



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

Detección de NO₂ mediante sensores eléctricos conductimétricos. Aplicación en un equipo “e-nose” para localización de sustancias explosivas

Autor: Roberto Díez Castellanos

Tutores:

Dr. Luis Debán Miguel.

D. Raúl López Sánchez



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

Detección de NO₂ mediante sensores eléctricos conductimétricos. Aplicación en un equipo “e-nose” para localización de sustancias explosivas

Alumno: Roberto Díez Castellanos

Tutores:

Dr. Luis Debán Miguel: Doctor en Química Analítica. Profesor del departamento de Química Analítica de la Universidad de Valladolid.

D. Raúl López Sánchez: Ingeniero de materiales, Licenciado en Química. Director del Área de Materiales Energéticos, Departamento de defensa NBQyM, Subdirección de Sistemas Terrestres, INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial).

Agradecimientos:

Después de un intenso período de trabajo realizando mi Trabajo Fin de Grado y llegado este momento en el que finalizo el mismo, escribo este apartado de agradecimientos con la intención de reconocer y agradecer personalmente a aquellas personas e instituciones que me han servido de apoyo y guía durante la realización del mismo.

Me gustaría darles las gracias a mis tutores Luis y Raúl por su valiosa ayuda en los aspectos técnicos y teóricos, brindándome todas las herramientas necesarias para completar mi trabajo de fin de grado y por solucionarme todas las dudas que me surgieron. Y reconocerles aquellas ocasiones que su desempeño les supuso un sacrificio de su propio tiempo y que me brindaron desinteresadamente.

Debo agradecer igualmente a todas las instituciones que me han permitido y facilitado la realización de este mi Trabajo Fin de Grado:

A la Universidad de Valladolid y su Facultad de Ciencias, que puso a mi disposición los medios de conocimiento y materiales precisos.

Al Ministerio de Defensa de España y concretamente al Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial que de la mano de mi tutor Raúl López Sánchez y de sus responsables me permitieron trabajar en este proyecto y me facilitaron los medios técnicos para llevarlo a cabo.

Al Ministerio del Interior- Dirección General de la Policía - Especialidad TEDAX-NRBQ que me proporcionaron los materiales y localizaciones para realizar los ensayos que se precisaron para obtener los datos prácticos que contiene este Trabajo Fin de Grado.

Y por último quiero agradecer a todas aquellas personas que hicieron que todo mi periodo de desarrollo académico, haya llegado a este punto.

Muchas gracias a todos.

INDICE:

1. ACRÓNIMOS:.....	2
2. RESUMEN:	3
3. INTRODUCCIÓN:.....	5
3.1. Materiales explosivos:.....	6
3.2. Sensores	12
3.2.1. Sensores eléctricos-conductimétricos – MO _x	12
3.2.2. Sensor MQ – 135:	17
4. OBJETIVOS DEL TFG.	17
5. ESTRUCTURA Y EJECUCIÓN DEL TRABAJO.....	18
5.1. Estructura:.....	18
5.2. Ejecución del trabajo:.....	19
6. MATERIALES:	20
7. EXPERIMENTAL:.....	21
7.1. Ensayos de laboratorio.....	22
7.1.1. Comportamiento del sensor MQ-135 frente a gases ambientales:	22
7.1.2. Determinación de la resistencia óptima del equipo para el sensor MQ-135:	24
7.1.3. Comportamiento del sensor en mezclas NO ₂ y etanol:	29
7.1.4. Ensayos de determinación de la velocidad de respuesta:	31
7.2. Ensayos de campo:.....	32
7.2.1. Modelo 1, Respuesta al material explosivo:.....	33
7.2.2. Modelo 2, respuesta al material post-exposición	36
8. CONCLUSIONES A LOS ENSAYOS:.....	47
9. BIBLIOGRAFIA	48
10. ANEXO I: MATERIALES EXPLOSIVOS.	52
11. ANEXO II: SENSORES.....	58
12. ANEXO III: MATERIALES ESPECÍFICOS.....	62
12.1. Equipo de detección Belerofonte II.....	62
12.2. Volumen de control:.....	65
12.2.1. Volumen de control 1:.....	66
12.2.2. Volumen- de control 2:	67
13. ANEXO IV: Reportaje fotográfico del procedimiento operativo experimental :	69
13.1. Ensayos de laboratorio:.....	69
13.2. Ensayos de campo:.....	71

1. ACRÓNIMOS:

- MO_x : Metal oxido.
- U.E: Unión Europea.
- ETD: Explosive Trace Detection (Detección de trazas de explosivo).
- ppm: Parte por millón.
- UVA: Universidad de Valladolid.
- NRBQ: Nuclear Radiológico Biológico y Químico
- R.D.: Real Decreto
- ANFO: Amonium Nitrate - Fuel Oil
- IUPAC: International Union of Pure Applied Chemistry
- TNT: 2-4-6Trinitrotolueno
- PENT: Tetranitrato de pentaeritritol
- DEGDN: Dietilénglicol
- DNP: Difenilamina
- DNT: 2-4 Dinitrotolueno
- RDX: Ciclotrimetilentrinitramina
- NC: Nitrocelulosa
- NG: Nitroglicerina
- EGDN: Nitroglicol
- F.F.C.C.S.: Fuerzas y cuerpos de seguridad
- F.F.A.A: Fuerzas Armadas
- FAA/TSA/DHS: Federal Aviación Administración /Transportation Security Administración/ Department of Homeland Security.

Texto en formato *"times new roman"* tamaño 12

Comentarios de imagen y encabezamiento de tablas en formato *"times new roman"* tamaño 11.

2. RESUMEN:

El presente trabajo consiste en analizar la posibilidad de utilizar sensores tipo MOx (semiconductores de óxidos metálicos) en la construcción de un dispositivo “e-nose” con la finalidad de detectar materiales de naturaleza explosiva. El trabajo se ha iniciado, partiendo de un equipo de detección ya desarrollado "Beleronte I" con el fin de estudiar, mediante pruebas de laboratorio y campo, una versión modificada del mismo a la que nos referimos como "Belerofonte II".

Este nuevo equipo ha sido evaluado respecto a sus capacidades analíticas de detección y de respuesta cuantitativa frente a la molécula de NO₂, adoptada como molécula diana en la presencia de explosivos

El sistema de detección está conformado de forma simplificada, por un cabezal detector, un transductor de señal y un sistema de alimentación de energía. Durante la realización de los ensayos se han ido observando diferentes necesidades de modificación del equipo, algunas de ellas, como la modulación de la sensibilidad de los sensores, almacenamiento de datos y portabilidad del equipo, han sido solucionadas, mediante implementos electrónicos.

Para determinar la capacidad del equipo se han realizado pruebas en el laboratorio de la sensibilidad del mismo a diferentes sustancias de tipo gaseoso (molécula diana y posibles interferentes), evaluando: rango de concentraciones, velocidad de respuesta y estabilidad de la medida, comportamiento frente a gases de diferente naturaleza oxidante o reductora, ensayos frente a materiales de carácter explosivos, así como una prueba "test de campo" en la que se utilizó el equipo en la detección y caracterización de gases post-explosión.

ABSTRACT:

The present paper consists of analyzing the possibility of using MOx type sensors (metal oxide semiconductors) in the construction of an "e-nose" device in order to detect explosive materials. The work has started, from a detection equipment developed "Belerofonte I" in order to study, through laboratory and field tests, a modified version of the same one that we refer to as "Belerofonte II".

This new equipment has been evaluated with respect to its analytical capacities of detection and quantitative answer against the molecule of NO₂, adopted like target molecule in the presence of explosives.

The detection system is formed, like simplified way, by a detector head, a signal transducer and a power supply system. During the execution of the tests have been observed different needs of modification for the equipment, such as the modulation of the sensitivity of the sensors, data storage and portability of the equipment, that have been solved by electronic implements.

In order to determine the capacity of the equipment, the laboratory has been tested for its sensitivity to different gaseous substances (target molecule and possible interferences), evaluating: concentration range, response speed and stability of the measurement, behavior against Gases of different oxidizing or reducing nature, tests against explosive materials, as well as a "field test" test in which the equipment was used in the detection and characterization of post-explosion gases.

3. INTRODUCCIÓN:

En la actualidad, viene observándose un incremento global de actos violentos en entornos masificados mediante el uso de explosivos debido a la relativa facilidad con que estos materiales pueden ser fabricados a partir de sus precursores. El número de actos de terrorismo con ataques de explosivos en Europa se incrementó notablemente como se ve en el gráfico I, entre los años 2013 y 2015 [1], continuando esta tendencia en las fechas actuales.

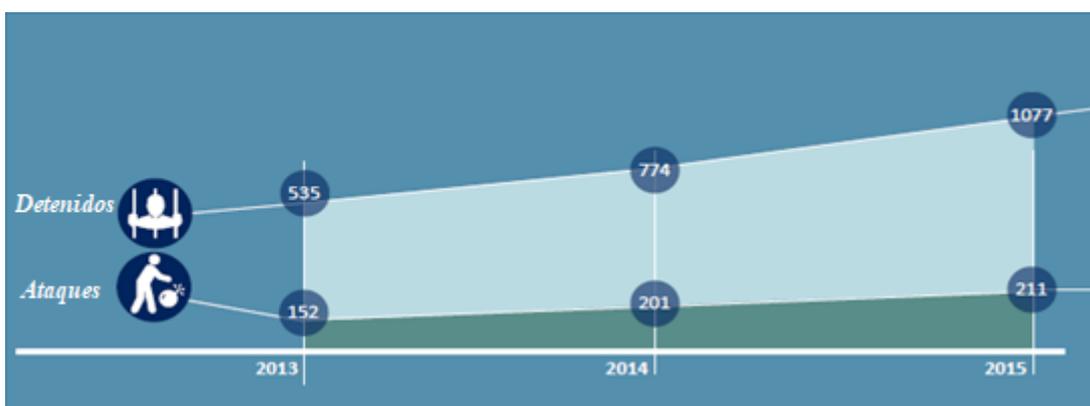


Figura 1. Amenaza de explosivos en el entorno europeo [1]

Este contexto ha supuesto para los ciudadanos de la U.E. un incremento de la percepción de alarma global, que a su vez se ha convertido en una demanda de seguridad por parte de dichos ciudadanos hacia sus Gobiernos, esto ha motivado en los correspondientes organismos, la necesidad de impulsar el desarrollo de sistemas de detección de explosivos que proporcionen la capacidad de detección *in situ* y en tiempo real como medida para la prevención de amenazas terroristas.

La implementación y uso de estos sistemas para la detección de mezclas explosivas improvisadas, explosivos comerciales y precursores en puestos de control de mercancías, de pasajeros y de edificios oficiales, son actividades realizadas por las fuerzas de seguridad cada vez con mayor frecuencia.

La búsqueda de sistemas de detección que presenten cualidades de sensibilidad, selectividad, rapidez de respuesta, bajo nivel de falsas alarmas, bajo consumo de energía y equipos de reducido tamaño, se considera una prioridad de seguridad para todos los países.

La demanda de medios de detección por los organismos oficiales responsables de la seguridad de los ciudadanos, implica obligatoriamente al ámbito científico y técnico, por lo que cada vez es mayor el número de publicaciones en revistas especializadas a la vez que también se incrementa la legislación sobre comercialización y detección de explosivos [2-25].

La mayoría equipos de ETD en el mundo son espectrómetros de ionización, debido a que poseen las características demandadas: elevada sensibilidad, rapidez de análisis y baja tasa de falsas alarmas, sin embargo en el entorno europeo hay una tendencia a sustituir estos equipos en base a diferentes problemáticas que plantean los mismos, alta especialización del personal que los maneja, tamaño, coste etc.... abriendo un abanico de posibilidades al desarrollo de tecnologías ETD. Es por ello que actualmente el diseño de “*e-noses*”, dispositivos que por combinación de diferentes sensores permitan el análisis en aire y la detección de material explosivo, incluso como sistemas de análisis post-explosión.

3.1. Materiales explosivos:

Podemos encontrarnos con explosiones de origen físico "explosiones nucleares" y explosiones de origen químico. "materiales explosivos detonantes o deflagrantes"

Las explosiones de naturaleza química o física se caracterizan por una súbita liberación de energía en un muy corto periodo de tiempo. La absorción de la energía térmica liberada en la reacción explosiva por compuestos gaseosos, generados o ambientales, da lugar a una expansión de estos a elevada velocidad acompañada de un considerable aumento de presión que produce efectos mecánicos y sónicos conocidos como "onda expansiva".

El concepto de material explosivo químico, de interés para el desarrollo de este TFG, comprende aquellos materiales puros o mezcla de sustancias, que excitados convenientemente son capaces de reaccionar a gran velocidad. La energía liberada en la reacción de un material explosivo no es mayor que la que produce como combustible; la diferencia está en que se genera en muy corto espacio de tiempo. Este tipo de materiales con la finalidad de aumentar la generación de gases en la explosión y su capacidad de trabajo, son diseñados para ser densos y contener en su formulación oxígeno y/o

nitrógeno además para que los explosivos reaccionen suficientemente rápido deben contener su propio aporte de oxígeno.[28]

Las explosiones de materiales explosivos químicos presentan procesos químicos y físicos combinados

- Químico: Reacciones redox de elevada velocidad que dan lugar a la formación de compuestos gaseosos y liberación de energía térmica en breve periodo de tiempo.
- Físico: La absorción de la energía liberada en la reacción explosiva da lugar a una expansión a elevada velocidad de compuestos gaseosos que produce efectos mecánicos y sónicos conocidos como "onda expansiva".[26, 27]

Velocidad de reacción:

La velocidad de reacción en los materiales explosivos permite clasificarlos en:

- Deflagrantes: La reacción se transmite por el material a velocidad igual o inferior a la velocidad de propagación del sonido por el material.

Entre estos materiales explosivos, se encuentran los conocidos como pólvoras o propelentes.

Las pólvoras o propelentes son mezclas utilizadas principalmente como propulsores de proyectiles en las armas de fuego y que bajo determinadas condiciones pueden dar lugar a detonaciones.

Destacan como materiales de este apartado de interés para el trabajo a desarrollar: la pólvora negra, compuesta de determinadas proporciones de carbón, azufre y nitrato de potasio. Y las denominadas pólvoras sin humo, cuyos ingredientes energéticos determina su clasificación en pólvoras de simple base (componente energético nitrocelulosa), doble base (componentes energéticos nitrocelulosa y nitroglicerina) y triple base (componentes energéticos nitrocelulosa, nitroglicerina y nitroguanidina). [28]

- Detonantes: La reacción se transmite por el material a velocidad superior a la velocidad de propagación del sonido por el material [27, 28].



Figura 2: Clasificación de explosivos por su velocidad de reacción [26-30]

Características químicas de los explosivos:

Las materias explosivas están compuestas básicamente, por una fracción combustible (reductor) y otra fracción comburente (oxidante). La ubicación de estas fracciones en la matriz del explosivo genera una diferenciación de las materias explosivas:

- Mezclas explosivas: Materiales en los cuales la función de oxidante y reductor se realizan por compuestos diferentes.. (pólvoras, amonales, Anos...).
- Oxidantes más comunes: Nitratos, cloratos, percloratos...
- Sustancias explosivas: Materiales con ambas funciones redox en la misma molécula. (nitroglicerina, TNT, PETN...). Se fabrican por introducción de grupos nitro en moléculas orgánicas, por nitración o esterificación, utilizándose el ácido nítrico como compuesto donador de NO₂.
 - Otros explosivos: sustancias explosivas, como acidas de metales (Pb, Hg, Ag) y los peróxidos orgánicos.

Degradación de explosivos:

Los materiales explosivos se degradan por la actividad para la que han sido diseñados, es decir mediante combustión, como por inestabilidad química (proceso denominado envejecimiento).

