó la fibra óptica normal (con revestimiento), sin revestimiento (núcleo expuesto) y tratamiento del núcleo con ácido fluorhídrico con la finalidad de ver la absorción de luz en cada caso, como se muestra en la imagen 15.

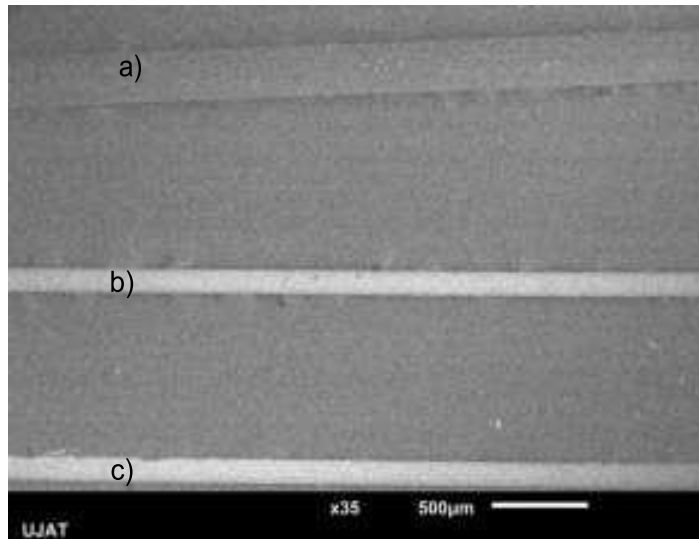
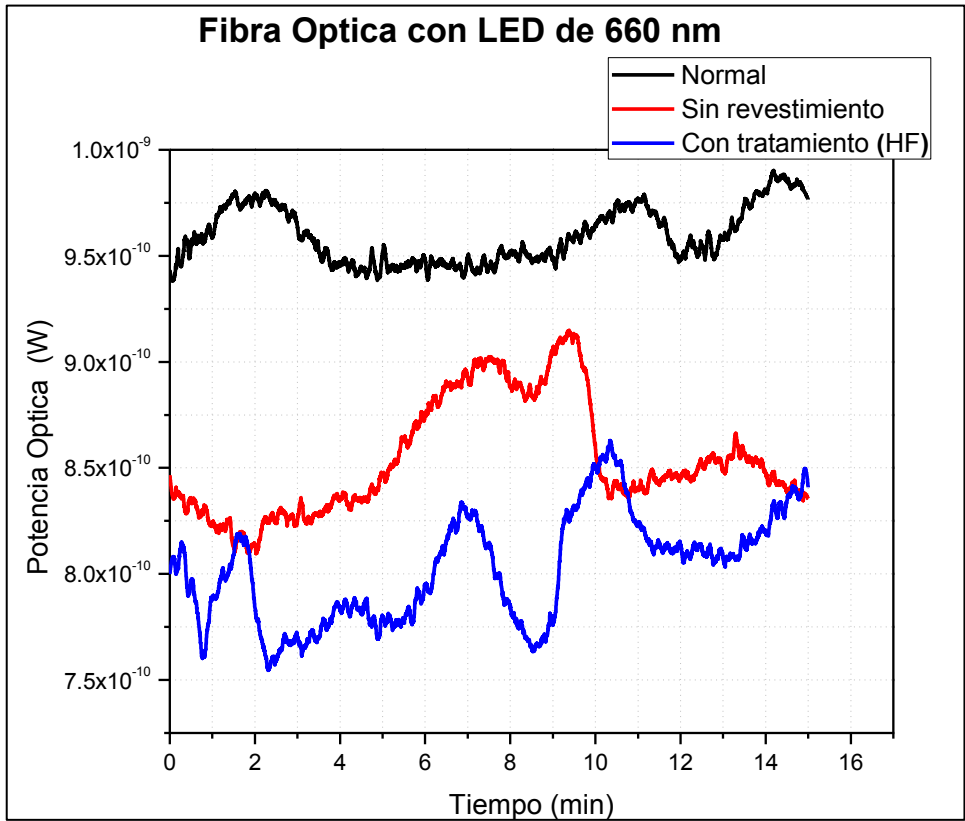


Imagen 9. Fibra óptica a) normal, b) sin revestimiento y c) con tratamiento de ácido. Fuente: González, 2018

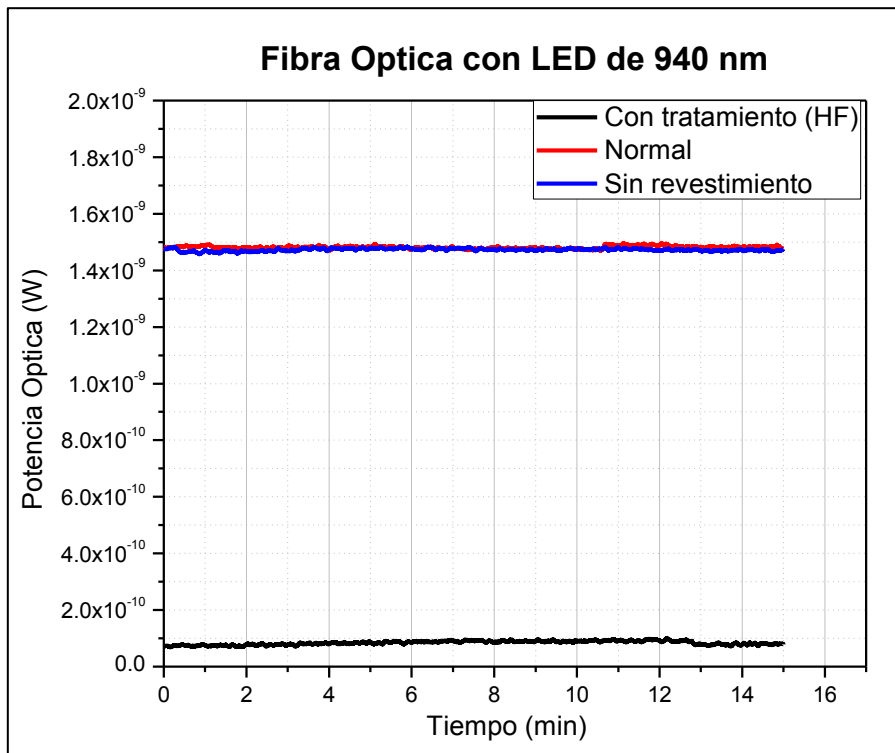
La gráfica 1 y 2 muestran 3 señales que corresponden a la potencia óptica (Watts) de la luz que fue introducida en la fibra bajo 3 condiciones:

- Se utilizó una fibra normal y se observó que la intensidad es alta comparada a las otras señales
- A la misma fibra se le quito el revestimiento y de la misma forma la señal es casi idéntica que en la condición a)
- La misma fibra se le dio un tratamiento con ácido fluorhídrico (HF) de forma tal que el núcleo quedara expuesto. Se observa una disminución de la potencia transmitida.

Esta caracterización se hizo para dos longitudes de onda de luz, 680nm y 940nm, esto para conocer con cuál de las dos caracterizaciones la señal es más estable. Con base en las gráficas se tiene que la fuente de luz de 940nm es la mejor en cuanto a estabilidad. Las menores pérdidas de transmisión de la fibra óptica de vidrio se encuentran en el espectro infrarrojo (Ortiz, 2015)



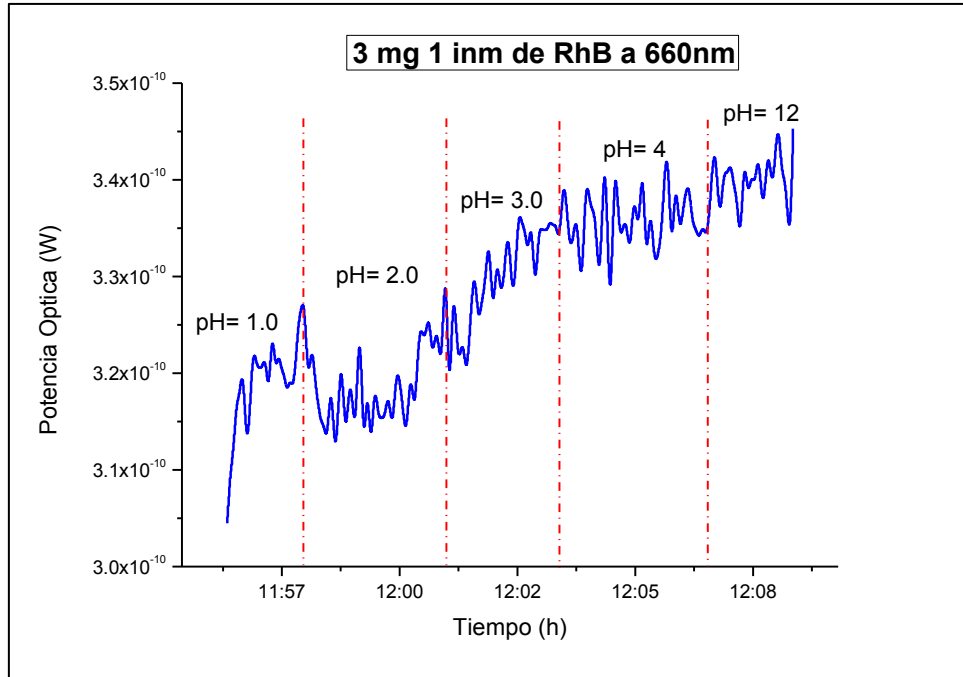
Gráfica 1. Caracterización de la fibra con LED de 680 nm



Gráfica 2. Caracterización de la fibra con LED de 940 nm

Señal de Potencia óptica con pH Ácido-Base para los sensores con Rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides

Rodamina B (RhB)

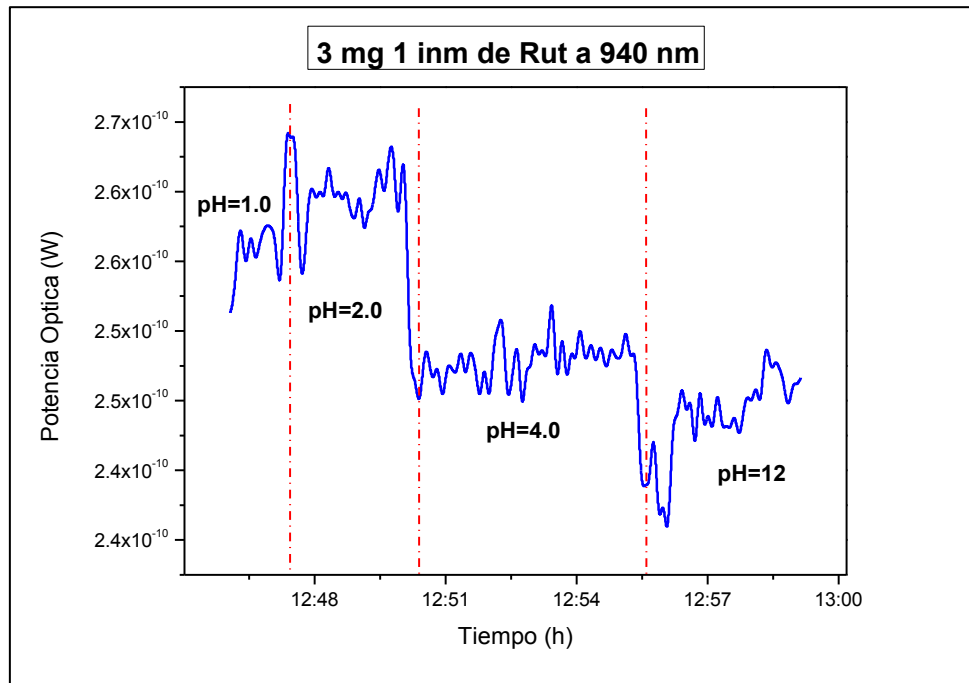


Grafica 3. Señal de potencia óptica del sensor aun pH de 1-12 de RhB.

Para las primeras pruebas del sensor se realizaron 5 soluciones con un rango de pH, iniciando de ácido a base (1, 2, 3, 4, 12).

En la gráfica se tienen cambios definidos de la señal de salida debido a que la longitud de onda de la luz corresponde a la banda de absorción de la RhB. Beltrán et al., (2005) encontró que el pico de absorción para RhB está en 680nm y 660nm.

Rutenium (II) Dichlorides



Grafica 4. Señal de potencia óptica vs tiempo del sensor, aun pH de 1-12 de Rutenium (II) Dichlorides.

En la gráfica 4 que corresponde a Rutenium (II) Dichlorides se observó 4 cambios de intensidad óptica, debido a los cambios pH en el rango de 1 a 12, con longitud de onda de 940nm.

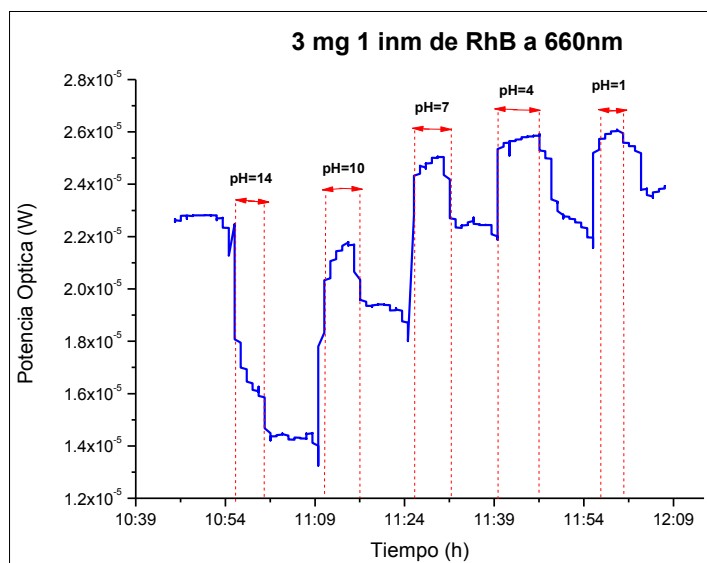
La potencia recibida en el fotodetector depende del pH del líquido en el que se sumerge la fibra puesto que modifica la absorbancia de los dopantes, pero también depende de la longitud de onda de la luz que viaja por la fibra, por ello se trabajó para RhB a 660nm y Ru(II) a 940nm.

Para estas primeras pruebas se utilizó una caracterización en donde se fue cambiando el pH de forma gradual desde ácido a base variando la cantidad del ácido clorhídrico al hidróxido de sodio, además, se utilizó fibra óptica de menor diámetro (10 μm de núcleo). Por esta razón se tiene menor resolución en las lecturas y una menor cantidad de potencia óptica.

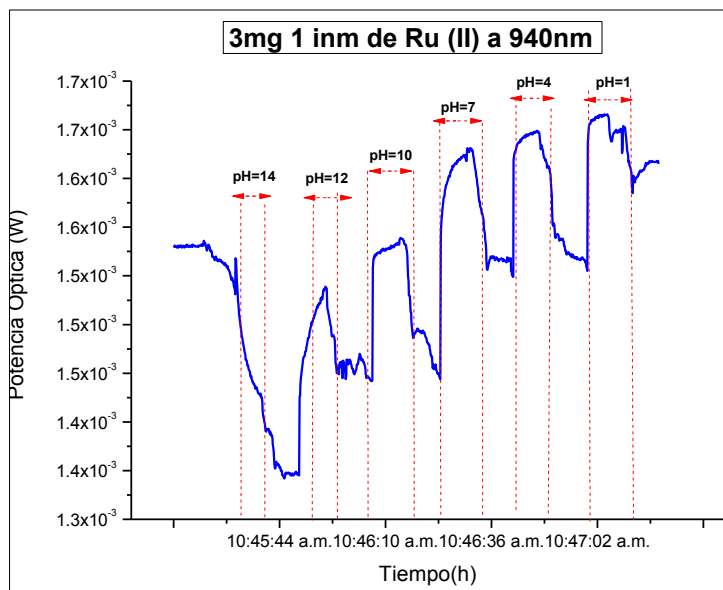
Señal de Potencia óptica con pH Base-Ácido para los sensores con Rodamina B y Rutenium (II) Dichlorides

Para las pruebas finales se sumergió el sensor con su respectivo dopante en soluciones de pH diferentes, con valores de: 1, 4, 7, 10,12 y 14 a temperatura ambiente.

Se inició la medición desde el rango base-ácido, debido a que entre más ácido esta la solución el sensor pierde resolución.



Grafica 5. Señal de potencia Óptica vs tiempo del Sensor dopado con RhB, del rango alcalino-ácido tomando 5 valores de pH.



Grafica 6. Señal de potencia Óptica vs tiempo del Sensor dopado con Ru (II), del rango alcalino-ácido tomando 6 valores de pH.

La gráfica 5 corresponde a Rodamina B utilizando una fuente de luz de 660nm donde se midieron 5 valores de pH. Para el sensor con el dopante Rutenium (II) Dichloride, (Grafica 6), se agregó un valor de pH más en el rango alcalino, con valor de 12, obteniendo así 6 valores iniciando del rango dinámico alcalino-ácido para ambos sensores.

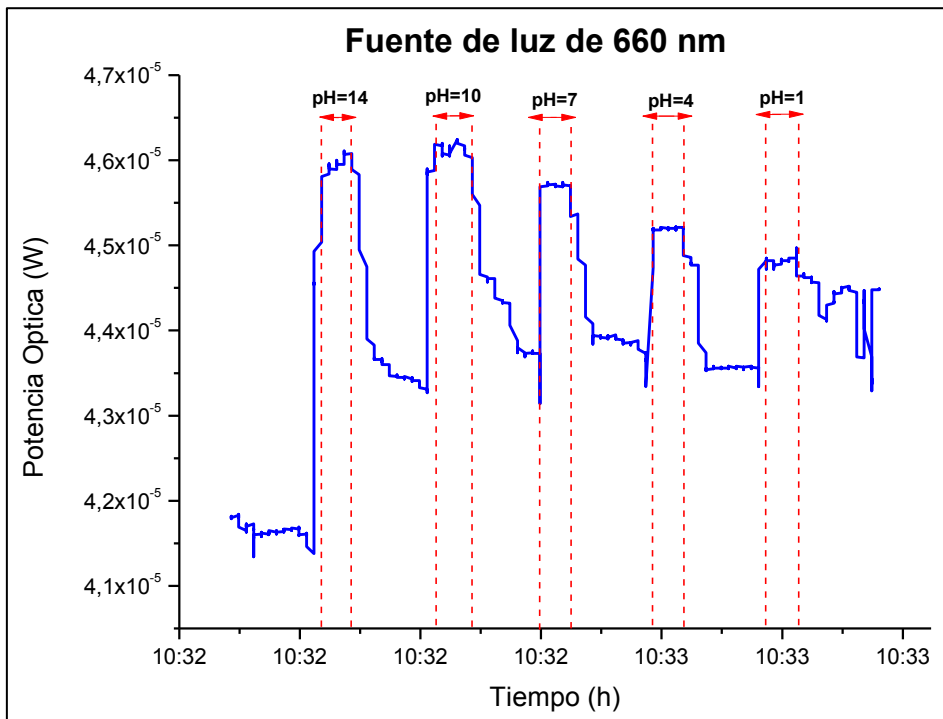
Se observa que al disminuir los niveles de pH en las soluciones, al alejarse de los valores alcalinos aumenta la potencia transmitida, resultados similares a la investigación de Beltrán *et al.*, (2005) con Rodamina B.

Al llegar al valor de pH 4 se empieza a observar pequeños cambios en la resolución para cada sensor, lo que puede deberse a que en estas condiciones ácidas drásticas se produzca la protonación completa de los ligandos fosfina para Ru (II) y RhB (Moreno *et al.*, 2009 Y Nahim, 2014). O también, debido a estas condiciones ácidas, el sensor se lava de forma tal que la resolución disminuye por esta razón se observa una tendencia a disminuir la intensidad transmitida.