Tabla 1: Reacciones características que suceden durante la degradación térmica explosiva de algunos materiales. [8, 27, 30]

EXPLOSIVO	Reacción de degradación
NITROGLICERINA	$4 \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3 (\text{l}) \longrightarrow 12 \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{N}_2$
NITROCELULOSA	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{ONO}_2) \longrightarrow 4 \text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3 \text{N}_2 + 5\text{CO} + 7 \text{CO}_2$
	$\text{C}_{24}\text{H}_{(40-a)}\text{O}_{20}(\text{NO}_2)_a \longrightarrow 12\text{CO}_2 + 12 \text{CO} + (2a-16)\text{H}_2\text{O} + (36-5/2 a)\text{H}_2 + (a/2) \text{N}_2$
TNT	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6 \longrightarrow 3/2 \text{N}_2 + 5/2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CO}$
RDX	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6 \longrightarrow 3 \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}$
PENT	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12} \longrightarrow 3\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO} + 3\text{CO}_2$
NITROMETANO	$\text{CH}_3\text{NO}_2 (\text{l}) \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 (\text{g}) + 3/2 \text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{N}_2 (\text{g}) \\ \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 1/2 \text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{N}_2 (\text{g}) \\ 1/4 \text{CO}_2 (\text{g}) + 3/4 \text{C} (\text{g}) + 3/2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 1/2 \text{N}_2 (\text{g}) \\ 1/2 \text{CO} (\text{g}) + 1/2 \text{C} (\text{g}) + 3/2 \text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{N}_2 (\text{g}) \\ 5/8 \text{CO}_2 (\text{g}) + 3/4 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 3/8 \text{CH}_4 (\text{g}) + 1/2 \text{N}_2 (\text{g}) \end{array} \right.$
	$\text{CH}_3\text{NO}_2 (\text{l}) \left\{ \begin{array}{l} + 7/4 \text{C} (\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO} (\text{g}) + 3/4 \text{CH}_4 (\text{g}) + 1/2 \text{N}_2 (\text{g}) \\ + 2 \text{C} (\text{g}) \longrightarrow 1/2 \text{C}_2\text{H}_6 (\text{g}) + 2 \text{CO} (\text{g}) + 1/2 \text{N}_2 (\text{g}) \end{array} \right.$
NITRATO DE AMONIO	$\text{NH}_4 \text{NO}_3 \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \\ \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{NO} + 1/2 \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ 1/2 \text{NH}_3 + 3/4 \text{NO}_2 + 1/4 \text{NO} + 1/4 \text{N}_2 + 5/4 \text{H}_2\text{O} \\ 3/2 \text{N}_2 + 1/3 \text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \\ 1/2 \text{NO}_2 + 3/4 \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \\ 3/4 \text{NO}_2 + 5/4 \text{H}_2\text{O} + 1/4 \text{N}_2 + 1/4 \text{NH}_3 + 1/4 \text{NO} \\ 2/5 \text{HNO}_3 + 4/5 \text{N}_2 + 9/5 \text{H}_2\text{O} \\ 2 \text{H}_2\text{O} + 1/4 \text{NO}_2 + 5/8 \text{N}_2 \end{array} \right.$

Las reacciones de descomposición térmica, descritas en la tabla 1, en las que se genera N_2 , terminan originando NO_2 .

La estabilidad química se considera un factor "indispensable" para la regularidad de la capacidad explosiva y es una característica común en los materiales explosivos de uso civil y militar pero no así en los denominados como "otros explosivos" en el apartado anterior. Pese a lo anteriormente descrito, los materiales explosivos de uso civil y

militar, presentan cierta inestabilidad química que puede dar lugar a reacciones de descomposición susceptibles de auto catalizarse. La inestabilidad química es más frecuente en las mezclas explosivas que en las sustancias explosivas ya que a la posibilidad de la degradación química debe sumarse la posibilidad de reacciones secundarias entre sus componentes., y los materiales explosivos formados por esteres nítricos (nitrocelulosa, nitroglicerina...) son más fácilmente degradables que los compuestos nitrogenados (2, 4, 6- TNT, PENT...). [27]

La estabilidad de los materiales explosivos puede alterarse por diferentes causas principalmente por las condiciones de almacenamiento y manejo

Factores de inestabilidad en materiales explosivos:

1. Tiempo: Los materiales con el paso del tiempo van a sufrir procesos internos de degradación (redox, acidificación...) dando lugar a lo que se conoce como "envejecimiento natural".
2. Temperatura:
Demasiado elevadas, pueden dar lugar a la aceleración de los procesos de envejecimiento natural y procesos de volatilidad.
Demasiado bajas pueden provocar cristalizaciones en la masa explosiva.
3. Humedad: Puede dar lugar a reacciones de hidrólisis y disolución de compuestos que pueden recrystalizarse, dando lugar a eflorescencias cuando suceden la superficie.
4. Luz: Algunos materiales energéticos son susceptibles de sufrir fotolisis
5. pH: Es un parámetro clave en los procesos de fabricación y conservación, debido a que la mayoría de las materias explosivas son susceptibles de descomponerse emitiendo vapores nitrosos.
6. Biológicos: Algunos materiales son susceptibles de sufrir biodegradaciones por procesos principalmente anaerobios pero también aerobios en condiciones favorables para el desarrollo de microorganismos.

Ejemplos de degradación:

- Dinamitas: Inestabilidad de nitroglicerina (éster nítrico).

- Nitrocelulosas: Tiempo, calor y humedad provocan la retrogradación, con liberación de vapores nitrosos de carácter ácido que catalizan la descomposición. [30]
- TNT y PENT: Pueden sufrir degradaciones bióticas en condiciones favorables para microorganismos como elevada temperatura ambiental y humedad durante largos periodos de tiempo [3,30].

La degradación por envejecimiento de los esteres nítricos y de los compuestos nitrados produce la desnitración de estos compuestos por pérdida de un grupo nitro, estos óxidos de nitrógeno liberados dan lugar a un segundo proceso de liberación de más óxido de nitrógeno, por lo que se produce un aumento del ratio de reactivo y un incremento de la velocidad de descomposición.

La primera de las reacciones de descomposición no puede ser evitada y por lo tanto siempre existirá una ligera degradación de los materiales explosivos liberando NO_2 . La segunda sin embargo puede ser controlada bien por disipación del calor de la reacción de degradación o bien añadiendo estabilizantes a la composición del explosivo. [30]

Detección de materiales explosivos:

Los explosivos con presiones de vapor superiores a 10^{-3} Pa (25°C) o $6.14 \cdot 10^8$ ppb, son considerados válidos como objetivo para su detección por vapores (ANEXO I). Para mejorar este parámetro, muchos sistemas combinan los métodos de detección de vapores con sistemas de incremento de los mismos como sistemas calentadores o sistemas de vacío. [28]

La presencia del grupo nitro en polinitroarenos, nitraminas y esteres nítricos en las sustancias explosivas y de nitrato en las mezclas explosivas es prácticamente una constante en los explosivos de uso más genérico en la industria civil, militar y de uso delictivo [35]

La presencia de estos grupos en la composición de explosivo, da lugar a que en muchas de las reacciones de descomposición térmica o por envejecimiento de los mismos se forme dióxido de nitrógeno (NO_2), tal y como se ha explicado anteriormente

La detección de esta molécula gaseosa de NO_2 será la base sobre la que sustentará sospechas de la presencia de materiales explosivos.

3.2. Sensores

Los sensores químicos son dispositivos que transforman la información proporcionada de una reacción química o de una propiedad física del analito, en una señal utilizable analíticamente.

La clasificación de los sensores químicos adoptada por la División de Química Analítica de la IUPAC [30] se basa en el principio de transducción y distingue las siguientes categorías de sensores: ópticos, electroquímicos, eléctricos, sensibles a masa, magnéticos, termométricos y basados en otras propiedades físicas.

Para la construcción del equipo de detección de gases Belerofonte II, utilizado en los ensayos utilizaremos sensores encuadrados en la clasificación de Sensores eléctricos - conductimétricos – MO_x . Para la elección de esta familia de sensores se realizó un estudio de las características requeridas para equipos de detección de gases y las capacidades de los diferentes sensores, mediante el análisis de tablas recogidas en el ANEXO II del presente TFG.

3.2.1. Sensores eléctricos-conductimétricos – MO_x

El principio de funcionamiento de estos sensores de tipo semiconductor consiste en la variación de su resistencia en función de la concentración y la naturaleza de las moléculas gaseosas con las cuales interactúan. Utilizan óxidos de metales semiconductores como material sensible a la presencia de gases que varían su resistencia eléctrica al ser expuestos a gases reductores u oxidantes.

Los compuestos, al entrar en contacto con la superficie sensible del sensor, interactúan con él de diferentes formas: difusión, adsorción, catálisis, reacciones químicas...

La medida se realiza aplicando una diferencia de potencial entre los electrodos del semiconductor. Cuando la sustancia a analizar toca la superficie del sensor, se produce

una modificación de la resistencia del semiconductor que es medida a través de la variación de voltaje que se produce para una intensidad dada de manera que la corriente eléctrica a través de ellos es monitorizada y transformada en una medida representativa.

Mecanismo operativo:

El principio más ampliamente aceptado para explicar la sensibilidad de los sensores semiconductores de óxidos metálicos se refiere al papel que efectúa el oxígeno adsorbido en la superficie del MOx. La adsorción del oxígeno O₂ implica la formación de especies como O₂⁻, O⁻, O²⁻, sobre la superficie sensible [37,38].

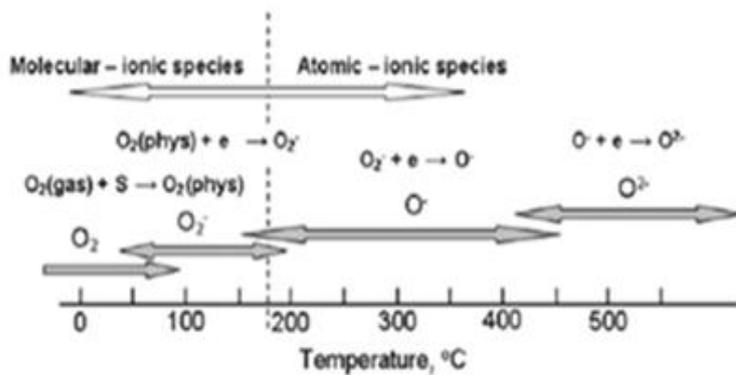


Figura 3: Distribución de especies de oxígeno en la superficie de SnO₂ a diferentes temperaturas. [37]

De acuerdo con el siguiente diagrama de energías mostrado en la figura 4 [36], la forma ionizada del oxígeno (O₂⁻, O⁻) en la fase gaseosa es energéticamente más favorable en comparación con la forma molecular eléctricamente neutra. Pudiendo esta última ser estabilizada sobre la superficie mediante interacciones electrostáticas. Las formas iónicas (O₂⁻, O⁻) pueden existir como especies móviles sobre la superficie del óxido por largo tiempo.

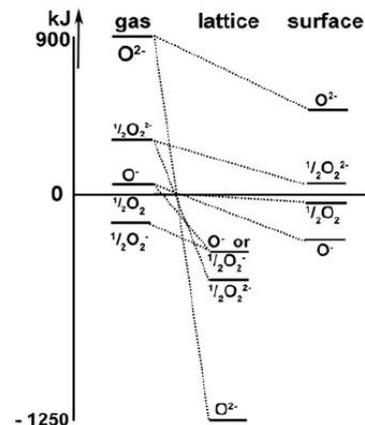


Figura 4: Diagrama de energías de las especies de oxígeno presentes en la superficie de sensores MOx.[38]

El ión O₂⁻, solo puede ser estabilizado sobre la superficie en las posiciones vacantes en oxígeno de la red cristalina del semiconductor, puesto que es una especie muy inestable energéticamente. [36]

Cuando las moléculas de O_2 son adsorbidas sobre la superficie del semiconductor, extraen electrones de la banda de conducción y retienen los electrones sobre la superficie en forma de iones. Esto genera una alteración de la banda y genera una zona de ausencia de electrones que se denomina "Capa de espacio de carga" y cuyo espesor se corresponde con la longitud de la alteración de la banda. [34]

Hay diferentes causas de alteración que pueden dar lugar a la disminución del espesor y el tamaño de la banda, dando lugar a un aumento de la conductividad del semiconductor:

- Reacciones de las especies de oxígeno adsorbido con gases reductores.
- Competencia por la adsorción y sustitución por otras moléculas gaseosas con competitividad sobre los centros activos del óxido metálico.

La cantidad de especies cargadas adsorbidas, determina la altura de barrera de potencial Schottky y la anchura de la capa de distribución de la carga.

- Modelo físico.
- Diagrama de energía/zona.
- Influencia de la forma del grano en el mecanismo de capa de conducción en MOS policristalinos.

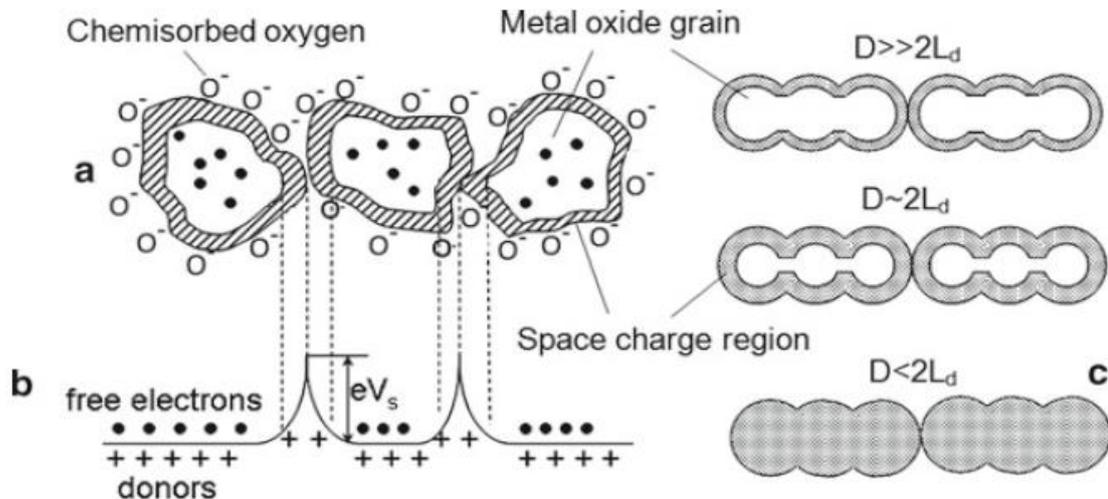


Figura 5: Distribución del oxígeno en la superficie del SnO_2 y barrera Schottky generada por la distribución de carga en la superficie del grano.[37]

Etapas del mecanismo:

1. Material sensible expuesto a aire libre:

El oxígeno es adsorbido sobre la superficie del MOx. La elevada afinidad electrónica del oxígeno atrae los electrones libres desde el interior del óxido metálico formando una barrera de potencial en los límites de grano. Esta barrera de potencial dificulta el flujo de electrones generando una mayor resistencia eléctrica del sensor en aire limpio.

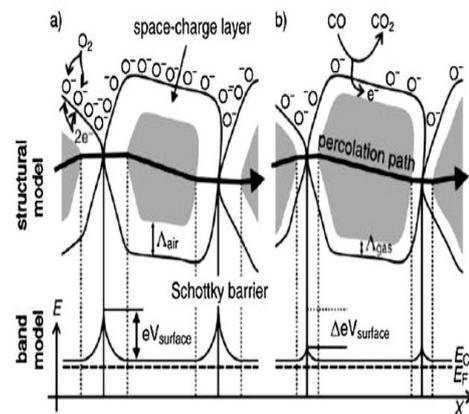


Figura 6: Mecanismo de control de la conductividad en sensores MOx. [38]

2. Material sensible expuesto a gases:

Al exponer el material sensible a gases reductores (NO, CO, NH₃...), la reacción de oxidación de estos gases ocurre con el oxígeno presente sobre la superficie del MOx. La concentración de oxígeno sobre la superficie del MOx disminuye, y el valor de la barrera de potencial se reduce, provocando que la resistencia eléctrica del sensor disminuya.

Clasificación de Gases objetivo:

Los gases objetivo [35, 36] pueden ser divididos en grupos basados en la forma de interactuar con la superficie del óxido semiconductor.

- Gases oxidantes: Gases aceptores de electrones. Los gases se consideran agentes oxidantes cuando su adsorción sobre la superficie supone el descenso de la concentración de los transmisores de carga sobre la superficie del semiconductor de tipo "n" por la captura de electrones.
- Gases reductores: Gases donadores de electrones. Son gases cuya interacción con la superficie de semiconductores tipo "n" supone un incremento de la concentración de transmisores de carga en la capa superficial de estos. La oxidación de estos gases reductores sucede por parte del oxígeno quimisorbido en la superficie del óxido o del oxígeno de red.

- Gases con carácter ácido o básico. Su interacción con la superficie del óxido semiconductor incluye la interacción del mecanismo donador-aceptor, a demás del mecanismo de oxidación.
- Gases de moléculas orgánicas: De forma simplificada, las reacciones de estos compuestos sobre la superficie sensible del sensor pueden definirse como reacciones de combustión. [38]

Comportamiento de sensores SnO₂ frente a gases de NO₂

La interacción de moléculas de NO₂ con la superficie del oxido semiconductor puede llevarse a cabo mediante el mecanismo de adsorción molecular disociativo [36].

La variación de la conductividad del SnO₂ en presencia de NO₂ se corresponde con la presencia en la superficie de grupos nitrito bidentados mostrados en la figura 7.