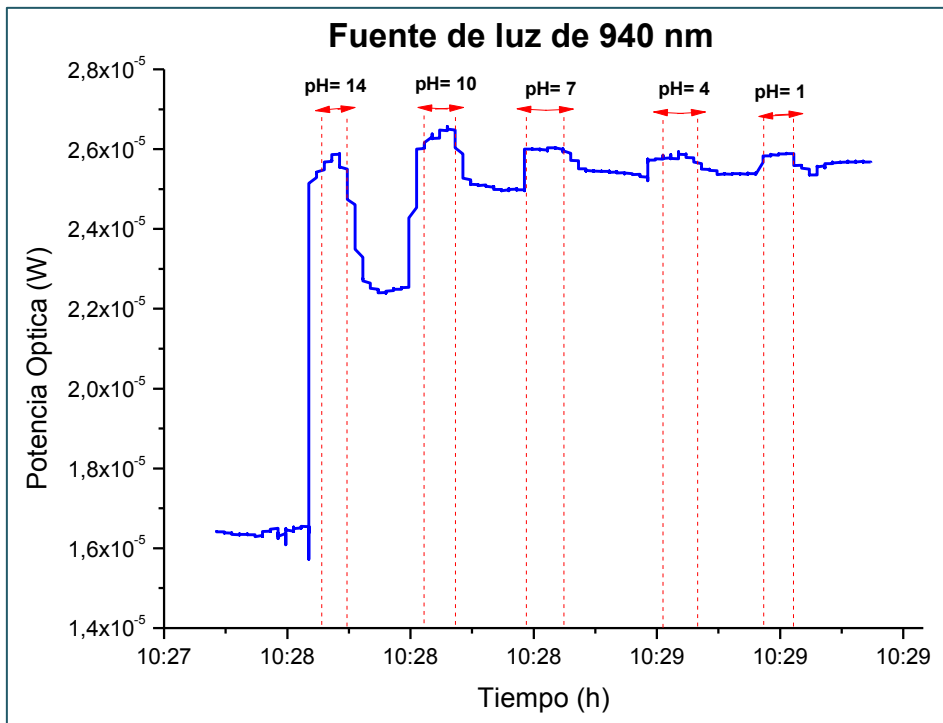
Prueba del sensor sin dopantes a 660nm y 940nm

Se realizaron pruebas del sensor con solo matriz Sol-Gel sin incorporarle el dopante (Gráfica 7 y 8), para obtener una curva de calibración y ver la variación de la potencia óptica.

En las pruebas de los sensores sin el dopante se observa el comportamiento de la potencia transmitida en el cual los cambios de potencia son despreciables a pesar de la variación de valores de pH, en el orden Base-Ácido para ambos sensores, cuyas características de absorción varían en función del valor de pH del medio en el que se encuentra inmersa la fibra.



Grafica 7 Sensor sin Rodamina B con fuente de luz a 660 nm.



Gráfica 8. Sensor sin Rutenium (II) Dichlorides a 940nm

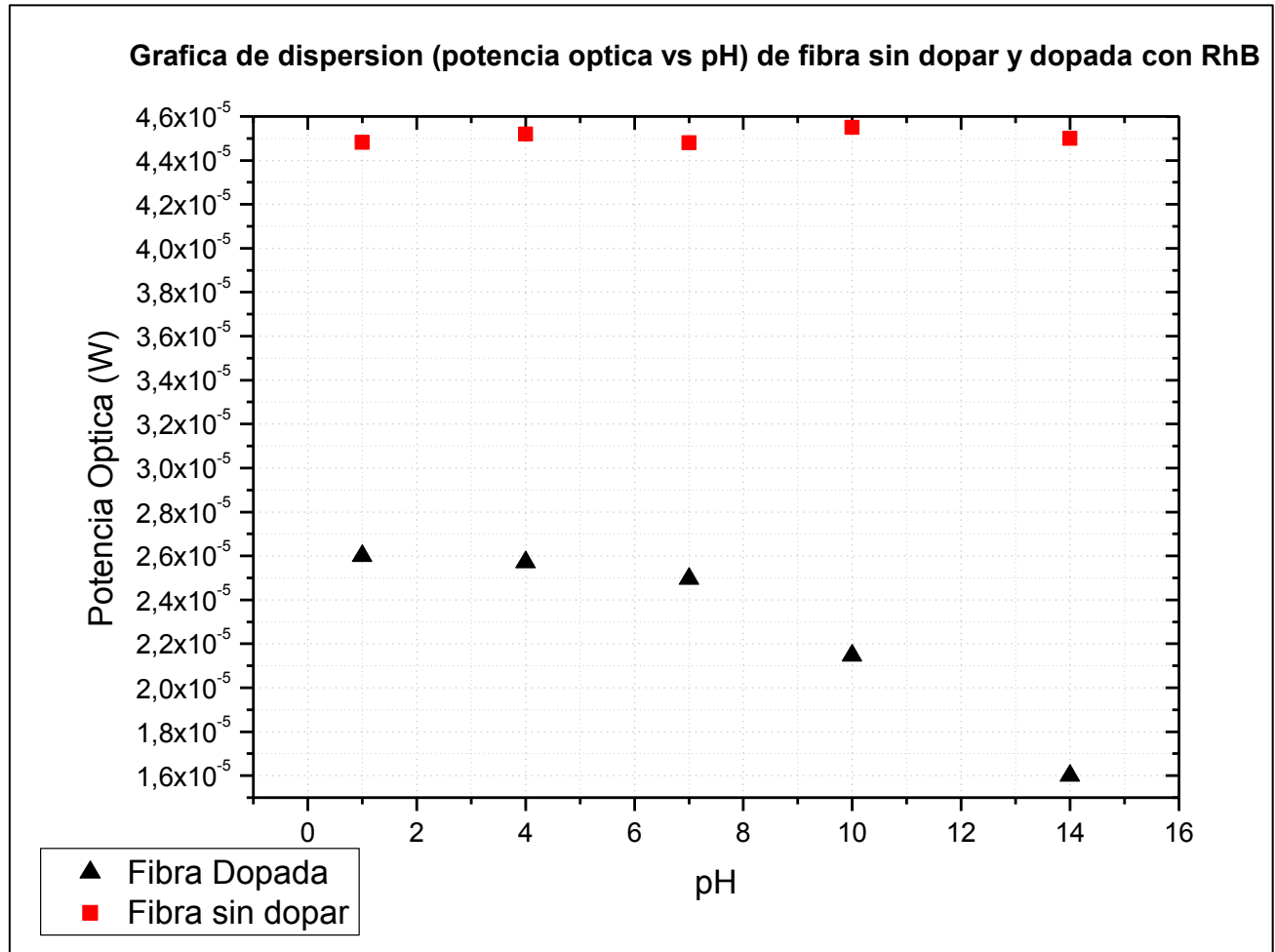
Gráfica de dispersión para los sensores dopados con Rodamina B y Rutenium Dichlorides (II)

Obteniendo los resultados de las gráficas del sensor con dopante y sin dopante se comparó haciendo una gráfica de dispersión para cada caso.

Las fibras ópticas constan de un núcleo y un revestimiento donde el índice de refracción del núcleo tiene que ser mayor que el del revestimiento. La transmisión de la luz en una fibra óptica se produce por reflexión interna total. Para que se produzca la reflexión interna total, hay que cubrir la fibra óptica con un material que tenga un índice de refracción menor que el material que se construye la fibra.

Los cambios de pH es debido según lo indican varios autores a las moléculas de los dopantes, localizadas en las zonas del poro de la matriz muy profundas, dónde al sumergirse en solución a diferentes pH, no alcanza a sensibilizarse por no estar en contacto. Sin embargo, todas las moléculas de los dopantes están en el Sol Gel, que entran en contacto con las soluciones de pH diferentes y así todas cambian su forma tautomérica y por lo tanto su espectro de absorbancia (García *et al.*, 2001), teniendo que la principal fuente de absorción son los residuos de iones de hidroxilo (OH^-) y de dopantes que se utilizan para modificar el índice de refracción del vidrio.

Rodamina B (RhB)

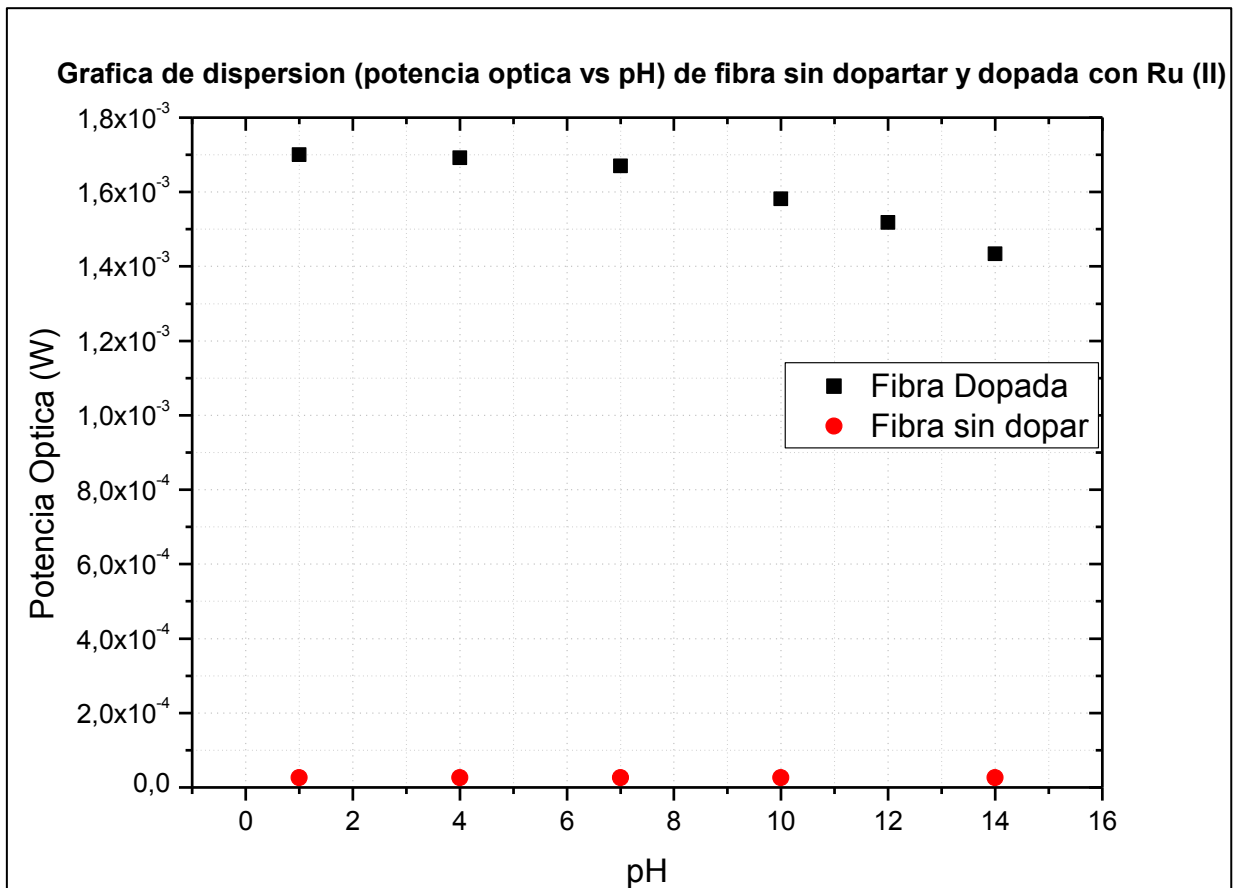


Grafica 9. Fibra Dopada con Rodamina B vs Fibra sin dopar.

En la gráfica 9, se compara el sensor con y sin dopante donde se observa la diferencia en el potencial óptico al variar los valores de pH (1-14).

Cuando la luz viaja por el sensor y atraviesa el segmento modificado, el campo evanescente no se atenúa de la misma forma que lo haría en una fibra sin modificar y de este modo, en el extremo final se puede medir caídas relativas de potencia que permiten discernir el nivel de pH. Es de remarcar que al inmovilizar el dopante (Rodamina B y Rutenium Dichlorides) por la técnica Sol-Gel y que a la hora de dopar la fibra está hará la función del recubrimiento y por lo tanto su índice de refracción final debe ser menor que el del núcleo (Grafica 9 y 10).

Rutenium (II) Dichlorides

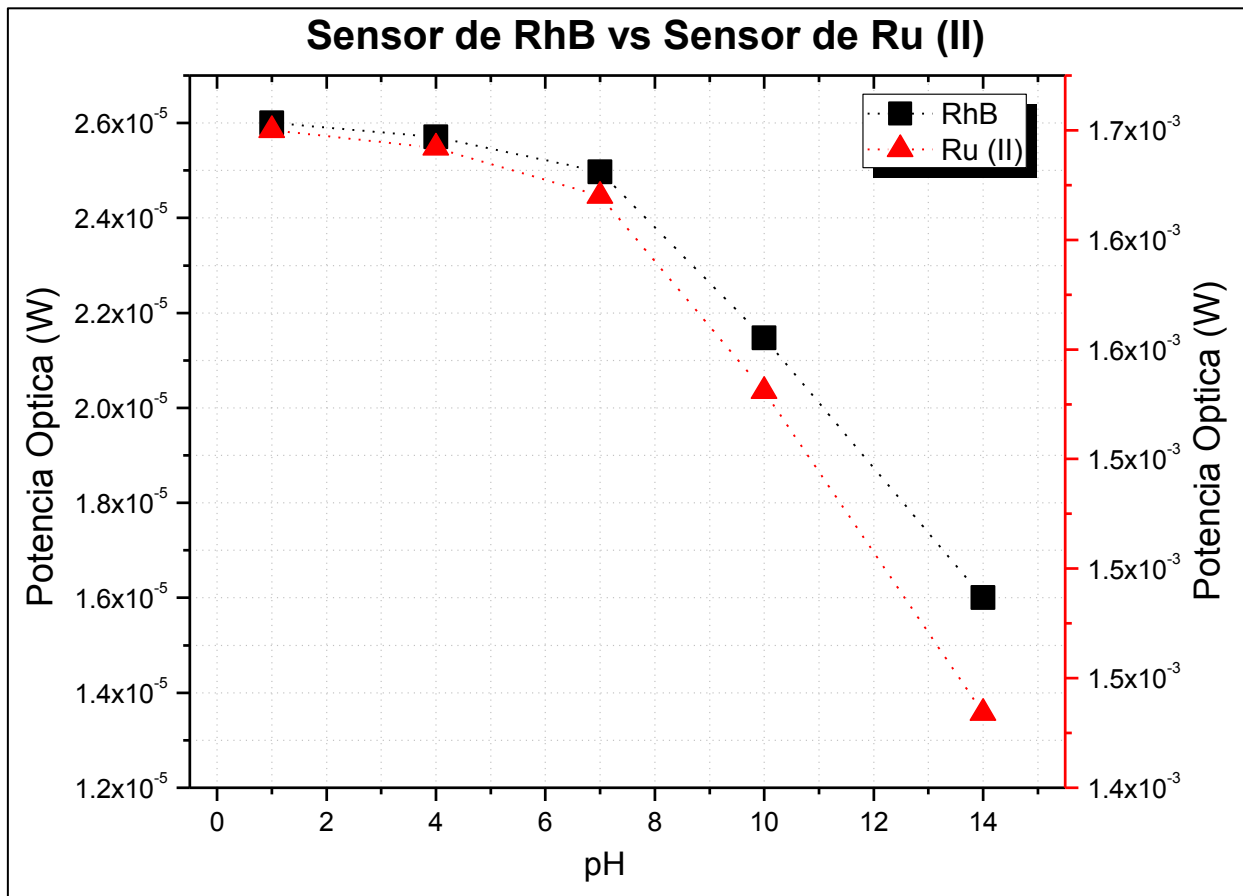


Grafica 10. Fibra Dopada con Rutenium Dichlorides vs Fibra sin dopar.

Se observa en la gráfica 10, al sensor con y sin dopante con longitud de onda de 940nm. La generación de la señal depende de las interacciones que se producen entre la sustancia a la que se sumerge y la matriz Sol-Gel.

El cambio en la potencia óptica reflejada se relaciona con la modificación del índice de refracción en la superficie de la película-analito. Cuanto más fuerte la adsorción del analito y la modificación del índice de refracción de la película, mayor será la sensibilidad. Por consiguiente, la cantidad de potencia óptica reflejada por la matriz Sol-Gel con el analito adsorbido va a cambiar como se observa en la gráfica 10. Es así como el rango dinámico de pH del sensor es detectado por las variaciones de absorbancia al analizar la onda de salida (Córdoba *et al.*, 2002).

Sensor RhB vs RU (II)



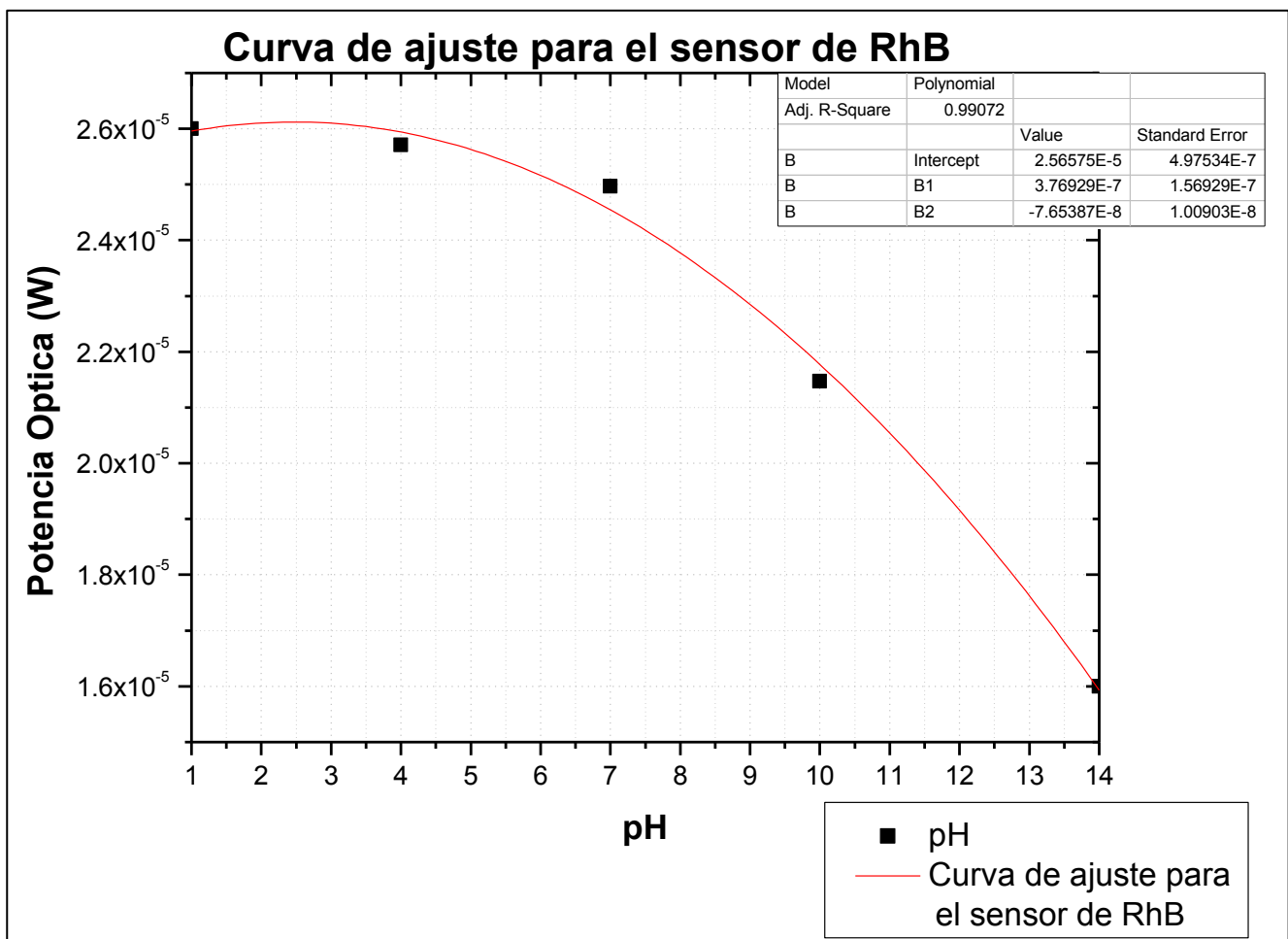
Gráfica 11. Comparación de sensores Rodamina B vs Rutenium (II) Dichlorides

El principio de medición del sensor es utilizar el indicador ácido-base para marcar los iones de hidrógeno en la solución. La interacción entre el indicador y los iones de hidrógeno cambia la estructura de la molécula indicadora, variando las propiedades ópticas del sensor de pH óptico (índice de refracción) (Zhang y Zhou, 2018). Ya que, mediante la medición de las variaciones en las características ópticas, puede determinarse el valor de pH de la solución.