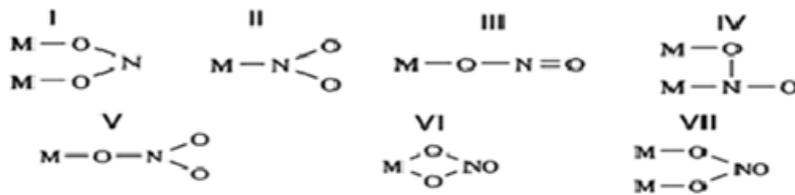
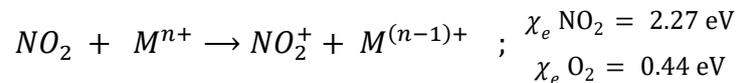


Figura 7: Especies NOx presentes en la superficie sensible de SnO₂. [38]

El NO₂ es un donador de electrones y la interacción del NO₂ con las posiciones de la superficie con características de ácido de Lewis supone la formación del ión nitronio - NO₂⁺, que no implica cambios en la conductividad eléctrica del material, pero permite que las especies de oxígeno iónico de la superficie alcancen más fácilmente NO₂ facilitando su reducción.



La forma energéticamente más favorecida de adsorción molecular de NO₂, es la coordinación de uno de los átomos de oxígeno de la molécula de NO₂ en la vacante de uno de los átomos de oxígeno puente sobre la superficie parcialmente reducida de SnO₂.

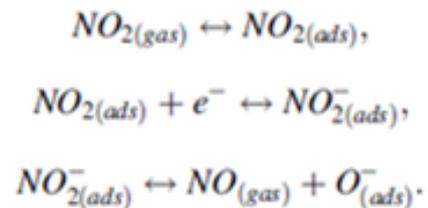


Figura 8: Reacciones del NO₂ sobre la superficie del sensor.

Es posible incrementar la señal producida por sensores de SnO₂ debido al NO₂, introduciendo en la estructura del óxido modificadores donantes de electrones que incrementen la concentración de electrones con la suficiente energía para superar la barrera de potencial generada por la carga parcial negativa superficial. [38]

3.2.2. Sensor MQ – 135:

Se seleccionó este modelo de sensor para la construcción del equipo Belerofonte II por considerarse que cumple con los requisitos exigidos para alcanzar los objetivos impuestos para este TFG.

El sensor MQ-135 es un sensor comercial que según la clasificación de sensores de la IUPAC, ya citada, está encuadrado en los sensores eléctricos conductimétricos MO_x.

Las especificaciones técnicas del sensor MQ-135 se recogen en el ANEXO II

4. OBJETIVOS DEL TFG.

El presente trabajo pretende estudiar la capacidad de sensores MO_x para el análisis cuantitativo y cualitativo de moléculas de dióxido de nitrógeno NO₂, como base para la construcción de un sistema de detección de explosivos "Belerofonte II".

La capacidad de los sensores MO_x se evaluará, mediante la respuesta a la exposición de NO₂ y a otros gases que pudieran actuar como interferentes, este estudio debe permitirnos la posterior construcción del dispositivo, en base a una serie de características fundamentales que debe reunir el equipo y que detallamos a continuación:

1. Detección de NO₂ a niveles de trazas (ppm).
2. Rápida respuesta de 5 a 10 segundos y repetitividad de la misma.
3. Presentación de resultados en tiempo real.
4. Óptima relación señal /ruido.
5. Estabilidad de la señal de respuesta.
6. Bajo nivel de interferencias
7. Almacenamiento de datos en soporte digital
8. Equipo portátil: bajo peso, autonomía energética.
9. Bajo costo frente al precio de ETD.

5. ESTRUCTURA Y EJECUCIÓN DEL TRABAJO.

5.1. Estructura:

El proyecto se realiza en cinco fases de ejecución principales con una duración temporal programada , que se describen en el siguiente diagrama.

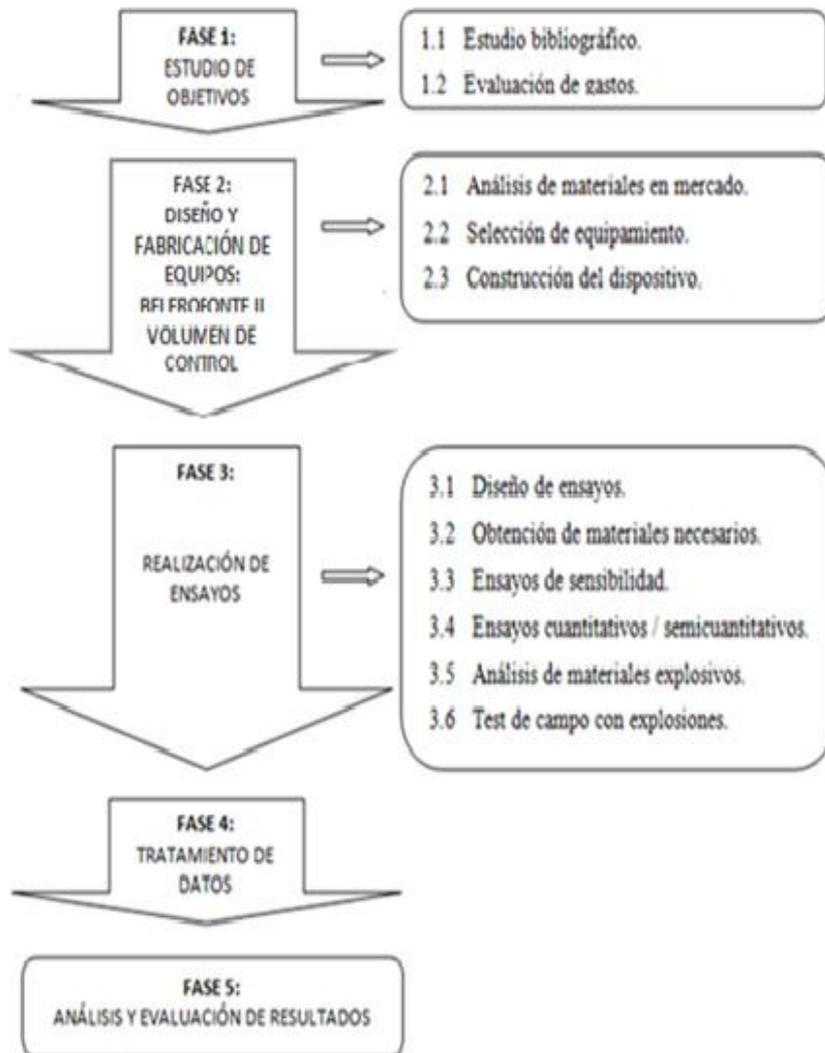


Figura 9: Diagrama de bloques descriptivo de la distribución de ejecución del trabajo.

A continuación se representa en un diagrama de *Ishikawa* aquellos factores que se han previsto como factores que pudieran alterar el desarrollo planificado para el presente TFG.

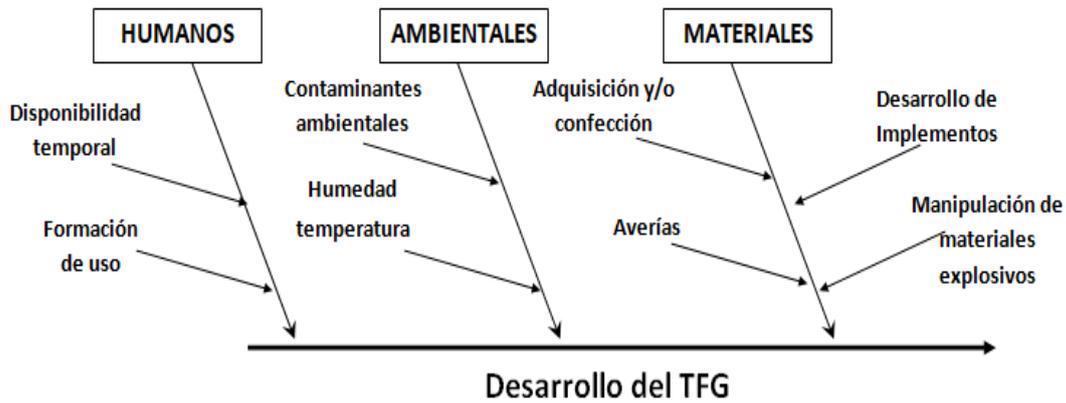


Figura 10: Diagrama de Ishikawa de factores de alteración considerados en el desarrollo óptimo del trabajo

5.2. Ejecución del trabajo:

Control Temporal:

Para llevar a cabo el presente trabajo se tratará de cumplir la ejecución de los plazos fijados para cada una de las fases establecidas de acuerdo con una planificación temporal de operaciones. La previsión temporal planificada para la ejecución cada fase de este TFG, se diseñó según se indica en el siguiente cuadrante temporal de operaciones.

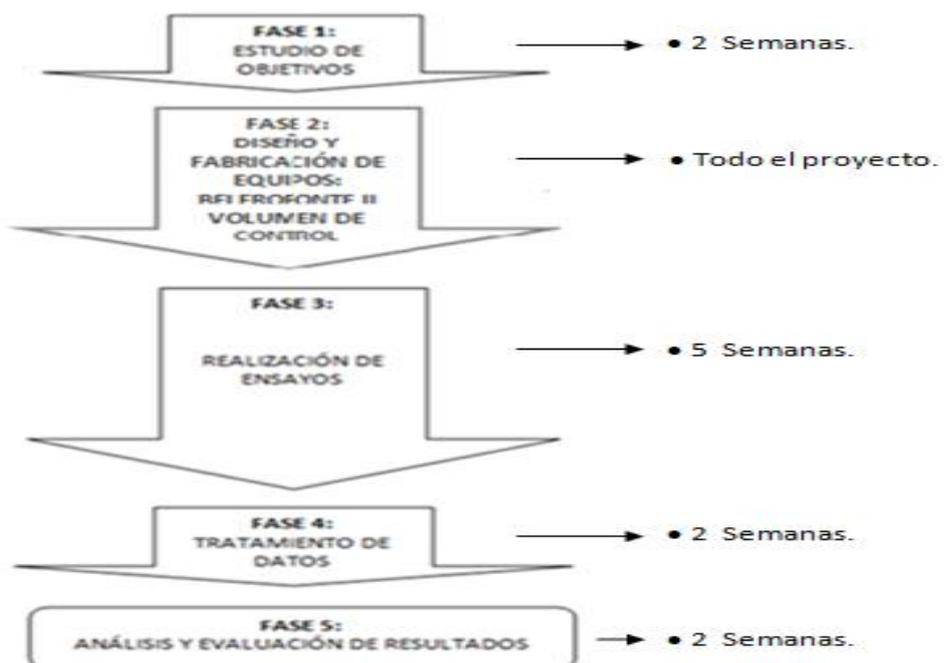


Figura 11: Diagrama de la planificación temporal de ejecución del trabajo.

La posibilidad de producirse imponderables como averías, retraso de materiales e impedimentos propios de las obligaciones administrativas que supone el trabajo con explosivos, puede originar que alguna de las fases tenga una duración superior a la prevista desde el punto de vista de computó de tiempos bruto, pero la duración desde la perspectiva del tiempo neto debe cumplirse.

Control Ejecución:

La realización de las diferentes tareas tanto de naturaleza bibliográfica, como de ejecución de trabajos será controlada por los tutores responsables del TFG, mediante la continua comunicación de incidencias y resultados.

6. MATERIALES:

La realización del presente TFG engloba aspectos de diseño y construcción de equipos, realización de ensayos de laboratorio y campo, tratamiento de datos y análisis de resultados. Esto ha supuesto la necesidad de utilizar diferentes materiales para cada actividad.

MEDIOS MATERIALES	
Consulta	Material escrito y de consulta online de carácter abierto. Recogido en el apartado "Bibliografía" del presente TFG..
Espacios físicos	<ul style="list-style-type: none"> • Laboratorio de la UVa. • Practicas de campo: Espacios de la Especialidad de Explosivos de la Policía Nacional y Campo de Maniobras del Ministerio de Defensa.
Material de laboratorio	<ul style="list-style-type: none"> • Material de vidrio genérico. (pipetas, tubos de ensayo, vasos de precipitados, probeta, vidrio de reloj....). • Reactivos: Se utilizaron diferentes reactivos químicos para generar los gases de calibración.(ácido nítrico, ácido sulfúrico, hierro metálico...). • Equipos de medida: Balanza de precisión "Selecta"(±0.001gr) y pipetas de 1,5 ml (±0.01). • Materiales específicos:

	– Volúmenes de control. Espacio físico para realizar las mediciones oportunas de los diferentes gases. Se construyen expresamente para llevar a cabo el trabajo.
Equipo de medida.	Belerofonte II: Equipo de análisis de gases “ <i>e-nose</i> ”, fabricado por, Raúl López Sánchez, cotutor de este TFG.
Equipos informáticos y software	Equipo HP -Pavillion Software Office 2007.

Como se indica en el anterior esquema, para la realización de los ensayos fue preciso diseñar y construir algunos equipos que se han denominado equipos específicos y que son descritos en el ANEXO III.

Estos equipos específicos son:

- Equipo de detección Belerofonte II
- Volúmenes de control:
 - Volumen de control 1.
 - Volumen de control 2.

7. EXPERIMENTAL:

Los ensayos realizados con el equipo denominado Belerofonte II tienen como fin comprobar la capacidad del mismo en la detección de NO₂, procedente de sustancias explosivas, mediante un sistema de sensores eléctricos conductimétricos.

Los ensayos realizados se desarrollan en dos etapas:

- Ensayos de laboratorio.
- Ensayos de campo

7.1. Ensayos de laboratorio

7.1.1. Comportamiento del sensor MQ-135 frente a gases ambientales:

Como ya se ha indicado, la sensibilidad de los sensores MOx se basa en procesos de adsorción de los gases sobre una superficie sensible y reacciones catalizadas redox sobre la misma, con variaciones en el potencial del sistema. En nuestro caso, esta sensibilidad se comprueba frente a diferentes compuestos:

- Gases ambientales comunes en entornos de detección de explosivos.
- Molécula diana para la caracterización de explosivos de NO₂.
- Vapores de compuestos orgánicos.

La sensibilidad del sensor frente a molécula gas la determinaremos según la ecuación:

$$S_i = \frac{V_s}{V_o}$$

- Vs: Potencial de respuesta del sensor ante el gas analizado.
- Vo: Potencial de respuesta del sensor ante gas inerte o aire limpio. [41]

Dado el objetivo del trabajo, se procede a realizar un estudio de la respuesta sobre posibles compuestos gaseosos susceptibles de estar presentes en los entornos ambientales de trabajo con detectores de explosivos. Por ello se expone el equipo a concentraciones no determinadas de dichos gases de diferente naturaleza

La no determinación cuantitativa de dichos compuestos se plantea en las limitaciones del desarrollo del trabajo, dado que todos ellos se han obtenido mediante reacciones simples no controladas:

NO₂: Sobre un gramo aproximado de hierro metálico se añade un mililitro de ácido nítrico y se mide la respuesta al gas desprendido.

CO₂.- Sobre un gramo aproximado de carbonato cálcico se añade HCl, se mide el gas desprendido.

O₂: Sobre 3 ml de agua oxigenada se añade una perla de NaOH.

H₂S.- Sobre un gramo aproximado de FeS se añade HCl concentrado

NH₃.- Se toma unos mililitros de amoniaco concentrado y se mide el NH₃ desprendido.

Gas natural (mezcla conteniendo CH₄): Se introduce en el volumen de control 1 el equipo de gas del laboratorio (mechero bunsen) y se deja abierto durante cinco segundos.

Butano: Se toma un recipiente comercial conteniendo, según especificaciones del recipiente, N-butano e iso-butano y se deja abierto durante cinco segundos.

H₂.- Se toma un gramo aproximado de hierro metálico y se le añade 1 mililitro de ácido clorhídrico concentrado.

Cl₂.- Se toman aproximadamente 15 mililitros de lejía comercial y se le añaden unos cinco mililitros de ácido clorhídrico concentrado.

Éter: Se toman 1 mililitro de éter dietílico con una pipeta y se deja evaporar en el interior del volumen de control.

Acetona: Se toman 1 mililitro de acetona con una pipeta y se deja evaporar en el interior del volumen de control.

En la siguiente tabla 2, se muestra la tendencia en la variación del potencial observado con respecto a los gases estudiados.

Tabla 2: Respuesta del sensor MQ-135 frente a gases.

SENSOR MQ 135			
GAS	POTENCIAL OBSERVADO	GAS	POTENCIAL OBSERVADO
NH₃	AUMENTA	GAS NATURAL	AUMENTA
NO₂	DISMINUYE	BUTANO	AUMENTA
CO₂	NULO	Cl₂	DISMINUYE
H₂S	AUMENTA	ETER	AUMENTA
H₂	AUMENTA	ACETONA	AUMENTA

7.1.2. Determinación de la resistencia óptima del equipo para el sensor MQ-135:

Se realizan tandas de ensayos a dos grados de sensibilidad del sensor MQ-135, modificando esta mediante la variación de la resistencia R_L , dando lugar a dos configuraciones que denominaremos "Configuración I" y "Configuración II".