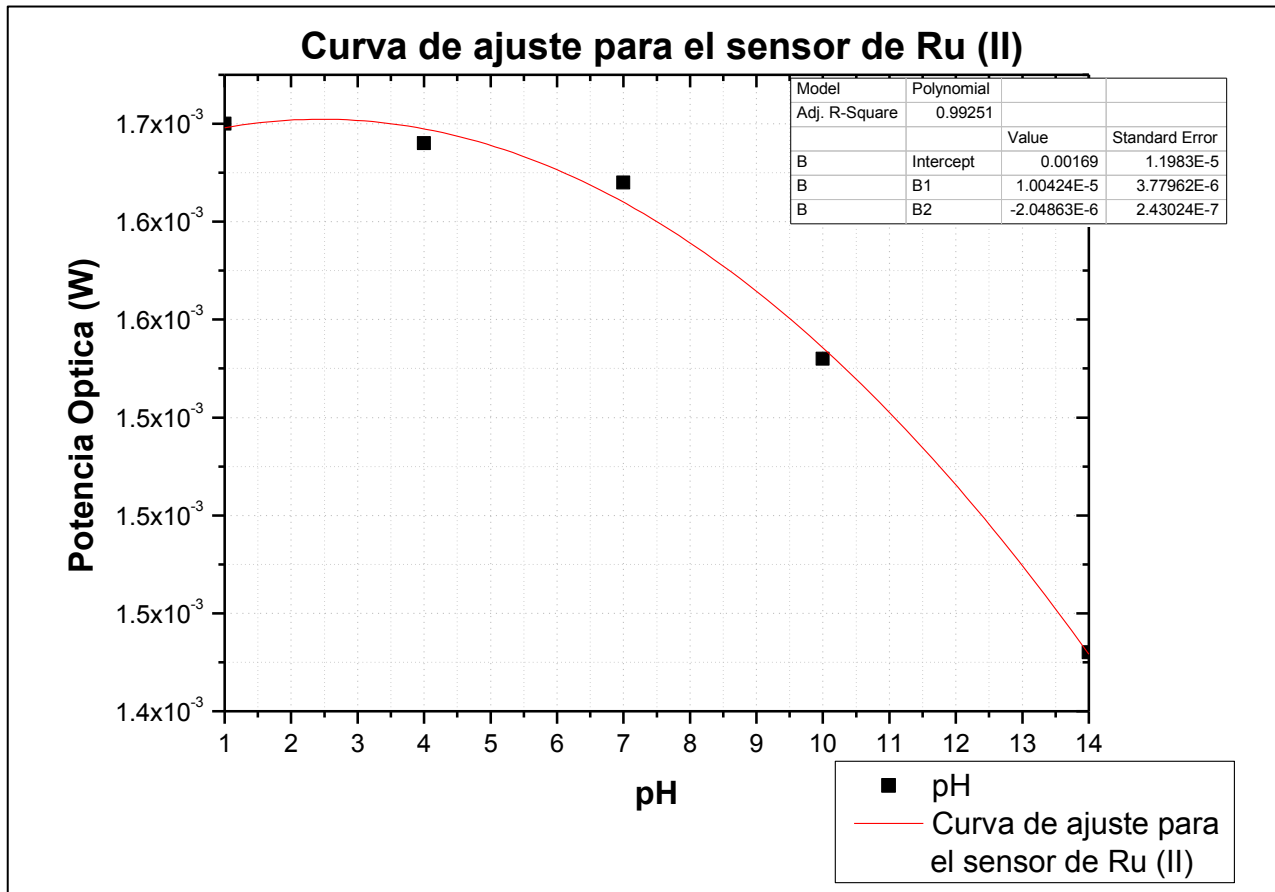
Para ver que sensor es más eficiente se hizo una gráfica de comparación (Gráfica 11) en donde no se observan cambios drásticos entre los dos sensores. Esta gráfica muestra que donde hay mayor pendiente, en la curva de las absorciones, se presenta mayor sensibilidad en ambos sensores que va desde valores de pH entre 14-7. Se puede decir que los dos sensores son mucho más sensibles en el rango de bases que para los ácidos.

Curva de ajuste para los sensores dopados con RhB y Ru (II)

Se muestra la curva de ajuste para los dos sensores utilizando la parte polinomial que corresponde a pH de 1 a 14. Se ajustó a una curva polinomial debido a que esa es la tendencia de los datos, aunque también se pudo representar con ajuste a una recta solo empleando 4 puntos sin incluir pH de 1, de cualquier forma, la respuesta de los sensores es visible con una resolución.



Gráfica 12. Curva de ajuste para el sensor dopado con Rodamina B



Gráfica 13. Curva de ajuste para el sensor dopado con Rutenium Dichlorides (II)

Análisis SEM para Rodamina B (RhB) y Rutenium (II) Dichlorides

La Microscopia electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), se basa en el principio de la microscopia óptica. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra (Díaz G y Arenas, 2003).

Se realizaron los microanálisis químicos sobre dos sustratos, uno de Rodamina B (Figura 3) y Rutenium (II) Dichlorides (Figura 4) para saber si en dichos dopantes se encontraba la matriz Sol-Gel.

Rodamina B (RhB)

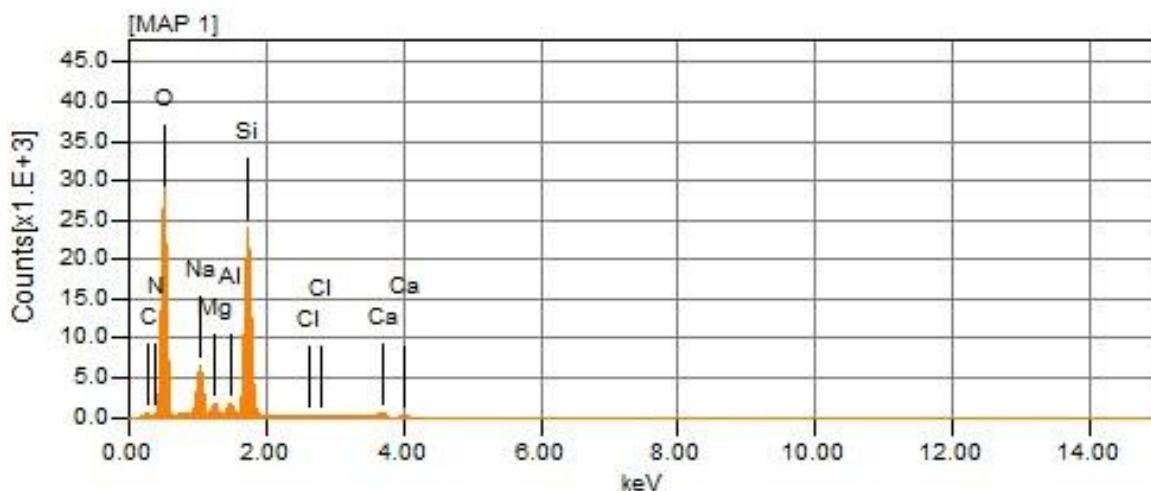


Imagen 10. Espectros SEM (Scanning Electron Microscopy) de la muestra de Rodamina B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃)

La figura 3 muestra la composición ideal de la Rodamina B que corresponde a la fórmula C₂₈H₃₁ClN₂O₃, lo que nos dice que hay presencia del dopante en el Sol-Gel.

Rutenium (II) Dichlorides

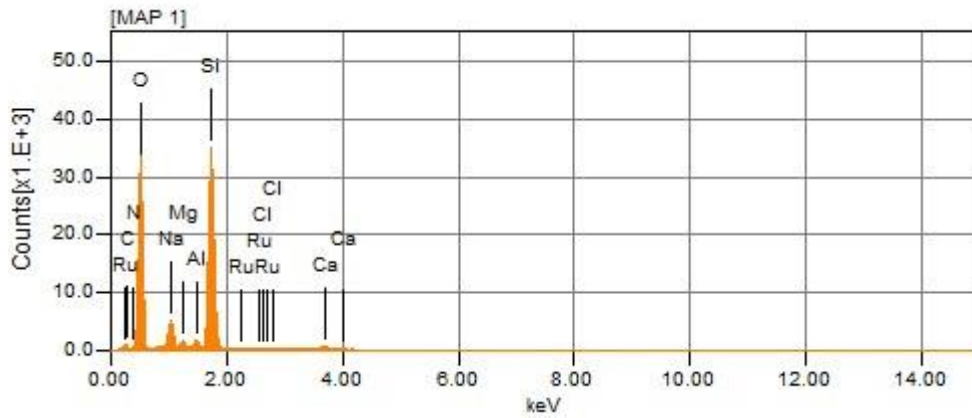


Imagen 11. Espectros SEM (Scanning Electron Microscopy) de la muestra de Rutenium (II) Dichlorides.

El espectro de la figura 4 muestra que en el sustrato con Sol-Gel está la presencia de Rutenium (II) Dichlorides en baja cantidad, debido a que fue de una sola inmersión.

CONCLUSIONES

Se ha presentado dos sensores de fibra óptica para medir pH en líquidos, dopados con Rodamina B y Rutenium Dichlorides (II) mediante la técnica Sol-Gel por el método de inmersión. Los resultados muestran mejor respuesta a una concentración de 3mg del dopante a 1 inmersión para ambos sensores. Obteniendo que los sensores son sensibles a medios básicos 7-14 observados en la absorción óptica, siendo la emisión laser de RhB de 660nm y 940 para Ru (II). Es así como el método de detección óptica del sensor de pH tiene un impacto significativo en su precisión, ya que detecta el valor pH de la solución al detectar el cambio en los parámetros ópticos de la solución. Se utilizó una configuración de sensor por transmisión, debido entre otras cosas a que la potencia óptica necesaria para un sensor por reflexión debe ser mayor para poder tener buena lectura. En nuestro caso se manejaron diodos LED acoplados a fibra, los cuales proporcionan poca potencia, además, existen pérdidas de señal tanto en empalmes como en conectores. Cada sensor tanto de Rutenium Dichloride o Rodamina B puede ser utilizado tres veces, dependiendo del grado de acidez de la solución a medir.

TRABAJO A FUTURO

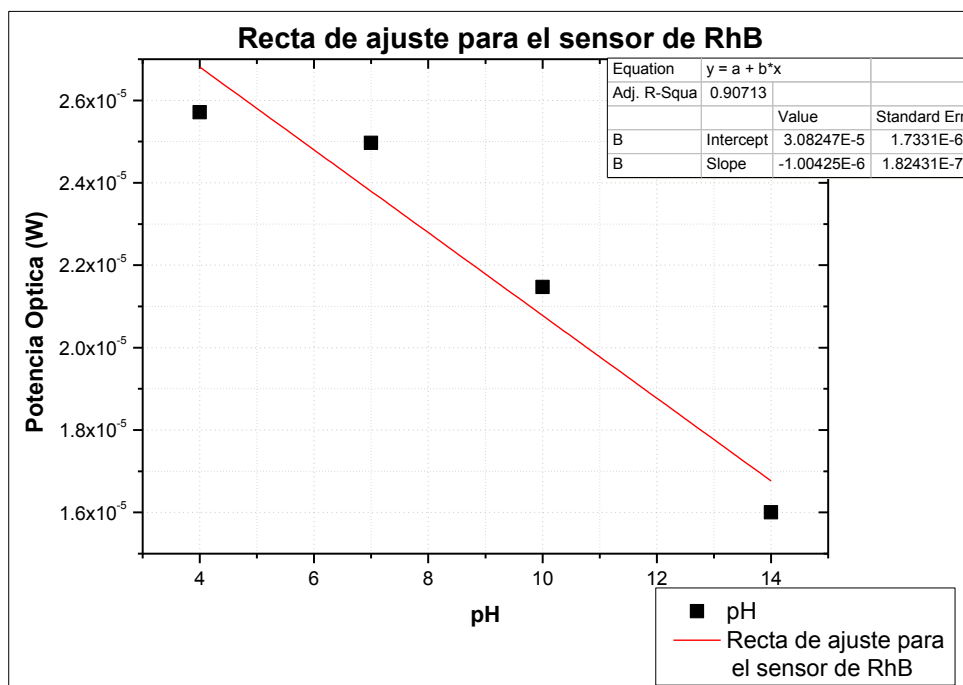
Se pretende dar tratamiento térmico a la fibra óptica dopada, ya que mejorara la resistencia mecánica e hidrotérmica de la matriz, incrementando la densidad de puentes químicos entre partículas, en la cual se controla la extensión del sinterizado a través de la temperatura y el tiempo de calentamiento, que por otro lado es necesario el tratamientos térmicos con el propósito de densificar (Carballo et al., 2001). Ya que a medida que aumenta la temperatura, se incrementa la actividad hidrolítica de TEOS y aumenta la energía cinética media de las moléculas de agua, lo que aumentará la probabilidad de colisiones entre moléculas de TEOS y moléculas de agua. Que como resultado se acelera la reacción de hidrólisis y se reduce el tiempo de gelación de la matriz (Zhang y Zhou, 2018).