Los ensayos se llevan a cabo con NO_2 , etanol, éter y acetona, estos tres últimos seleccionados por características propias de algunos de los entornos más frecuentes de detección. Estas pruebas permitirán:

- Seleccionar la configuración de la resistencia R_L del sistema a la cual el equipo muestra una mejora de la sensibilidad a la molécula diana frente a posibles interferentes.
- Determinar la capacidad del equipo para trabajar en el rango de concentración de traza, obteniendo el intervalo de concentración óptimo de medida y los límites de detección del equipo.

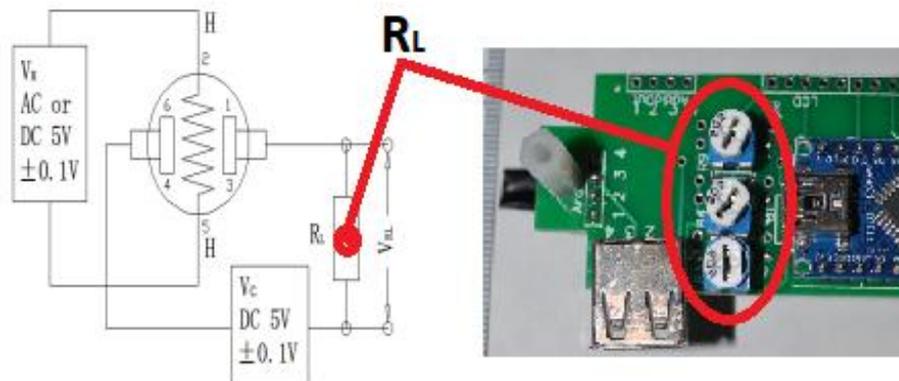


Figura 12: Esquema e imagen del equipo que permite modificar R_L

La siguiente tabla muestra las resistencias adoptadas para las CONFIGURACIÓN I Y II del equipo así como los gases para los que se ha comprobado la sensibilidad.

Tabla 3: Resistencia y gases objeto de análisis para cada configuración del equipo de detección

	EQUIPO I	EQUIPO II
Resistencia R_L	$3650 \pm 10 \Omega$.	$2683 \pm 10 \Omega$.
Gases analizados	NO_2 , Etanol, Eter, Acetona	NO_2 , Etanol, Eter, Acetona

Generación de los gases analizados:

- Molécula NO₂ :

Obtención:

1. Se pesa, con precisión de 0,1mg, en una capsula de porcelana aproximadamente un gramo de hierro metálico, sobre el mismo se adiciona un mL de HNO₃ concentrado y se deja reaccionar a temperatura ambiente, la concentración de NO₂ liberada durante la experiencia, se calcula en función de la diferencia del peso inicial y final del hierro después de la reacción.



GLOBAL



2. El gas se libera en el interior del "volumen de control I" (recipiente transparente de metacrilato, con estructura cúbica de 50 cm de lado).
3. Se tomará como valor de respuesta del equipo, el valor en el cual se establezca la medida observada en el *display*.

- Moléculas orgánicas: Etanol, éter dietílico, acetona:

1. Se preparan disoluciones de concentración conocida.
2. En el interior del espacio volumen de control, sobre una capsula de porcelana se añaden, con una pipeta, cantidades conocidas de cada uno de los compuestos y se deja que se evaporen a temperatura ambiente.
3. Se tomará como valor de respuesta del equipo, el valor en el cual se establezca la medida observada en el *display*.

El procedimiento de generación y análisis de gases, se refleja en el correspondiente reportaje fotográfico en el ANEXO IV

Resultados:

Para la obtención de los valores de respuesta de las diferentes configuraciones del equipo, realizamos un tratamiento de los datos proporcionados por el equipo utilizando la expresión matemática:

$$S_i = \frac{V_S}{V_0} \quad \begin{array}{l} V_S: \text{Potencial de respuesta del sensor ante la concentración de NO}_2 \text{ (ppm)} \\ V_0: \text{Potencial de respuesta del sensor antes de introducir NO}_2 . \end{array}$$

Molécula diana NO₂ :

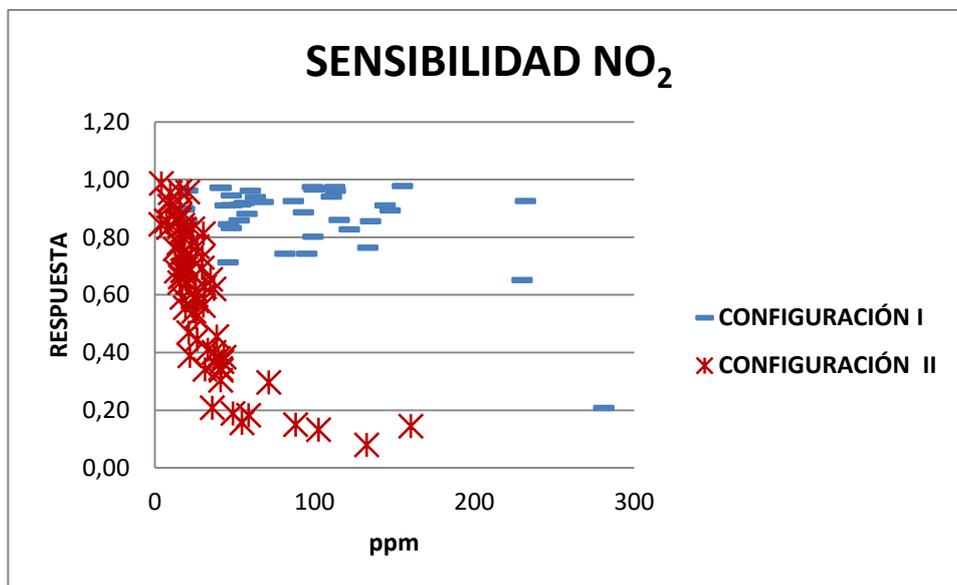


Figura 13: Representación de los resultados de la respuesta del equipo frente a diferentes concentraciones de gas NO₂. obtenidos para las dos configuraciones del mismo.

Para la molécula de NO₂, el rango de medida de la respuesta se encuentra entre los valores: 1,00 (cero ppm NO₂) y 0,00 (concentración de NO₂, superior a 100ppm, saturación del sensor). Para la configuración II, provoca un descenso en el potencial de respuesta del equipo. La configuración I, no nos proporciona respuestas repetitivas

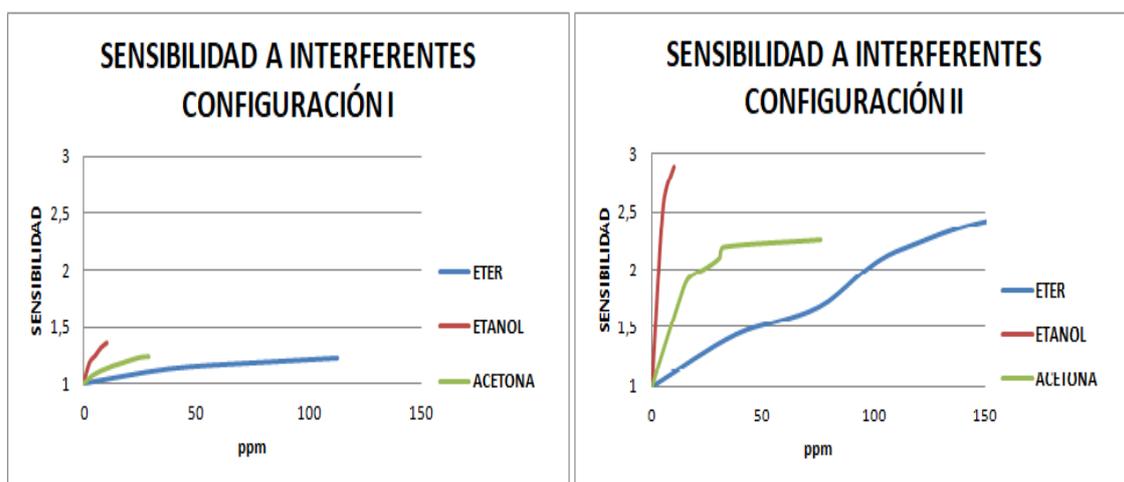
Moléculas gases orgánicos:

Se seleccionan como compuestos objetivo para este ensayo: etanol, éter dietílico y acetona, basándonos en los siguientes criterios:

- Compuestos susceptibles de encontrarse en la composición de explosivos industriales, por ser utilizados en su proceso de fabricación.
- Compuestos que pueden estar presentes en entornos habituales de utilización de equipos de detección, como materiales de limpieza, disolventes, ambientadores, etc...

Comportamiento de la respuesta de las diferentes configuraciones frente a gases de naturaleza orgánica:

Los gases de estos compuestos orgánicos, al contrario que en el caso del NO₂, provocan un incremento en el potencial de respuesta del equipo. El rango de medida de la respuesta para este gas se encuentra entre los valores: 1,0 (cero ppm compuesto) y 3,0 valor máximo alcanzado para unas 10 ppm de etanol que saturan el sensor en la Configuración II.



Figuras 14 y 15: Representación de los resultados de la respuesta del equipo, frente a diferentes compuestos volátiles, obtenidos para las dos configuraciones del mismo.

Como se aprecia en las figuras 14 y 15, el sensor muestra distintas respuestas a cada compuesto orgánico para las dos configuraciones del equipo.

El orden de respuesta observado en ambas configuraciones mantiene la relación siguiente: ETANOL > ACETONA > ETER DIETÍLICO

Respuesta de cada compuesto orgánico a las diferentes configuraciones I y II .

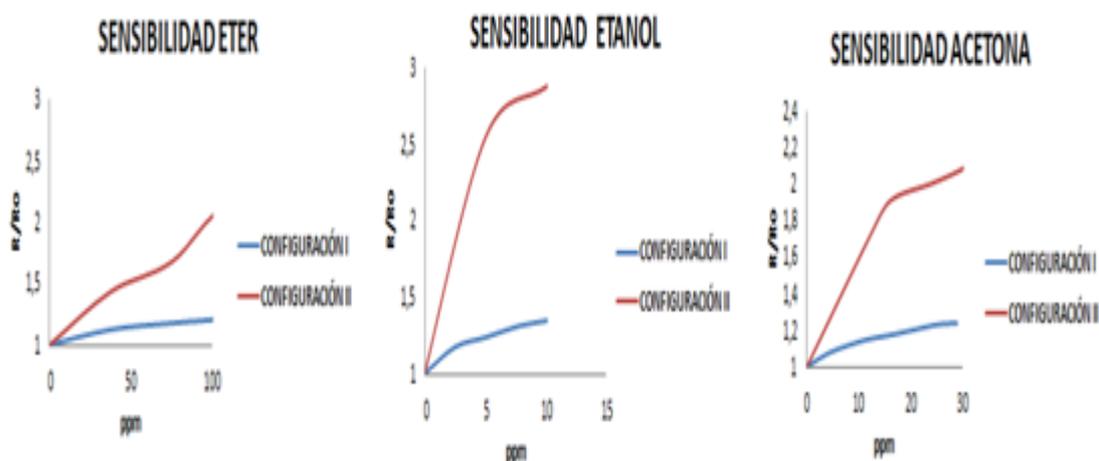


Figura 16-17-18: Representación de los resultados de la respuesta del equipo para cada compuesto orgánico y cada configuración.

Como se puede apreciar en estas últimas figuras 16,17 y 18 la sensibilidad es siempre mayor para la Configuración II que para la Configuración I.

En la siguiente tabla 4 se muestra los valores obtenidos para cada compuesto en las configuraciones I y II del equipo. El cociente de las respuestas, que se ha denominado "Relación de Sensibilidad", en la siguiente tabla, nos permite conocer la variación de la respuesta entre ambas configuraciones. Se muestra también para cada configuración el rango lineal, considerado como rango óptimo de medida, de las representaciones de la respuesta frente a la concentración.

Tabla 4: Resultados obtenidos para los diferentes gases y configuraciones del equipo y relación entre las configuración.

COMPUESTO	RESPUESTA (pendiente rango lineal)		LÍMITE RANGO LINEAL (ppm)		Relación Sensibilidad (S_2/S_1)
	CONFIGURACIÓN		CONFIGURACIÓN		
	I	II	I	II	
NO ₂	$-3 \cdot 10^{-4}$	-0,0155	> 300	60	50
éter	0.0024	0.0101	75	113	4.21
etanol	0.040	0.306	8	5	7.65
acetona	0.0145	0.057	12	12	3.93

La siguiente tabla 5 muestra la relación de respuestas (RELACIÓN DE SENSIBILIDADES) del compuesto NO₂ (valor absoluto de las pendientes), frente a los compuestos que se han tomado como referencia de interferentes.

Tabla 5: Relación de las respuestas entre la molécula diana y los compuestos considerados como posibles interferentes.

COMPUESTOS	RELACIÓN DE SENSIBILIDADES	
	$S_{NO_2 (ABS)} / S_{\text{Vapores orgánicos}}$	
	CONFIGURACIÓN I	CONFIGURACIÓN II
Éter	0.125	1.5
etanol	0.0075	0.050
Acetona	0.021	0.272

Conclusiones

Se utilizara la configuración II para la realización de las pruebas pertinentes para realizar el presente TFG, fundamentando su elección:

1. La configuración II presenta una alta sensibilidad a la molécula de NO₂.
2. El rango lineal de la configuración II, permite trabajar en el entorno de detección de la ppm.
3. La respuesta del sensor a la molécula de NO₂, se manifiesta con pendientes negativas mientras que los productos orgánicos estudiados lo hacen con pendiente positiva.

7.1.3. Comportamiento del sensor en mezclas NO₂ y etanol:

Dado que la sensibilidad del detector al etanol es la más alta, se realizan ensayos para comprobar cómo afecta a la medida de la concentración de NO₂ la presencia de vapores de dicho compuestos.

Procedimiento operativo.

Para la realización de los ensayos se genera, en el Volumen de Control I, en la forma indicada anteriormente una cantidad determinada de NO₂, en el mismo Volumen de

Control se coloca a la vez otra capsula de porcelana con disolución acuosa de etanol en diferentes concentraciones y se registrarán las medidas proporcionadas por el sensor. Las respuestas se reflejan en las figuras 19 y 20 y Tabla 6.

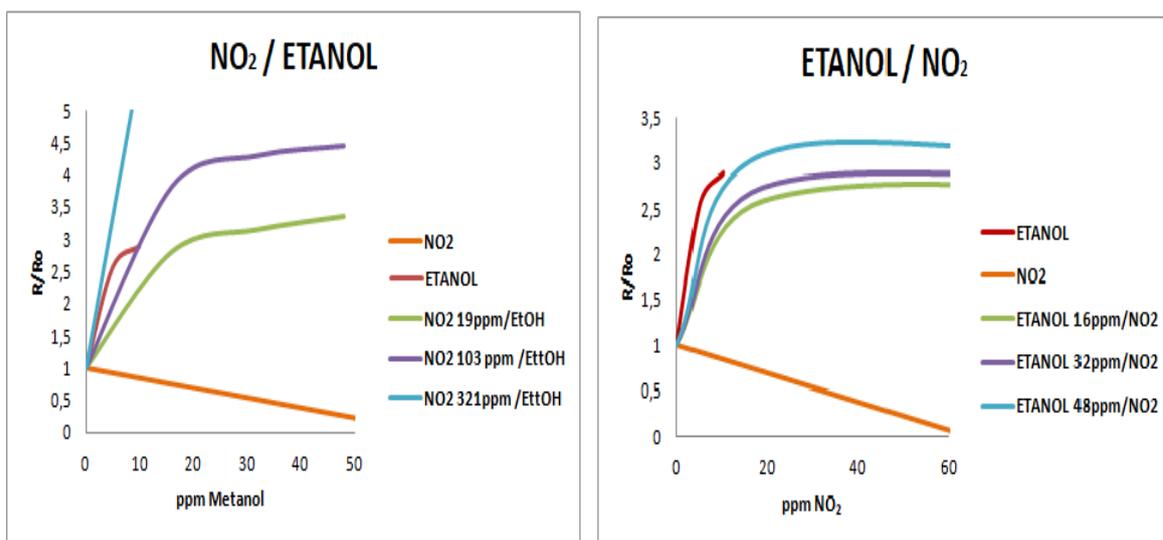


Figura 19 y 20: NO_2 / Etanol: Variación de la respuesta a diferentes concentraciones de NO_2 en etanol y viceversa.

La siguiente tabla 6 muestra la variación de las pendientes de las diferentes representaciones reflejadas en las fig. [19] al variar la concentración etanol frente a concentraciones fijas de NO_2 y fig. [20] al variar la concentración de NO_2 frente a concentraciones fijas de etanol.