De igual forma es necesario saber el grosor de la película, ya que láminas con mayores espesores contienen abundantes grietas, debido a las tensiones producidas durante las etapas de secado y calcinación. Esto supone un límite de utilización para muchas aplicaciones técnicas, por otro lado tenemos que los recubrimientos aplicados son típicamente de una micra de espesor (Calzada *et al.*, 1991).

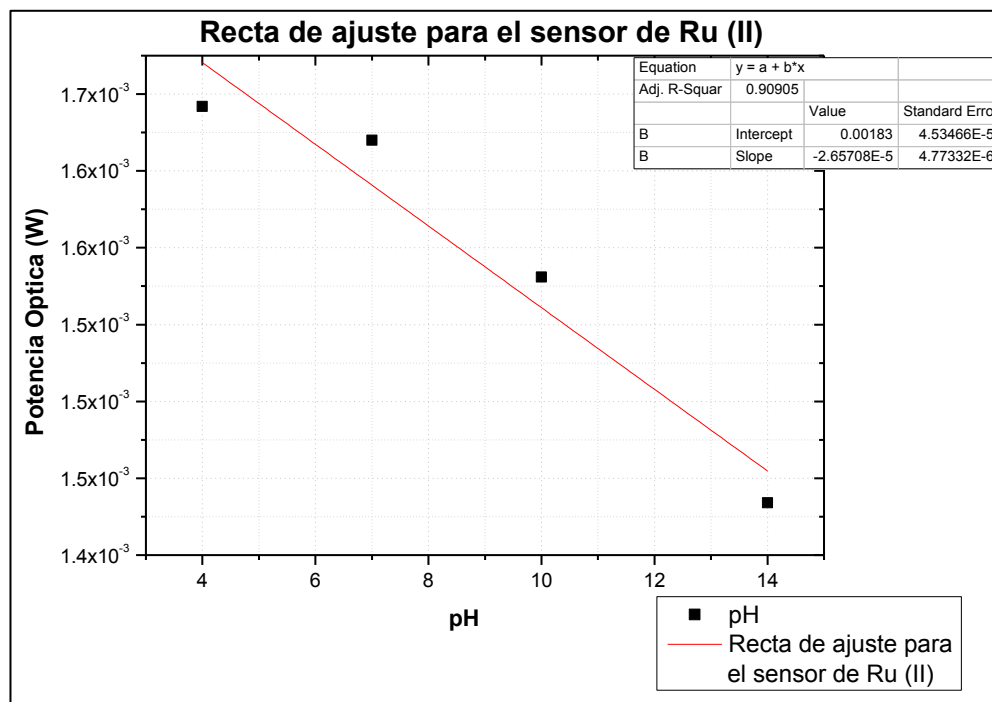
Realizar más pruebas con dopantes diferentes será útil para obtener más rangos visibles de pH que en este caso serían rangos con pH Ácidos-Bases para que el sensor tenga un amplio rango de trabajo, de igual forma poder saber cuántas veces se puede utilizar (tiempo de vida).

ANEXOS

Recta de ajuste para los sensores dopados con RhB y Rut (II)

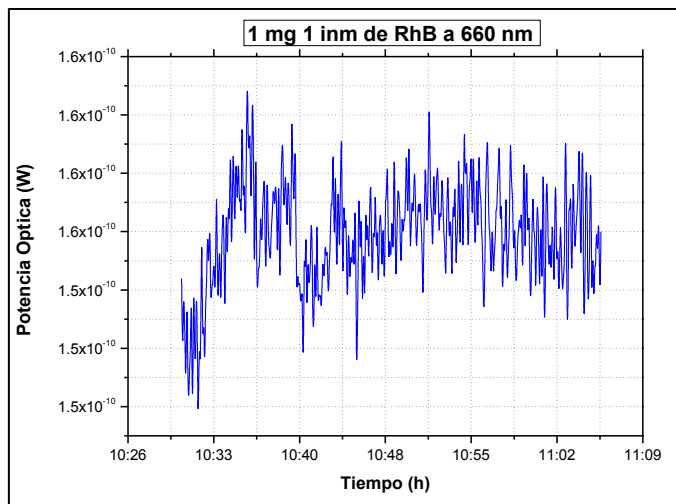


Gráfica 14. Recta de ajuste para el sensor dopado con Rodamina B

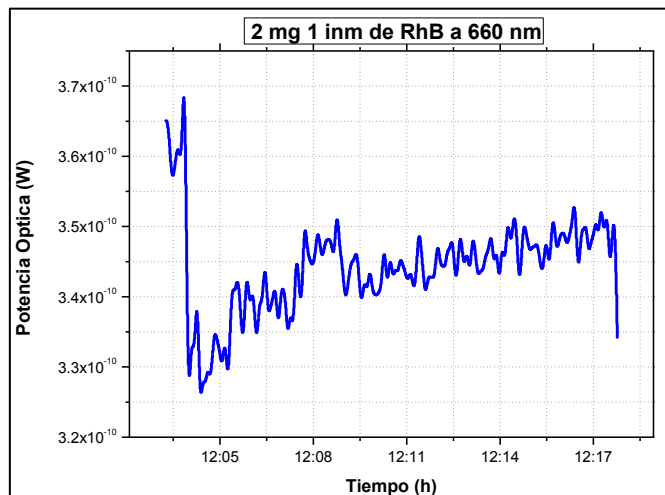


Gráfica 15. Recta de ajuste para el sensor dopado con Rutenium Dichlorides (II)

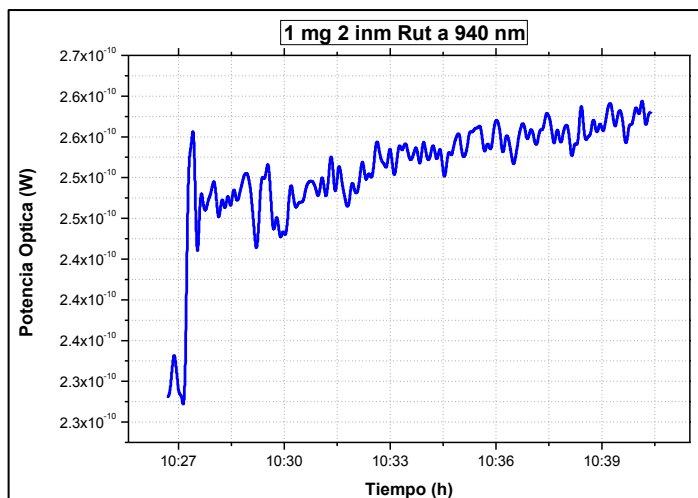
Gráficas de RhB y Ru (II) a diferente concentración e inmersión



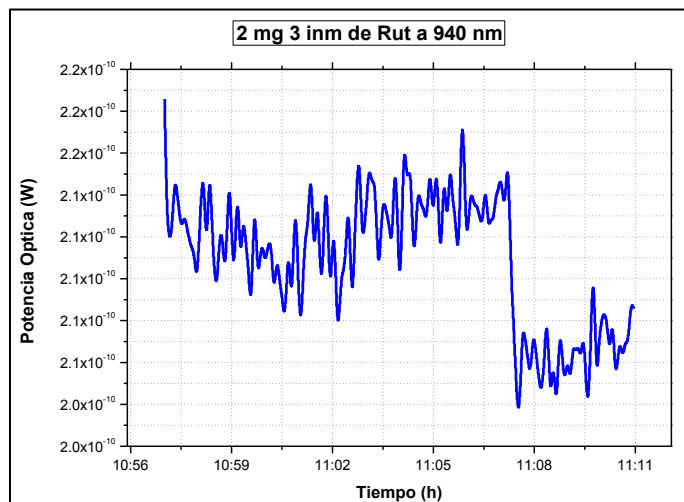
Gráfica 16. Señal de potencia óptica del sensor a un pH de 1-12 de RhB.



Gráfica 17 Señal de potencia óptica del sensor a un pH de 1-12 de RhB.



Gráfica 18. Señal de potencia óptica del sensor a un pH de 1-12 de Ru (II).



Gráfica 19 Señal de potencia óptica del sensor a un pH de 1-12 de Ru (II).