Tabla 6: Pendientes y rango lineal obtenidos de la medida de la influencia de gases de etanol en diferentes concentraciones de NO_2 .

ENSAYO	PENDIENTE (S_i)	LÍMITE RANGO LINEAL (ppm)
NO_2	-0.0155	65
ETANOL	0.314	5
NO_2 (19ppm)/ ETANOL	0.113	16
NO_2 (103ppm)/ ETANOL	0.176	16
NO_2 (321ppm)/ ETANOL	0.469	32
ETANOL (16ppm)/ NO_2	0.11	19
ETANOL (32ppm)/ NO_2	0.09	19
ETANOL (48ppm)/ NO_2	0.084	19

- Se observa que la presencia de etanol en las concentraciones indicadas desplaza la medida del sensor MQ-135, de pendiente negativa a positiva. De acuerdo con la relación de sensibilidades calculada anteriormente para la configuración II del equipo, en la cual la sensibilidad hacia el etanol es superior a la sensibilidad para el NO₂

$$S_{NO_2} / S_{ETANOL} = 0.05$$

7.1.4. Ensayos de determinación de la velocidad de respuesta:

Dado que uno de los requisitos requeridos a los equipos de detección de materiales explosivos es su capacidad de dar una respuesta rápida y en tiempo real, se procede a realizar ensayos que permitan determinar el tiempo de respuesta del sensor MQ-135 frente a distintas concentraciones de NO₂.

Procedimiento operativo:

1. Se produce gas NO₂ de acuerdo con el proceso indicado en el anterior apartado "Ensayos de determinación de la Sensibilidad".
2. Se introduce el gas producido en el volumen de control 1 y se registra la respuesta del equipo para intervalos de tres segundos.

En la figura 21 se representan los resultados obtenidos mediante curvas de respuesta variación de potencial / tiempo .

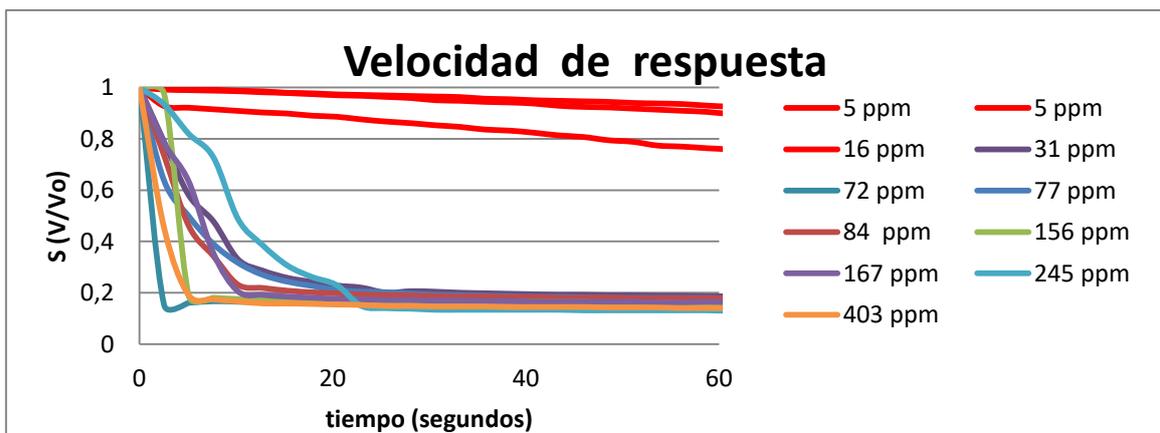


Figura 21: Variación del potencial de respuesta respecto al tiempo, para diferentes concentraciones de NO₂.

- Se observa que el equipo proporciona variación de respuesta a la presencia de gas en un tiempo inferior a diez segundos (tiempo límite establecido en los objetivos para el equipo y que prácticamente se estabiliza para todos las concentraciones de gas a tiempos inferiores a veinte segundos.
- Para concentraciones de gas inferiores a 30 ppm el equipo tiene una velocidad de respuesta diferenciada.

Conclusiones a los ensayos del sensor MQ - 135 en laboratorio:

1. El sensor presenta tendencia de respuesta diferenciada en función de la naturaleza oxidante o reductora de la molécula gaseosas con la que interaccione.

NATURALEZA MOLÉCULA	TENDENCIA
OXIDANTE	DISMINUYE
REDUCTOR	AUMENTA

2. El sensor presenta una tendencia a disminuir el potencial de respuesta al aumentar la concentración de moléculas gas de NO₂ (molécula objetivo en la determinación de explosivos).
3. Es posible modular la sensibilidad del sensor a los diferentes gases mediante actuaciones en la resistencia del equipo.
4. El equipo posee la velocidad de respuesta exigida frente a gases, entre cinco y diez segundos.

7.2. Ensayos de campo:

Por medio de los siguientes ensayos se procedió a comprobar el comportamiento del sensor MQ-135 al ser expuesto a gases de descomposición de materiales explosivos de diferente naturaleza.

La realización de estos ensayos se llevó a cabo en instalaciones de la Especialidad de Explosivos NRBQ de la Policía Nacional y del Ministerio de Defensa, siguiendo los requerimientos de seguridad para el manejo materiales explosivos, pirotecnia y cartuchería establecidos por R.D. 130/2017 de 24 de febrero. (Reportaje fotográfico en ANEXO IV).

En este apartado se diseñaron dos modelos de ensayo:

- Modelo 1, respuesta al material explosivo.
- Modelo 2, respuesta al material post-explosión

7.2.1. Modelo 1, Respuesta al material explosivo:

Materiales:

- Equipo de detección Belerofonte II con la configuración anteriormente referida como "Configuración II".
- "Volumen de control 2", descrito en el apartado "Equipos de trabajo", construido con polipropileno transparente para la realización de ensayos de caracterización de explosivos.
- Materiales explosivos.

Procedimiento operativo

1. Se realizaron ensayos para determinar posibles interacciones en la medida, del "volumen de control 2" y del proceso de puesta en marcha del equipo, con la finalidad de generar un "blanco" que permita eliminar dichas interferencias respecto de la medida real.
2. Para los ensayos de caracterización se pesaron cantidades del orden de un gramo de material explosivo y se introdujeron en el volumen de control. Una vez en su interior se cerraba este herméticamente y se procede a recoger datos con el equipo de detección durante un tiempo de 20 minutos.
3. Se repiten las medidas un mínimo de dos veces con cada compuesto.

Tratamiento de datos mediante software de cálculo EXCEL

1. Se recogen los datos en una tarjeta SD (formato de almacenamiento) y se realiza un sencillo tratamiento matemático de los mismos para eliminar el fondo de señal y ajustar la señal de inicio.
2. Se construyen las representaciones gráficas correspondientes a cada material explosivo.
3. análisis de resultados

Los resultados obtenidos de acuerdo con los ensayos realizados para el modelo 1, se exponen a continuación, diferenciando entre los datos obtenidos para materiales explosivos deflagrantes propelentes y materiales explosivos detonantes:

Materiales explosivos deflagrantes

Las curvas construidas con los datos proporcionados por el Sensor MQ-135, figura .22, , permiten diferenciar tres tipos de las pólvoras estudiadas con respecto a otras cuatro que se solapan al dar respuesta similar en el sensor, las características de las pólvoras estudiadas se reflejan en el Anexo I.

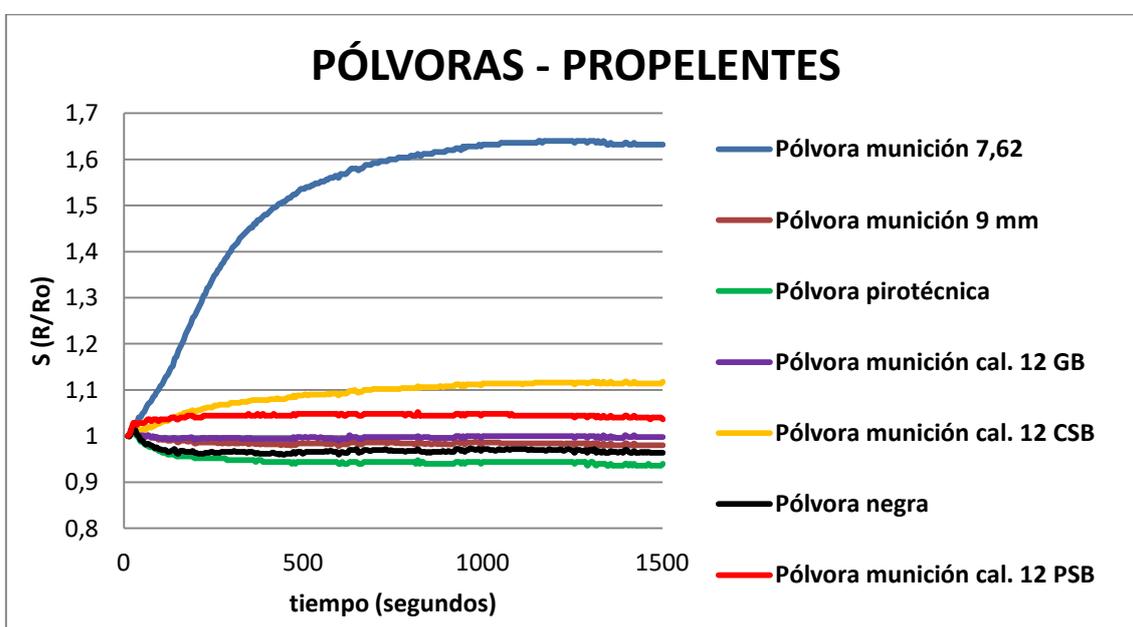


Figura 22: Representación de la señal proporcionada por el equipo al ser expuesto a pólvoras de diferente naturaleza (1,0g.).

De los resultados obtenidos del sensor MQ- 135 podemos decir:

- Se diferencian en las pólvoras de simple base analizadas tres familias con diferente respuesta del sensor.
- De las pólvoras de munición militar (7,62 y 9 mm) ambas son diferenciables entre sí.
- De las pólvoras de uso civil (munición cal. 12) las tres son diferenciables entre sí. La pólvora CSB viene definida como pólvora ecológica con menos residuos de fabricación y disparo lo que puede explicar que tenga una huella más definida debido a menos interferentes.(La denominación PSB, GB y CSB hace referencia la denominación comercial de dichas pólvoras).

- Las pólvoras de 9 mm, PSB y GC son pólvoras que proporcionan señales idénticas pese a que su presentación física es muy diferente.

Materiales explosivos detonantes:

El sensor MQ- 135 permite diferenciar claramente cada uno de los explosivos estudiados en este apartado, fig. 23.

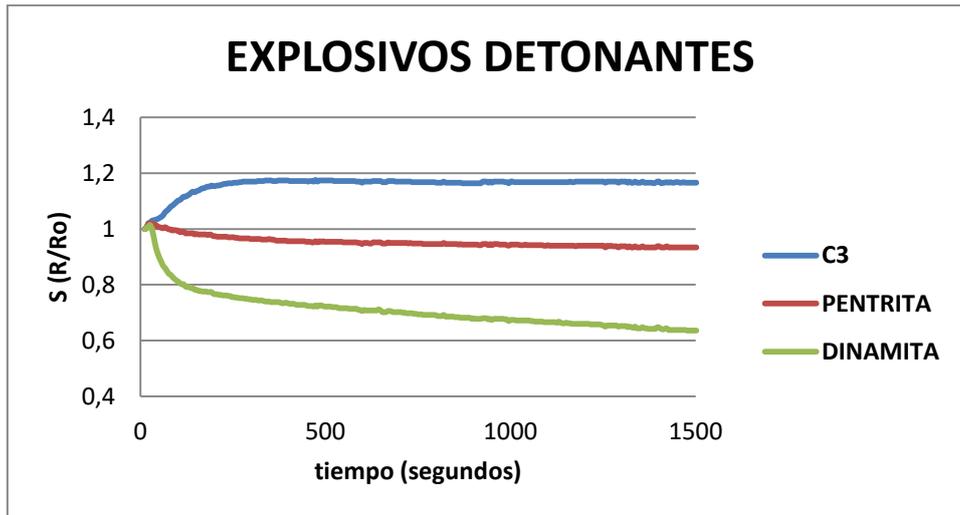


Figura 23: Representación de la señal proporcionada por el equipo al ser expuesto a explosivos detonantes de fabricación industrial de diferente naturaleza (1,0g.).

- La dinamita (nitrocelulosa) y la pentrita, muestran un carácter descendente en el potencial que concuerda con el de la molécula diana NO₂. Como se indica en el ANEXO I , la dinamita se caracteriza por poseer esteres nítricos cuya descomposición es superior a la de los compuestos orgánicos nitrados presentes en la pentrita, por lo que en el caso de la pentrita la estabilidad es superior, lo que explicaría una menor formación de NO₂ y que se observe un carácter descendente más reducido de la respuesta obtenida. Para el caso del C- 3, su naturaleza explosiva está determinada por una mezcla compuesta de sustancias de nitradas a lo que se suma su comportamiento plástico debido a la presencia de gran cantidad de aditivos que pueden enmascarar las trazas de NO₂ originadas en la descomposición del explosivo.

Los aditivos son compuestos utilizados para mejorar alguna de las características de los materiales explosivos tales como estabilidad, manejabilidad, sensibilidad, llama, producción de humos (Anexo I).

7.2.2. Modelo 2, respuesta al material post-explosión

Se realizaron dos ensayos por residuos post-explosión.

- I. Ensayo con explosivos:
- II. Ensayo de munición.

I. Ensayos con materiales explosivos:

Mediante estos ensayos se pretende:

1. Detectar en tiempo real y en ambiente abierto la existencia de explosiones a través de los humos post-explosión.
2. Comprobar la posibilidad de caracterizar el explosivo utilizado por comparación con la huella recogida de dicho explosivo.

Procedimiento operativo:

1. Se seleccionaron explosivos de los que en el anterior apartado se había grabado su huella característica para el sensor MQ-135.
2. De acuerdo con los protocolos establecidos para maniobras con explosivos se procedió a la detonación, de los explosivos seleccionados, en un campo de maniobras de Ministerio de Defensa.

DISPOSICIÓN DEL DETECTOR RESPECTO DEL EXPLOSIVO



Figura 24 representación de la situación del equipo de detección al origen de la explosión durante las pruebas post-explosión.

Tratamiento de datos y análisis de resultados:

Con los datos proporcionados por el equipo se dibuja la curva de respuesta del sensor [fig. 25]. Los gráficos muestran la señal del sensor MQ-135 en la escala proporcionada por el equipo entre 0 y 5 mV. Se han diferenciado en la representación de los test de

campo mediante trazos verticales, los momentos del ensayo en los cuales ha tenido lugar algún hecho relevante para la señal, explosión, desplazamiento, lluvia etc...