Análisis SEM

Rodamina B

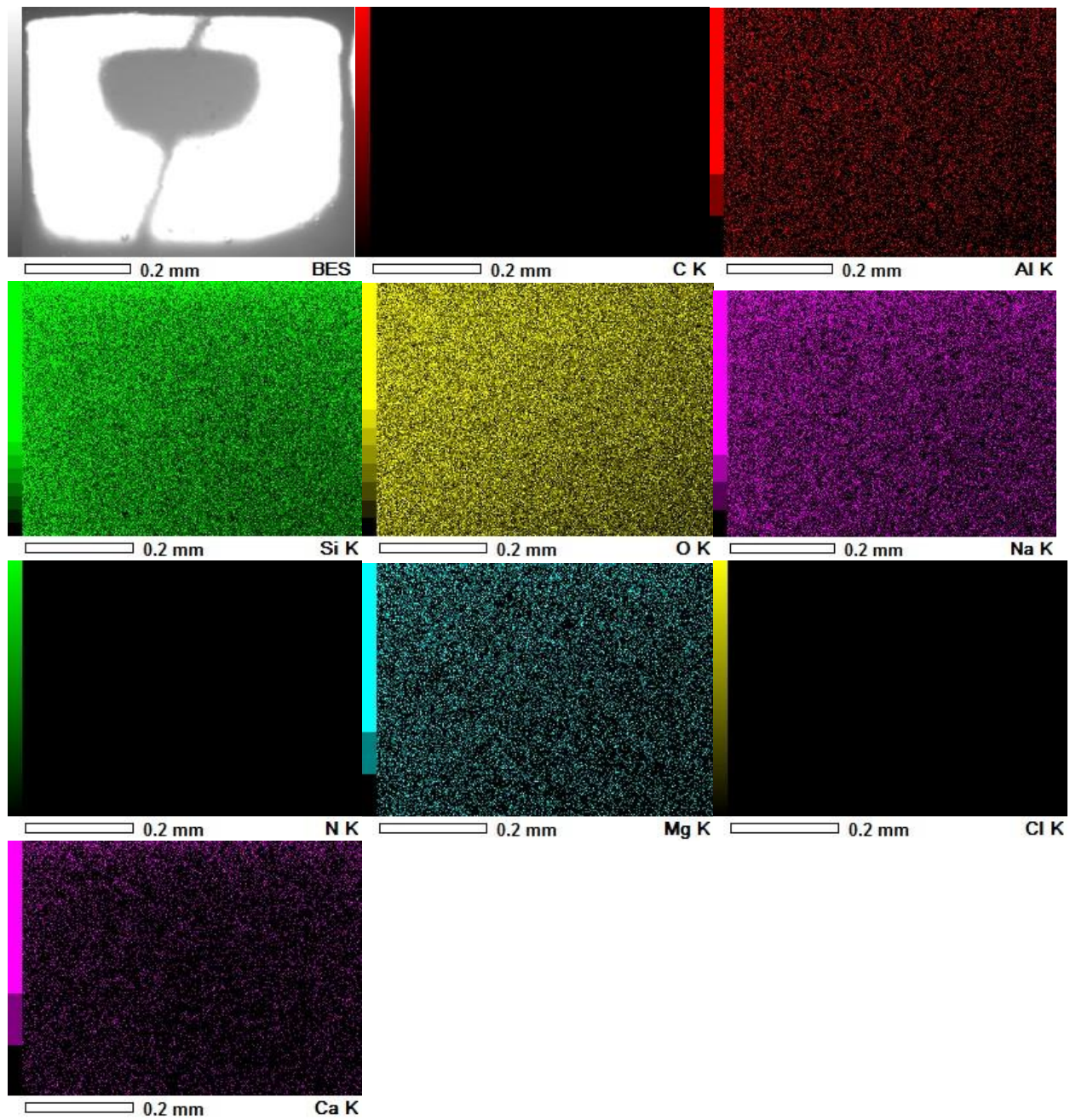


Imagen 14. Imagen SEM (Scanning Electron Microscopy) de los elementos que componen la matriz de Rodamina B.

Rutenium (II) Dichlorides

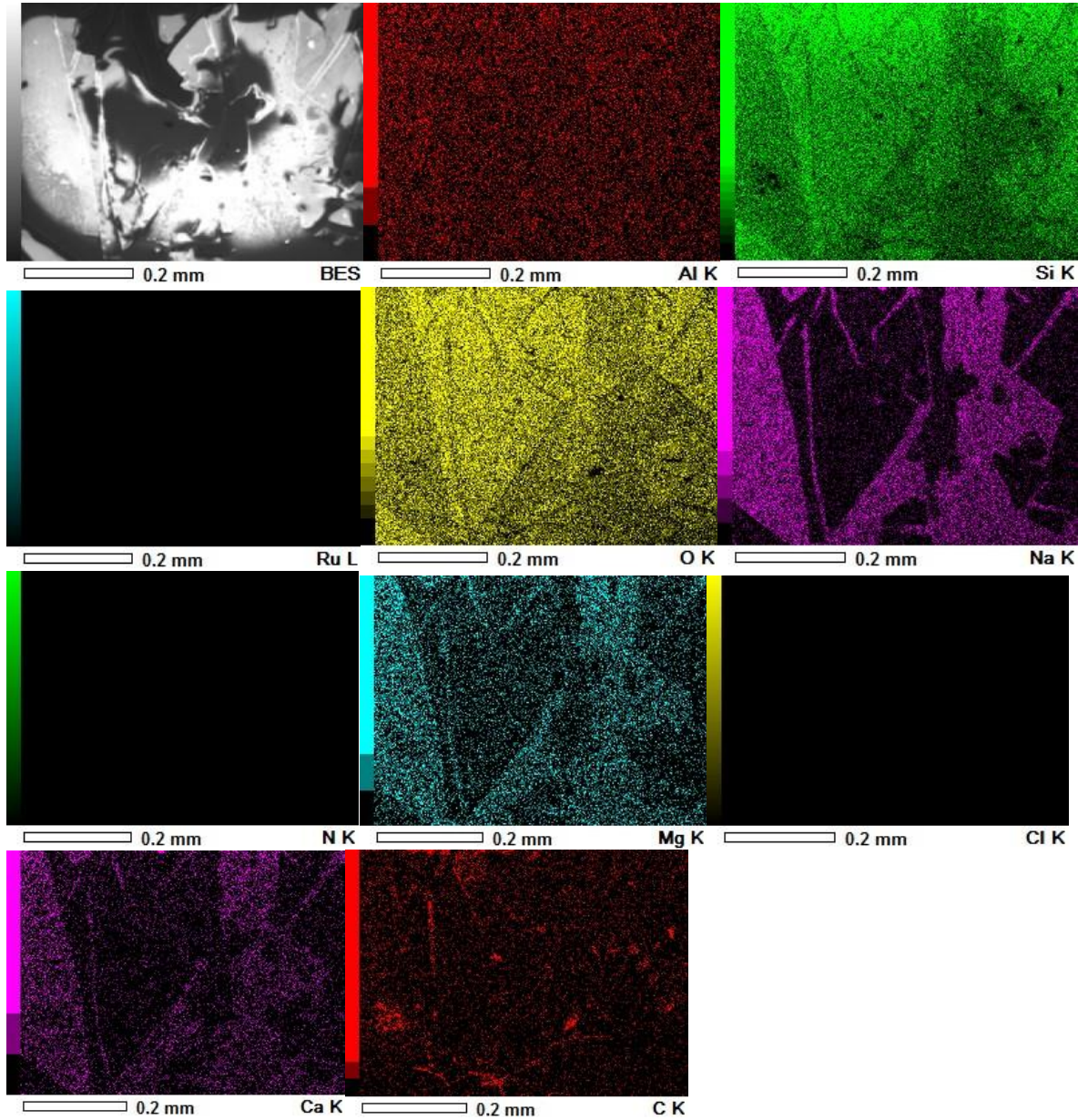


Imagen 15. Imagen SEM (Scanning Electron Microscopy) la presencia de elementos en la matriz dopada con Rutenium (II) Dichlorides.

REFERENCIAS

Arnold, M & Meyerhoff, M. (1989).CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry. Vol. 2o

Arnold, M. (1992). Fiber-optic Chemical Sensors. Department of Chemistry. University of Iowa. Iowa City. Vol. 64, no. 21. DOI: 10.1021 / ac00045a720.

Attia, S., Wang, J., Wu, G., Shen, J. y Ma, J. (2002). Review on sol-gel derived coatings:processs, tecniques and optical aplicaciones. Sci. Technol. Pp 2011-218.

Barrero, J. (1994). Desarrollo, evaluación y caracterización de fases reactivas sensibles a diferentes analitos y su empleo en sensores ópticos en flujo. Madrid. Facultad de ciencias químicas. Pág. 14.

Beltrán, P., López, F., Palomino, M., Muñoz, S., Castillo, J., Lozada, R & Portillo, O. (2006). Sensor de pH basado en fibra óptica usando TiO₂ dopado con colorantes orgánicos mediante la técnica Sol-Gel. Facultad de Ciencia Físico Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Beltrán, P., López, F., Palomino, M., Muñoz, S., Castillo, J., Lozada, R & Portillo, O. (2006). Sensor de pH basado en fibra óptica usando TiO₂ dopado con colorantes orgánicos mediante la técnica Sol-Gel. Facultad de Ciencia Físico Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Beltrán, P., López, H., Palomino, M. (2005). Estudios experimentales de un sensor de fibra óptica para la medición de pH mediante la técnica Sol-Gel. II encuentro participación de la mujer en la ciencia. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Pp. 2-5.

Brinker C.J. & Scherer G.W. (1990). Sol–gel science. The physics and chemistry of sol–gel processing. Academic Press, ISBN: 978-0121349707, New York 1990).

Bustamante, N. (2001). Sensores de temperatura, pH y detergentes para control medioambiental con un prototipo que utiliza fibra óptica y luminiscencia con resolución de fase. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Tesis Doctoral. Madrid España. Pp 5-147.

Calzada, M., Milne, N., Phillips, N y Pyke, S. (1991). Proceso sol-gel para láminas de PbTiO₃. Inst. Ciencia de Materiales de Madrid (C.S.I.C). Madrid (Spain)

Carballo, L y Galindo, V. (2001). Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina. Revista Ingeniería e Investigación No. 48
Castañeda, J. (2006). Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta Sol-Gel. Centro Universitario de los Lagos. Universidad de Guadalajara.

Córdoba, C., Mera, J., Paredes, O y Benavides, J. (2004). Sensor óptico para mediciones de PH obtenido por el método sol-gel con moléculas orgánicas dopadas en matriz vítrea. *Rev. Soc. Quím. Méx.* vol.48, n.3, pp.203-207. ISSN 0583-7693.

Córdoba, C., Mera, Y., Paredes, O & Benavides J. (2004). Sensor óptico para mediciones de pH obtenido por el método Sol-Gel con moléculas orgánicas dopadas en matriz vítrea. Grupo de Investigación en Materiales Cerámicos y Vítreos. Universidad de Nariño, Colombia. Laboratorio de materiales, Torobajo, Ciudad universitaria. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 48, 203-207.

Dakin, J., & Culshaw, B. (1996). Optical fiber sensors. Components and subsystems. Boston (Mass.): Artech house.

Díaz G., Arenas-Alatorre J. (2003). "Microscopía Electrónica de Barrido y Técnicas Analíticas Asociadas para la Caracterización de Electrocatalizadores y Superficies de Electrodo". Capítulo 17, Vol. 2b del libro: Electroquímica y Electrocatalisis, Editado por Nicolas Alonso Vante Editorial e-libro.net., Buenos Aires Argentina.

Dimitirev, Y., Ivanova, Y. y Iordanova, R (2008). "History of Sol-Gel Science and Technology (review)", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy.* 43(2).