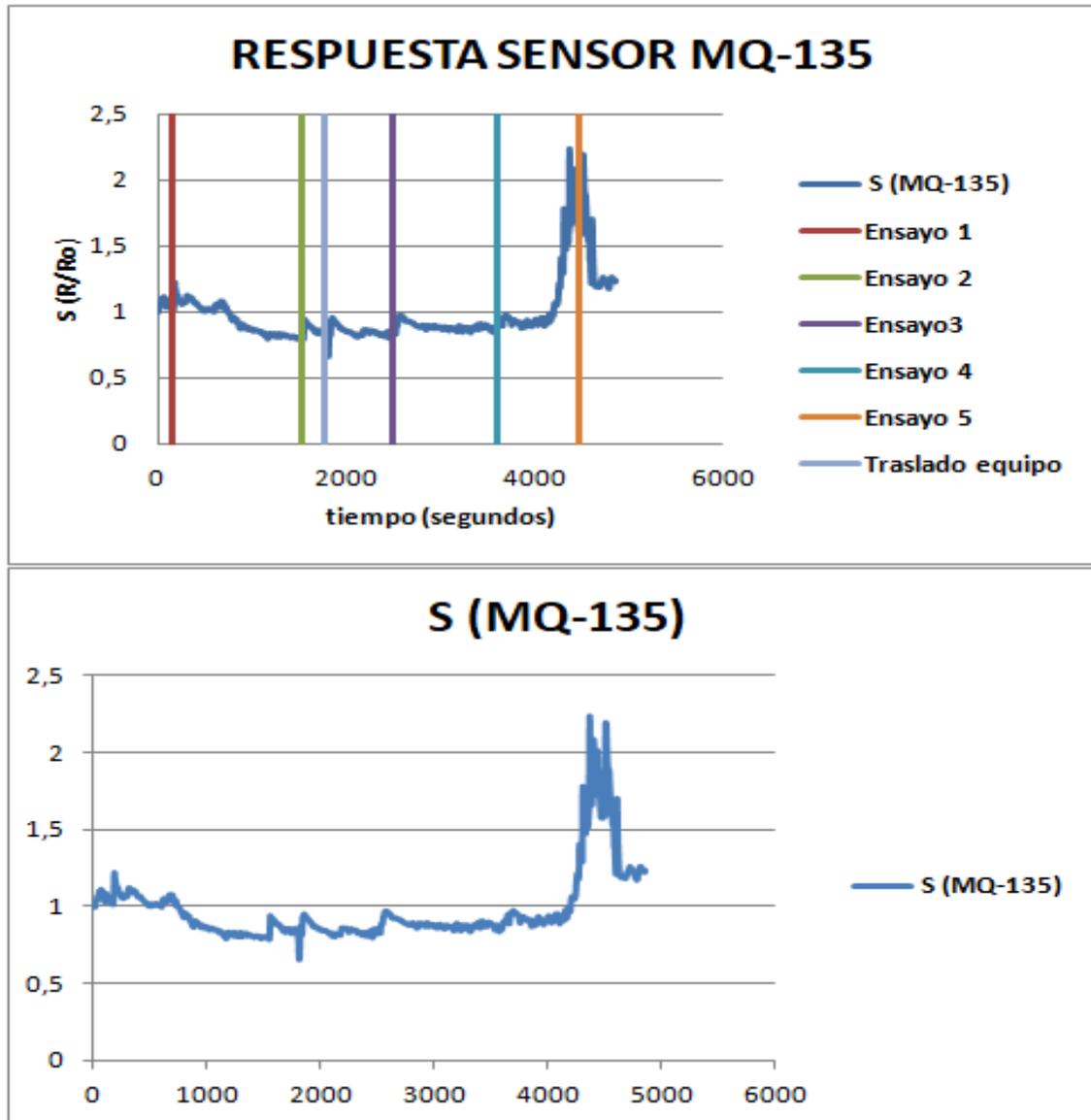


Figura 25: Representación de la señal proporcionada por el equipo de detección en los ensayos de campo.

A continuación, de la fig. 26 a la 33, se muestran las señales individuales recogidas para cada ensayo de explosión, extraídas y ampliadas de la señal mostrada en la figura 24, y la señal correspondiente para el explosivo utilizado en cada prueba sin detonar.

1. Ensayo 1:

Se detonan 7 gr. pólvora PSB fig.26. Se compara el resultado con el obtenido con la pólvora sin detonar fig.26

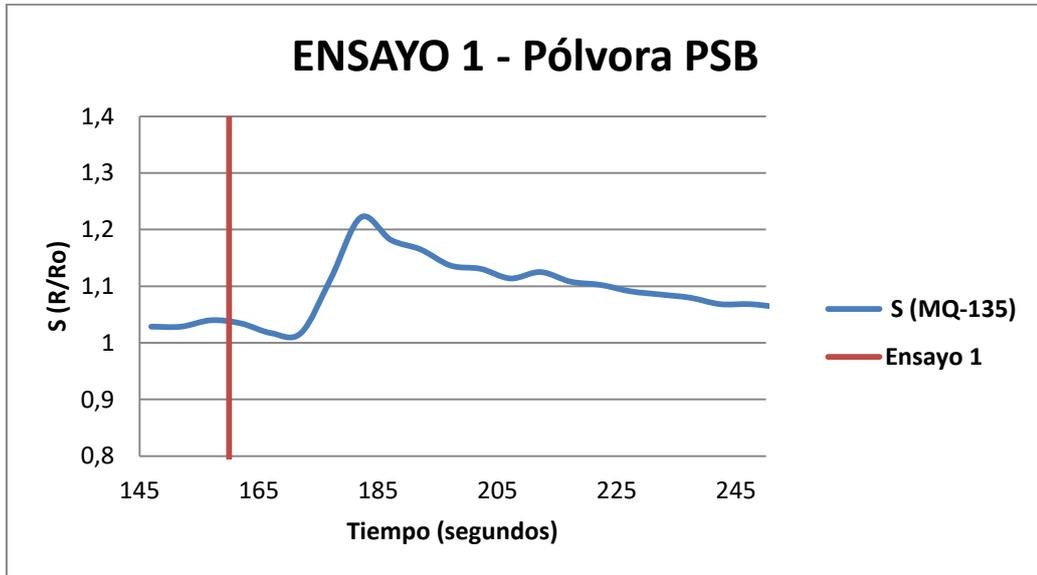


Figura 26: Señal proporcionada por el equipo para el ensayo 1.

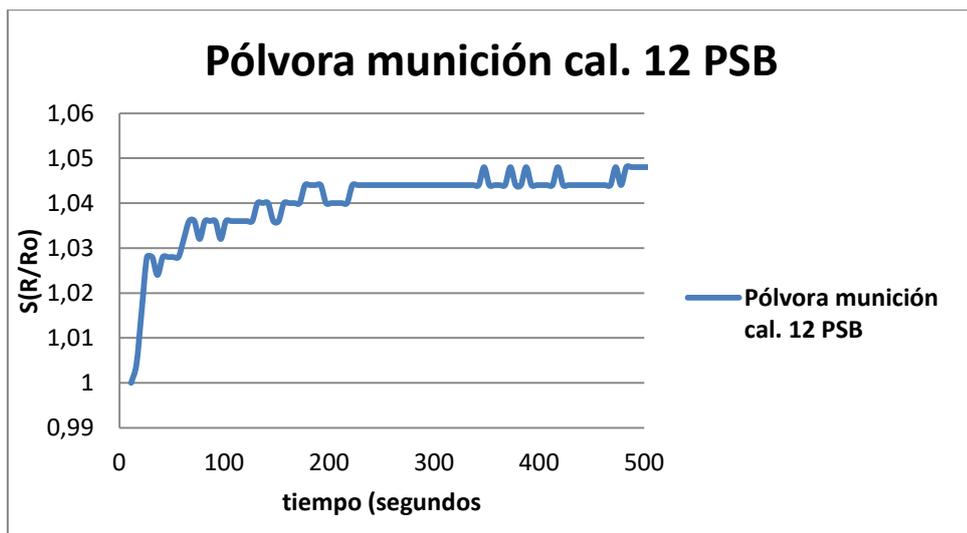


Figura 27: Señal proporcionada por el equipo para la pólvora PSB en el apartado de este TFG " 7.2.1 Respuesta al material explosivo".

2. Ensayo 2:

Se detonan 4 gr de PENT fig.28. Se compara el resultado con el obtenido con la PENT sin detonar fig.29

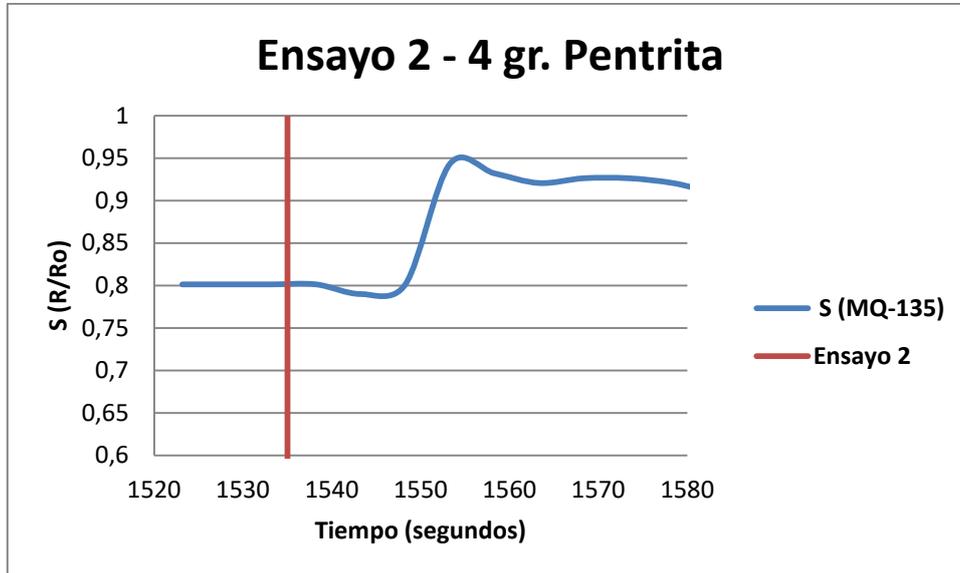


Figura 28: Señal proporcionada por el equipo para el ensayo 2.

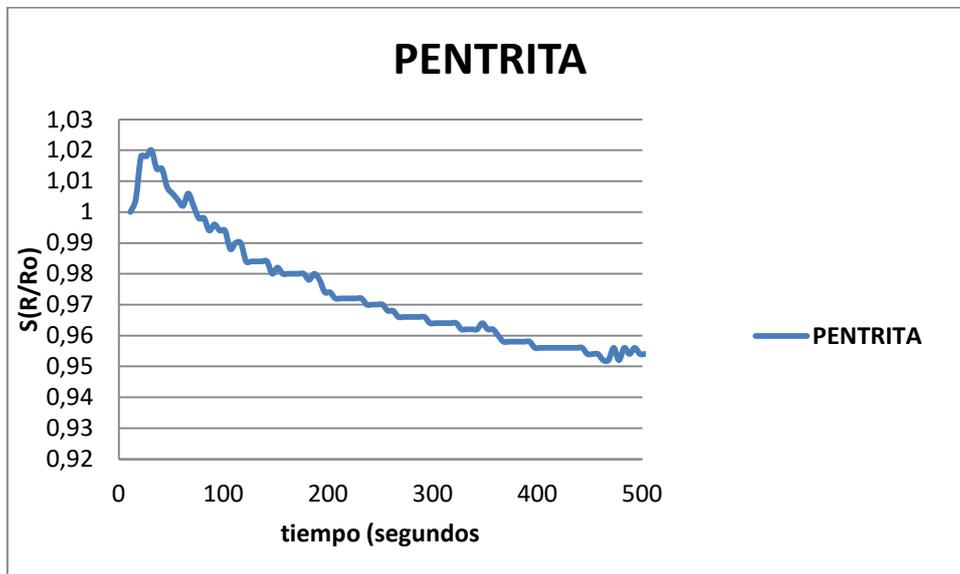


Figura 29: Señal proporcionada por el equipo para explosivo pentrita en el apartado de este TFG " 7.2.1 Respuesta al material explosivo".

3. Ensayo3:

Se detonan 10 gr de PENT fig. 30. Se compara el resultado con el obtenido con la PENT sin detonar fig.31

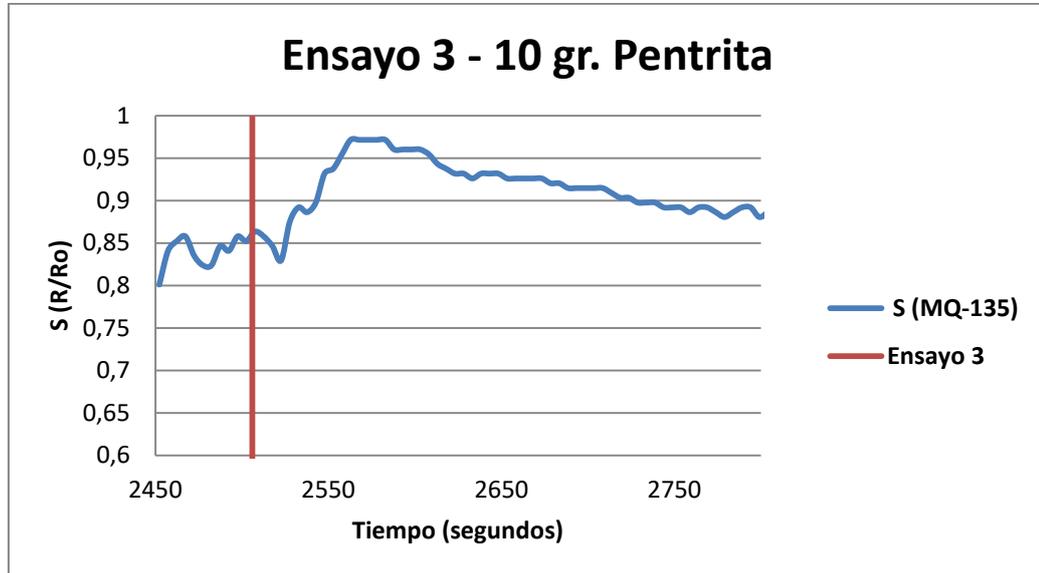


Figura 30: Señal proporcionada por el equipo para el ensayo 3.

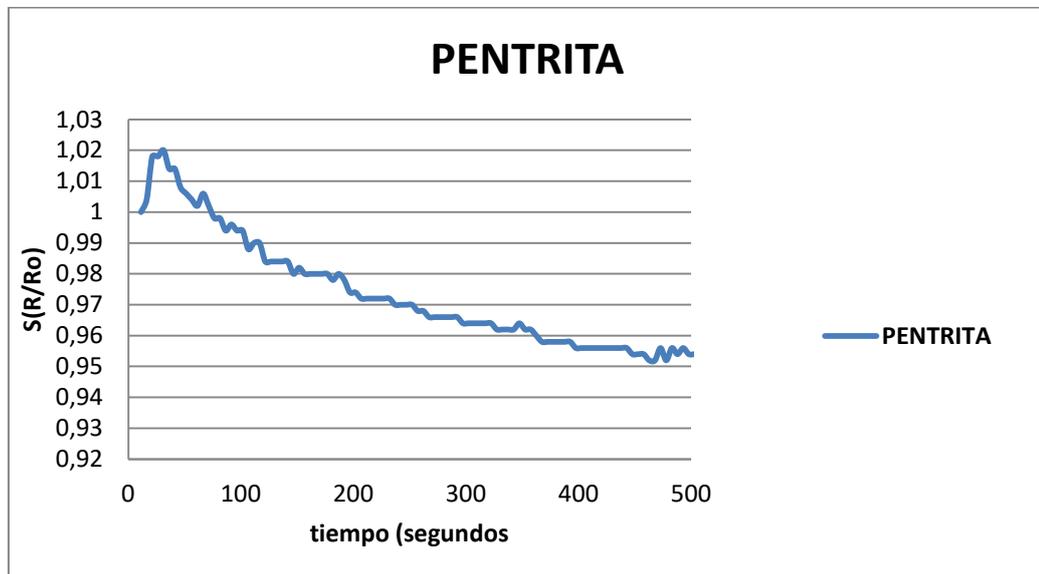


Figura 31: Señal proporcionada por el equipo para explosivo pentrita en el apartado de este TFG " 7.2.1 Respuesta al material explosivo".

4. Ensayo 4:

Detonación de 10 gr de PENT sumergida en mezcla de agua / etilenglicol. Fig32

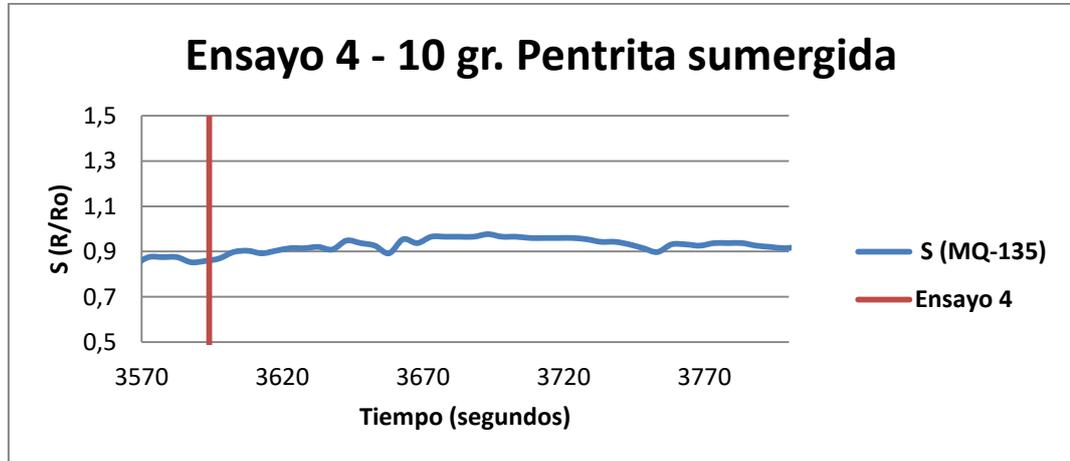


Figura 32: Señal proporcionada por el equipo para el ensayo 4.

5. Ensayo 5:

Se detonan 50 gr de explosivo C-3 fig.32.

En el ensayo 5 la señal se encuentra en un tramo de datos alterado por las condiciones climatológicas en las que se llevaron a cabo los ensayos, y no es posible determinar respuesta del sensor . fig33

Durante este ensayo, la lluvia afecto al sensor modificando el comportamiento normal del mismo.