Espinoza, B., Ruíz, S., Sánchez, R., & Bosch, O. (2007). Recent Development in Optical Fiber Biosensors, 7. Pág 797-859

Fraden, J. (2010) Handbook of modern sensor: physic, design and application. Fourth edition, New York, Springer, pp. 569-653.

García, M., Paje, S., Villegas, M. (2002). Preparation and characterisation of calcein-doped thin coatings. Applied Physics A Materials Science & Processing Madrid, España. 74: 83. <https://doi.org/10.1007/s003390100852>

González, C. (2001). La tecnología de los sensor de fibra óptica. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de ingeniería mecánica y eléctrica. Nuevo León.

González, U. (2015). Construcción de un Sensor de Fibra Óptica con la Técnica Sol-Gel para Medir Oxígeno Disuelto en Agua, (Tesis que como Requisito para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Desarrollo Sustentable). Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.

Harmer, A & Narayanaswamy. (1988). Spectroscopic and fibre-optic transducers e Chemical sensors. T.E. Edmons (Ed.), Blackie&Son, London. Pág. 275-294.

Hernández, M. (2013). Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: Técnica Sol-Gel. Tesis de Maestría. Universidad de Nacional de Colombia. Medellín Colombia.

Herrera, D. (2005) Desarrollo de sensors de fibra óptica para el control in situ de parámetros físicos del medio acuático. Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid. Pág. 141-153.

Hovick, J Chem. (1998). Educador 3: 1. <https://doi.org/10.1007/s00897980179a>

Hovick, J Chem. (1998). Educador 3: 1. <https://doi.org/10.1007/s00897980179a>Huang, H.

(1997). PhD Dissertation, University of South Florida, Tampa, FL.

Huang, H. (1997). PhD Dissertation, University of South Florida, Tampa, FL.

Kissman, H & Witkop, B. (1953). *J. Am. Chem. Soc.*

Köhn, M & Breinbauer, R. (2004). *Angew. Chem. Int. Ed.*

Krüger, U & Memming, R. (1974). Formation and reactions of long lived xanthene dye radicals .3. spectroelectrochemical investigations on reduction of xanthene dyes *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, 78 (1974), pp. 685-692.

Lee, S., Gin, J., Nampoore, V., Vallabhan, C., Unnikrishnan, N., Radhakrishnan, P.(2001). A sensitive fibre optic ph sensor using multiple Sol-Gel coatings. *Pág.335-339.*

Li, X., Yang, C., Yang, S., & Li, G. (2012). Fiber-Optical Sensors: Basics and Applications in Multiphase Reactors. *Sensors (Basel, Switzerland)*, Vol 12, Núm. 9, Pp.12519–12544 <http://doi.org/10.3390/s120912519>.

López, C., Porras C. (2014). Caracterización de películas delgadas del sol-gel dopadas con nitrato de paladio para monitorear pH e Hidrogeno. Tesis de Licenciatura. Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas. Tuxtla Gutiérrez Chiapas.

López, M. (2002). *Handbook of optical fibre sensing technology*. New York: Wiley.

Marazuela, M.D. (2003) Diseño, caracterización y aplicación analítica de (Bio) sensores de fibra óptica para la determinación de CO₂, O₂ y metabolitos de interés clínico. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Analítica. Madrid.

MarK, A. Arnold (1992). "Fiber optic chemical sensors". Department of chemistry. University of Iowa City. *Analytical chemistry*, vol. 64, Núm.21.

Marken, F., Collins, A., Zhang, A., Scragg, J & Blanchard, G. (2010). Fotovoltimetría de límite de triple fase: resolución de la reactividad de rodamina B en microgotitas de 4- (3-fenilpropil) – piridina ChemPhysChem , 11 (2010) , pp. 2862 – 2870.

Martínez, R y Amado, E. (2011). Índices de refracción, densidades y propiedades derivadas de mezclas binarias de solventes hidroxílicos con líquidos iónicos (1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato y 1-metil-3- metilimidazolio metilsulfato) de 298,15 a 318,15 k. Rev. colomb. quim., Volumen 40, Número 2, p. 247-268, 2011. ISSN electrónico 2357-3791. ISSN impreso 0120-2804. Colombia.

Mendoza, V., Vargas, T. (2017). Membrana inorgánica de Sio-TiO-NiO Sintetizada por el proceso de Sol-Gel. (Tesis que como Requisito para obtener el grado de Ingeniería Química). Universidad Nacional Autónoma de México.

Nahim, L.S. (2014). Síntesis De Complejos De Rutenio-Organometálicos Solubles en Agua. Tesis de Licenciatura. Universidad de Almería Facultad de Ciencias Experimentales. Almeira. NMX-AA-008-SCFI-2011. Análisis de agua – Determinación del pH – Método de prueba.

Opitz, N & Lübbers, D. (1975). Eur. J. Physiol. Pág. 335.

Opitz, N & Lübbers, D. (1983).Sensors and Actuators

Orellana, G., García, D., Marazuela, M. D., Moreno-Bondi, M. C., Delgado, J. y Sicilia J. M. (1998). Fiber-optic Chemical Sensors: From molecular engineering to environmental analytical chemistry in the field, en Monitoring of Water Quality, Colin, F. y Quevauviller, P. (eds.), Elsevier Science, Amsterdam.Holanda. Pp. 103-115.

Orellana, G., García, D., Marazuela, M. D., Moreno-Bondi, M. C., Delgado, J. y Sicilia J. M. (1998). Fiber-optic Chemical Sensors: From molecular engineering to environmental analytical chemistry in the field, en Monitoring of Water Quality, Colin, F. y Quevauviller, P. (eds.), Elsevier Science, Amsterdam.Holanda. Pp. 103-115.

Orellana, G., Quiroga, M. L. y de Dios, C. (1993). Trends Inorg. Chem. 3, (109).

Ortiz, J. (2015). Sensor óptico de nivel de líquido, (Tesis, como Requisito para obtener el grado de Maestro en Optomecatronica). Centro de Investigaciones en Óptica. León, Guanajuato, México.

Palomino, R., Guerrero, W., Torres, J., Michua, A., Aguilar, E., Martínez, G., Castaño, V and Rodríguez, R. (2000). "Design and Construction of a Dipping Device to Produce Ceramic Coatings", Journal of Instrumentation and Development, Vol. 4, No. 3.

Pereira, A. y Ribeiro, G. (2014). Diseño, síntesis y fotoquímica de complejos luminiscentes de Ru (II) con ligandos polyazaheteroaromáticos para aplicaciones como sensores medioambientales. Tesis Doctoral. Universidad Complutense De Madrid, Facultad De Ciencias Químicas. Madrid.

Pérez, C. (1996). Sensores ópticos. Edición D´aquesta Universidad de Valencia, España.

Pérez, C., León, F., Delgadillo, G. (2013). Tratamiento de Aguas Manual de Laboratorio. Cuautitlán Izcalli. Recuperado de http://asesorias.cuautitlan2.unam.mx/fondo_editorial/comite_editorial/manuales/tratamientodeaguas_manualprac.pdf.

Pintado, M. (2010). Síntesis, propiedades fotofísicas y evaluación láser de colorantes con emisión en la región roja del espectro. Universidad complutense de Madrid. Tesis Doctoral. ISBN: 978-84-693-7730-7. Pp. 20.

Podbielska, H., Ulatowska-Jarĳa, A., Müller, G & Eichler, H. (2006). SOL-GELS FOR OPTICAL SENSORS. Wroclaw University of Technology, Institute of Physics Wybrzeze Wyspianskiego 27 50-370 Wroclaw, Poland. https://doi.org/10.1007/1-4020-4611-1_17

Ramírez, M., Huirache, R., Espinosa, G., y Hernández, G. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. CIENCIA ergo-sum, Revista Científica Multidisciplinaria de Prospectiva, 17 (2), 183-188.

Reisfeld R., Jorgensen C.K. (eds.), (1992). Chemistry, Spectroscopy and Applications of SolGel Glasses, Springer Verlag, Berlin.

Robinson, J., McDonald, E & Battersby, A.(1985). *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*

Rosete, S., Beltrán, G., Castillo, J & Muñoz, S. (2012). Caracterización de de un sensor de pH en fibra óptica con análisis de componentes principales. Ibersensor. 2Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Saari, L.A., Seitz, W. (1982). *Anal. Chem.* 54

Sagoo & Jockusch, R. (2011). The fluorescence properties of cationic Rhodamine B in the gas phase. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 220(2-3), 173-178. Doi: 10.1016/jphotochem.2011.04.008.

Sommerdijk, N. y Wright, J. (1998). "Matrix Effects on Selective Chemical Sensing by Sol-Gel Entrapped Complexing Agents", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13.

Sors. 1987. Citado por: Instituto Nacional de Ecología. 2010. Monitoreo ambiental. Recuperado de: <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/105/8.html>

Treviño, A., Shlyagin, M.G., Mendieta J., F.J., Spirin, V.V., & Niño de Rivera, L. (2005). Variación del espectro de transmitancia de una fibra óptica con recubrimiento de polímero por influencia de hidrocarburos y cambios de temperatura. *Revista mexicana de física*, 51(6).Pp.600-604.Recuperado en 17 de mayo de 2018, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2005000600009&lng=es&tlng=es.

Uhlmann, D., Teowee, G. & Boulton, J. (1997). "The Future of Sol- Gel Science Technology", *Journal of Sol- Gel Science and Technology* 8.

Valcárcel, M. and Luque de Castro, M. D. (1994.)"Flow-through Chemical Sensors". *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, vol 16. Elsevier Science, Amsterdam, Holanda.

Vicente, M., Roing, A., Reig, Y. y Prada, Y. (2009). Procesos de obtención de nanomateriales, Nanotecnología aplicada a la cerámica, no. 1. Pp. 28-34.

Villegas, M., García, M., Paje, S & Llopis, J. (2002). Of the European Ceramic Society, 22, 1475-1482.

Wolfbeis, O. (1998). Fiber optical fluorosensors in analytical and clinical chemistry en Molecular luminescence spectroscopy: Methods and applications. S.G. Schulman (Ed.) Wiley. New York.

Wolfbeis, O., Mater, J (2005), 15 , 2657 DOI: 10.1039 / B501536G.

Yappert, M. (1996). A Tutorial on Fiber-Optic Chemical Sensors. Department of - 74 - Chemistry University of Louisville. New York, U.S.A. 367 pp.

Yari A. y Dinarvand, M. (2011). Sol-gel film doped with bromopyrogallol red as a highly sensitive sensing element for a new pH optical sensor, Vol. 8, Núm. 4, Pp 1091-1097. <https://doi.org/10.1007/BF03246567>.

Zhang, J and Zhou L. (2018). Preparation and Optimization of Optical pH Sensor Based on Sol-Gel. Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University. China