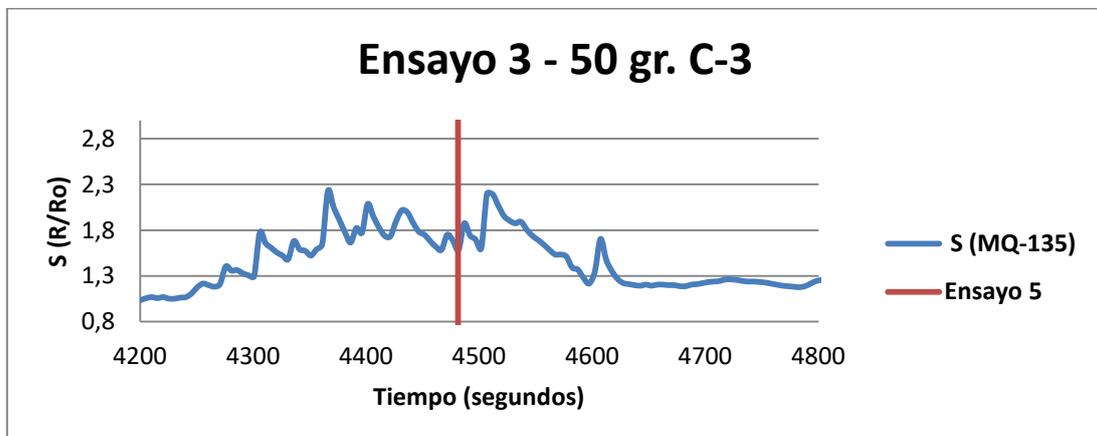


Figura 33: Señal proporcionada por el equipo para el ensayo 5.

Conclusiones de los test de campo:

1. El equipo tiene la capacidad de detectar gases post-exposición en atmósfera abierta, aunque muestra dependencia de las condiciones climatológicas.
2. El equipo presenta un retardo aproximado de 10 segundos, estando situado a una distancia de 2.5 metros del foco origen de las detonaciones.
3. No es posible con la configuración actual la caracterización de un explosivo por sus gases post-exposición.
4. El equipo tiene dependencia de las condiciones ambientales de trabajo.

II. Ensayos de munición.

Mediante estos ensayos se pretende:

1. Detectar en tiempo real y en ambiente abierto la presencia de restos (humos y restos sólidos) post-disparo.
2. Comprobar la posibilidad de caracterizar el explosivo utilizado por comparación con la huella recogida de dicho explosivo.

Procedimiento operativo:

Se realizan dos modelos de ensayo:

1. Detección de humos de disparo.
2. Detección de restos en cartuchos disparados.

Ensayo de detección de gases de detonación de cartuchos 9 mm:

Procedimiento operativo:

1. Para cada ensayo se realizan tandas de disparos de cartuchos de munición 9 mm.
2. Para cada ensayo los sensores se sitúan en diferentes posiciones en la galería de tiro respecto del tirador.

Tratamiento de datos y análisis de resultados:

Con los datos proporcionados por el equipo se dibuja la curva de comportamiento del sensor (fig. 34). Los gráficos muestran la señal proporcionada por el sensor MQ-135 en la escala proporcionada por el equipo entre 0 y 5 mvolts. Se asigna mediante trazos verticales, en el eje de abscisas, la señal de cada ensayo.

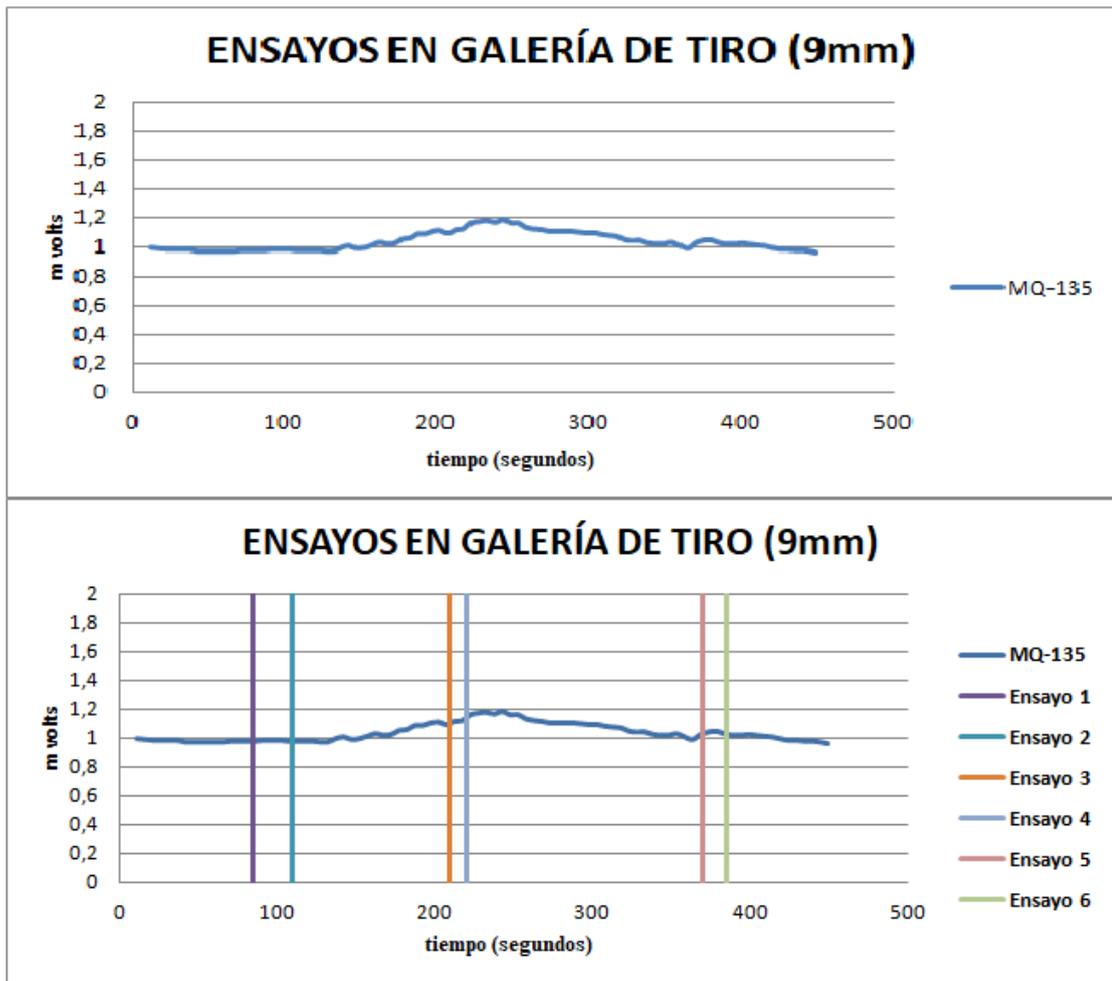


Figura 34: Representación de la señal proporcionada por el equipo de detección en los ensayos de disparo de munición de 9 mm, en la cual se han diferenciado, mediante trazos verticales, los momentos del ensayo en los cuales ha tenido lugar algún hecho relevante para la señal.

A continuación se muestran las señales individuales recogidas para cada uno de los ensayos, extraídas y ampliadas de la señal mostrada en la figura 33.

1. 1º y 2º ensayos (tirada):

Se realiza con el tirador a 5 metros del sensor. La corriente de aire de ventilación en la galería de tiro traslada los gases del disparo en sentido contrario a la situación del sistema de detección.



Figura 35: Señal proporcionada por el equipo en el ensayo 1 y 2.

- No se observa respuesta en el sensor.

2. 3º y 4º ensayos (tirada):

Se realiza con el tirador a 10 metros del sensor. La corriente de aire de ventilación en la galería de tiro traslada los gases del disparo hacia la situación del sistema de detección.

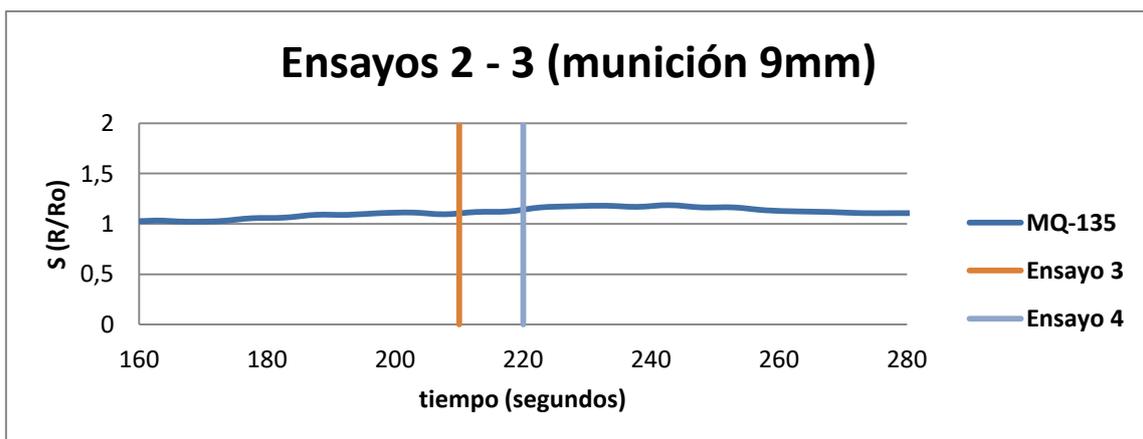


Figura 36: Señal proporcionada por el equipo en el ensayo 3 y 4.

- El sensor proporciona respuesta. Indica una tendencia creciente del potencial y luego disminuye.

3. 5º y 6º ensayos (tirada):

Se realiza con el tirador a 1 metro del sensor y la corriente de aire de ventilación en la galería de tiro desconectada.

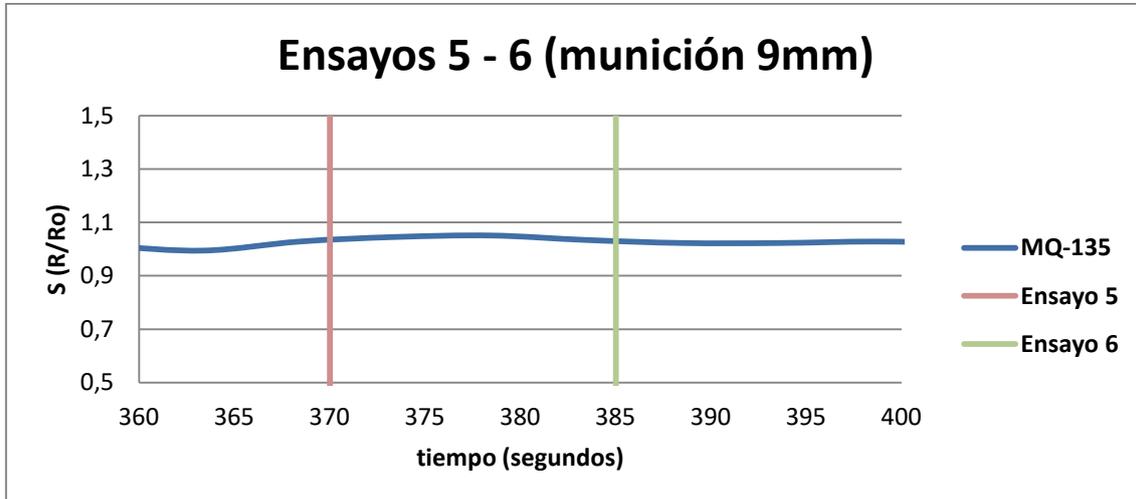


Figura 37: Señal proporcionada por el equipo en el ensayo 5 y 6.

- El sensor proporciona respuesta. Indica una tendencia ligeramente creciente del potencial y luego disminuye con cada tanda de disparos.

Conclusiones:

1. El sensor MQ-135 tiene la capacidad de detectar humos de disparo de munición
2. La capacidad de detección del equipo está condicionada por la dirección de los gases o humos de disparo.

Ensayo de detección de restos sólidos de disparo:

Ensayo de detección de restos post-disparo sobre cartuchos de 9 mm detonados.

Procedimiento operativo:

1. Se recogen 6 cartuchos de munición de 9 mm. disparada en el ensayo anterior.
2. Se colocan los cartuchos disparados en el volumen de control 2 y se procede a registrar la señal proporcionada por el equipo por un tiempo de 20 minutos.

Tratamiento de datos

1. Se recogen los datos en una tarjeta SD (formato de almacenamiento) y se realiza un sencillo tratamiento matemático de los mismos para eliminar el fondo de señal y ajustar la señal de inicio tanto de los cartuchos disparados como de la pólvora y facilitar su análisis.
2. Con los datos proporcionados por el equipo se dibuja la curva de comportamiento del sensor ante los cartuchos disparados con restos sólidos post-disparo y se compara con la señal obtenida para la pólvora de munición de 9 mm en el apartado ensayos de explosivos (fig. 36).

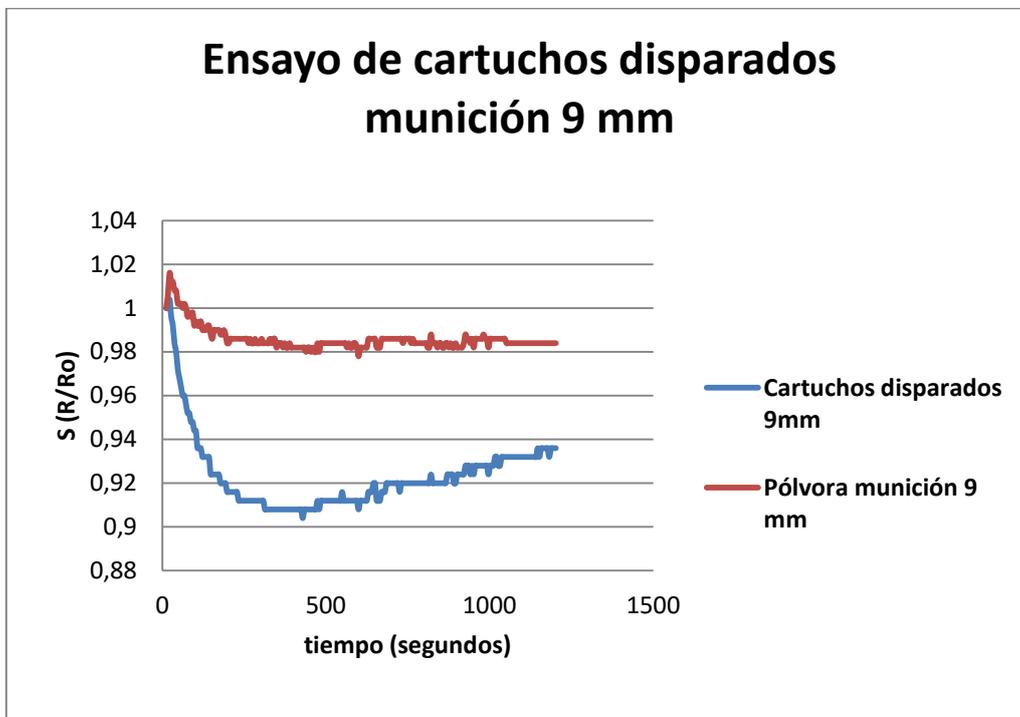


Figura 38: Representación de la señal proporcionada por el equipo al ser expuesto a cartuchos calibre 9 mm (pólvora munición y restos post-disparo)

- Se observa que los restos post disparo sólidos proporcionan una tendencia descendente del potencial de respuesta del equipo.
- La respuesta del sensor MQ-135 frente a restos sólidos post-disparo es superior, en cuanto a valor de variación de potencial de respuesta, que la proporcionada por la pólvora sin detonar.

8. CONCLUSIONES A LOS ENSAYOS:

En base a los diferentes ensayos realizados con el equipo Belerofonte II y concretamente con el sensor MOx MQ-135, se han determinado las siguientes conclusiones.

1. El equipo presenta la capacidad de detectar la molécula diana NO₂, seleccionada para la detección de explosivos, en el rango de la ppm. Esto permitiría una utilización como equipo ETD. La tendencia de la respuesta hacia esta molécula es opuesta a la observada para moléculas de naturaleza orgánica estudiadas.
2. La respuesta del sensor MQ-135 está relacionada con la concentración del analito.
3. La respuesta del equipo puede verse afectada por el ambiente en el que se realice la medida.
4. Es posible confeccionar curvas características de respuesta para diferentes materiales explosivos, en condiciones controladas de baja o nula interferencia.
5. Las curvas obtenidas para los explosivos, son diferentes cuando los análisis se realizan directamente sobre el material energético estudiado, de cuando se hace sobre los restos post-explosión.

De lo anteriormente indicado, se puede concluir que el actual equipo Belerofonte II posee capacidad de detección como equipo ETD, pero la capacidad de diferenciación es baja y sería preciso dotar al equipo de mayor número de sensores que mediante el software correspondiente, permitiera diferenciar y determinar “in situ” y en tiempo real el NO₂, en presencia de otros componentes

9. BIBLIOGRAFIA

1. "European union terrorism situation and trend report 2016"- 2017 - Europol.
2. Chemical analysis of post explosion samples obtained as a result of model field experiments - Talanta - 30/07/2013 - Rafal Borusiewicz n, Grzegorz Zadora, Janina Zieba-Palus - Institute of Forensic Research, Krakow, Poland.
3. Determinación del potencial de degradación anaeróbica del 2,4,6 - trinitrotolueno (TNT) y pentaeritritol (PETN) en suelos impactados con explosivos.- 2014- Luisa Alejandra García Galindo -Universidad Nacional de Colombia.
4. Detección of gunpowder stabilizers with ion mobility spectrometry - Forensic Science International 166 - 2006 - C.West. G. Baron, J.J. Minet.
5. Diphenylamine and derivatives as predictors of gun powder age by means of HPLC and statistical models. - Talanta - 2012- María López López, J. Carlos Bravo, Carmen García Ruíz, Mercedes Torne - Universidad de Alcalá.
6. Direct analysis in real time mass spectrometry of potential by-products from homemade nitrate ester explosive synthesis. - Talanta - 2015 - Edwar Sisco, Thomas P. Forbes. Nationan Institute of Standards and Technology.
7. Ion chromatography-mass spectrometry: a review of recent technologies and application in forensic and enviromental explosives analysis. - Analytica Chimica Acta - 2013 - Leon Barron, Elizabeth Gilchrist - Analytical & Environmental Sciences División, King´s College U.K.
8. Forensic analysis methodology for thermal and chemical characterization of homemade explosives - Thermochimia Acta - 2013 - Ashot Nazarian, Cary Presser - National Institute of Standards and Technology, U.S..
9. Forensic methodology for the thermochemical characterization of ANNM and ANFO homemade explosives.- Thermochimia Acta - 2015 - Ashot Nazarian, Cary Presser - National Institute of Standards and Technology, U.S.

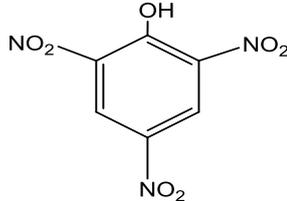
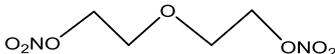
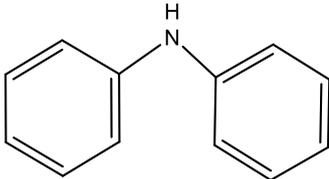
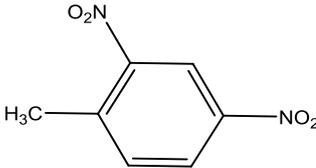
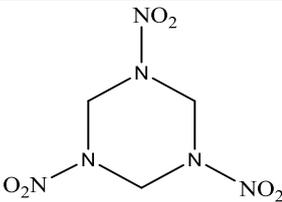
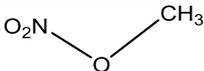
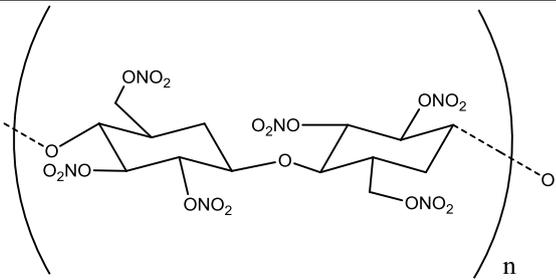
10. Study of consumer fireworks post-blast residues by ATR-FTIR. - Talanta - 2015 - Carlos Martín-Alberca, Félix Zapata, Héctor Carrascosa, Fernando E. Ortega-Ojeda, Carmen García-Ruiz. - Universidad de Alcalá.
11. The stability of TNT, RDX and PETN in simulated post-explosion soils: Implications of sample preparation for analysis. - Talanta 2016 - H.A.Yu, D.A. De Tata, S.W.Lewis, N. Nic Daeid - School of Science and Engineering, University of Dundee, UK.
12. Comparative analysis of smokeless gunpowders by Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. - Analytica Chimica Acta 717 - 2012 - María López-López, Jose Luis Ferrando, Carmen García-Ruiza. - Servicio de criminalística de G.C.
13. Determination of the nitrogen content of nitrocellulose from smokeless gunpowders and collodions by alkaline hydrolysis and ion chromatography - Analytica Chimica Acta 685 - 2012 - María López-López, Jose Luis Ferrando, Carmen García-Ruiza. - Servicio de criminalística de G.C.
14. Analysis of organic volatile residues in 9 mm spent cartridges - Forensic Science International 186 - 2009- Celine Weyermann, Vanessa Belaud, Fabiano Riva, Francesco Saverio Romolo.
15. Separation and identification of smokeless gunpowder additives by capillary electrochromatography - 2012 - Journal of Chromatography A - Chloé de Perre, Inge Corbin, Maximilien Blas, Bruce R. McCord - Florida International University.
16. Development of a smokeless powder reference material for propellant and explosives analysis - 2006 - Forensic Science International 163 - William A. MacCrehan *, Mary Bedner - National Institute of Standards and Technology, U.S.
17. New protocol for the isolation of nitrocellulose from gunpowders: Utility in their identification. - 2010- Talanta - María López-López, María Ángeles Fernández de la Ossa, Jorge Sáiz Galindo, Jose Luis Ferrando, Alfonso Vega, Mercedes -Torrea, Carmen García-Ruiz.- Universidad de Alcalá.
18. Determination of the nitrogen content of nitrocellulose from smokeless gunpowders and collodions by alkaline hydrolysis and ion chromatography. - 2011 -

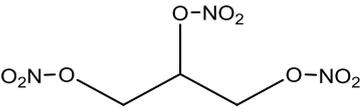
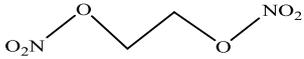
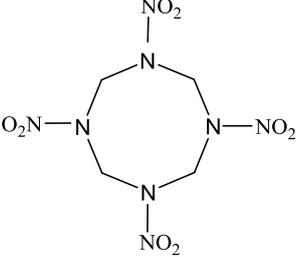
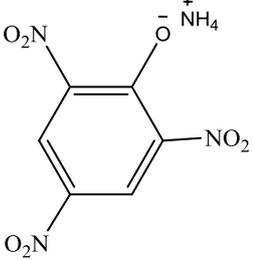
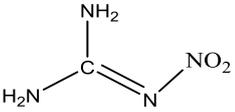
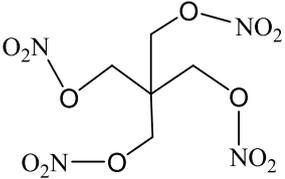
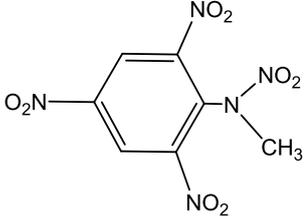
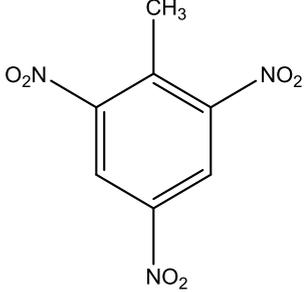
- Analytica chimica acta - María López-López, Jose María Ramiro Alegre, Carmen García-Ruiz, Mercedes Torre. .- Universidad de Alcalá.
19. Detección de explosivos mediante micropalanca de silicio funcionalizadas con materiales nanoporosos. - 2013 - Real Sociedad Española de Química - Ismael Pellejero, Mario Miana, M. Pilar Pina.
 20. Microchip flow-injection analysis of trace 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) using mercury-amalgam electrochemical detector. - 2006 - Talanta - Joseph Wang, Martin Pumera - Arizona State University
 21. Recent advances in nanomaterial-based sensors for detection of trace nitroaromatic explosives. -2015 - Sensors and Actuators B: Chemical - Farhad Akhgari, Hassan Fattahi, Yones Mosaei Oskoei - University of Technology Urmia, Irán.
 22. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. - 2010 - Sensors - Chengxiang Wang, Longwei Yin , Luyuan Zhang, Dong Xiang and Rui Gao - Shandong University.
 23. Reglamento U.E. nº 185/2010 aclaración, armonización y simplificación del uso de equipo de detección de trazas de explosivos.(modificado por nº 278/2014).
 24. Reglamento U.E. nº 98/2013 de 15 de enero de 2013 sobre la comercialización y utilización de precursores de explosivos. (modificado 30 de noviembre de 2016).
 25. STAR (Maryland University) - <http://www.start.umd.edu>
 26. Pólvoras y explosivos modernos . Introducción al estudio de Pólvoras y Explosivos. vol 1- Martinez Vivas y Feigespan.
 27. Estudio de los explosivos industriales. - Ediciones Interciencia -Emilio Llorente Gómez.
 28. Explosives detección - 2009- Elsevier
 29. Manual de empleo de explosivos. - 2010 - Ministerio de Industria y MAXAM
 30. Military explosives - Department of the Army, Military Explosives, DoA Technical Manual TM 9-1300-214, 1984.

31. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity. - 2003 - IOPSCIENCE.iop.org - N Barsan , U Weimar - University of Tubingen.
32. International union of pure and applied chemistry, "Analytical chemistry division commission on general aspects of analytical chemistry" chemical sensors definitions and classification.
33. Electrochemical sensing of explosives. - 2006 - Joseph Wang - Arizona State University.
34. Sensitive, real-time and anti-interfering detection of nitro-explosive vapors realized by ZnO/rGO core/shell micro-Schottky junction.- 2017 - Sensors and Actuators B: Chemical - Linjuan Guo, Zheng Yanga,b, Yushu Lia, Baiyi Zua, Xincun Doua - China University of Chinese Academy of Sciences.
35. Microchip devices for detecting terrorist weapons - 2004 - Analytica Chimica Acta - Joseph Wang - New Mexico State University.
36. Clasificación de sensores. - <http://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/principle/mos-type.html>.
37. Handbook of gas sensor materials. Vol 1. - Springer e-book- Ghenadii Korotcenkov.
38. Metal oxide nanomaterials for chemical sensors.- ge Global Research - Radislav A. Potyrailo, - Niskayuna, NY, USA.
39. The electronic Nose: Artificial olfaction technology.- 2014 - Springer ebook- Himanshu K. Patel.
40. Organic chemistry of explosives - Springer ebook.
41. Advancements in sensing technology: New developments and practical applications. - 2011 - Springer ebook. - Subhas C. Mukhopadhyay, Krishanthi P. Jayasundera, Anton Fuchs.
42. Data-sheet MQ-135

10. ANEXO I: MATERIALES EXPLOSIVOS.

Tabla 7: Compuestos químicos nitrogenados más comunes en la composición de explosivos de uso común en el ámbito industrial y militar. [26,28,30, 33 y 40]

COMPUESTO	FÓRMULA
Ácido pícrico	
Dietilenglicol dinitrato DEGDEN	
Difenilamina	
2 - 4 Dinitrotolueno DNT	
Hexógeno RDX, Ciclotrimetilentrinitramina	
Nitrato de amonio	$\left[\text{NH}_4^+ \right] \left[\text{NO}_3^- \right]$
Nitrato de metilo	
Nitrocelulosa NC	

Nitroglicerina NG	
Nitroglicol Etilenglicol dinitrato EGDN	
Nitrometano NM	$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$
Octógeno HMX	
Picrato de amonio	
Nitroguanidina	
Tetranitrato de pentaeritritol PETN	
2,4,6-trinitrofenil-N Nitramina Tetralita Tetril	
Trinitrotolueno TNT	

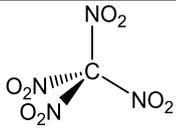
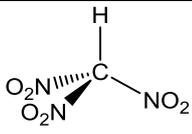
Tetranitrometano	
Trinitrometano	

Tabla8: Características de las pólvoras sin humo de simple base utilizadas en el apartado de este TFG "Ensayos de materiales explosivos":

PÓLVORAS SIMPLE BASE

	MUNICIÓN 7,62	MUNICIÓN 9 mm
		
CARACTERÍSTICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Cilíndrica. • Uso : militar. • Composición comercial: Pólvora de simple base. 	<ul style="list-style-type: none"> • Microesférica (< 1 mm). • Uso civil y militar. • Composición comercial: –Pólvora de simple base.
	PÓLVORA CAL. 12 PBS (denominación comercial)	PÓLVORA CAL.12 CSB (denominación comercial)
		

<p>CARACTERÍSTICAS</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Cuadrada. • Uso civil. • Composición comercial: –Pólvora de simple base. 	<ul style="list-style-type: none"> • Circular • Uso civil. • Composición comercial: –Pólvora de simple base. –Contiene menos residuos de fabricación.
	<p>PÓLVORA CAL 12 GB (denominación comercial)</p>	
		
<p>CARACTERÍSTICAS</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Pulverulenta. • Uso civil. • Composición comercial: Pólvora de simple base. 	

Tabla 9: Características de los explosivos de uso industrial y militar utilizadas en el apartado de este TFG "Ensayos de materiales explosivos":

EXPLOSIVOS INDUSTRIALES - MILITARES

	PENTRITA	DINAMITA	C-3
			
CARACTERÍSTICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Pulverulento. • Uso : militar y civil. • Composición comercial: – PENT. 	<ul style="list-style-type: none"> • Gelatinoso. • Uso civil. • Composición comercial: – NC – NG/Nitroglicol. 	<ul style="list-style-type: none"> • Plástico. • Uso militar. • Composición comercial: – RDX. – TNT. – PENT. – PLASTIFICANTE.

Tabla10: Propiedades físicas de algunos explosivos [28]

	Peso molecular	Temperatura de fusión (°C)	Presión de vapor (Pa/25°C)	Presión de vapor (ppb/25°C)
HMX	296	280		
RDX	222	204	6,30E-06	6,24E+04
Ácido pícrico	229	122		
PETN	316	141	1,90E-06	1,88E+04
Tetryl	287	129		
TNT	227	81	9,90E-04	9,80E+06
AN (NH ₄ NO ₃)	80	169	1,30E-03	1,29E+07
NG	227	13	6,20E-02	6,14E+08
DMNB	176	212	2,80E-01	2,77E+09
2,4-DNT	182	69	7,00E-01	6,93E+09
EGDN	152	-23	6,40E+00	6,34E+10
TATP	222	98	5,60E+00	5,54E+10
NM	61	-29	4,90E+03	4,85E+13

Compuestos aditivos auxiliares en la fabricación de explosivos:

Los aditivos son compuestos utilizados para mejorar alguna de las características de los materiales explosivos tales como estabilidad, manejabilidad, sensibilidad, llama, producción de humos .

- **Estabilizantes**
Sustancias añadidas para evitar la descomposición, generalmente alcalinos, ya que los materiales explosivos tienen tendencia a acidificarse.
Difenilnamina, Centralita, Vaselina, Naftaleno...
- **Gelatinizantes**
Su función es fluidificar la masa para trabajar con ella.
Éter- alcohol, Acetona, Nitroglicerina, Ftalatos de etilo, 2,4 DNT, Centralita...
- **Plastificantes**
Su efecto es contrario al anterior, endureciendo la masa.
Dibutil Ftalato, Acetato de etilo, Alcanfor...
- **Antillama:**
Evita el llamarazo en la boca de fuego del arma.
Sulfato Potásico (K_2SO_4).

11. ANEXO II: SENSORES

Tablas 11 a 14, mostrando características de diferentes sensores frente a gases: [35]

Tabla 11: Sensores recomendados para la detección de la molécula de NO₂.

Gas / analito	Sensor
NO _x	Ópticos Semiconductor MO _x Electrolito sólido

Tabla 12: Comparativa sensores de gas para aplicaciones portátiles.

Parámetro	Tecnología del sensor.			
	MO _x termoresistor	Polímero quimioresistor	CHEMFET	SPR
Sensibilidad	MEDIA	MEDIO	ALTO	ALTO
Selectividad	MEDIA	BAJO	MEDIO	ALTO
Robustez	MEDIA	MEDIO	ALTO	MEDIO
Consumo energía	ALTO	BAJO	MEDIO	MEDIO
Tamaño	BAJO	BAJO	MEDIO	MEDIO
Precio	BAJO	BAJO	MEDIO	ALTO

Tabla 13: Materiales utilizados en superficies sensibles de sensores MO_x

Electronic conductors	SnO ₂ , TiO ₂ , In ₂ O ₃ , etc.)
Mixed conductors	Ga ₂ O ₃ , WO ₃ , SrTiO ₃ , perovskites
Ionic conductors	ZrO ₂ , CeO ₂ , etc
Metal oxides with metallic-type conductivity	RuO ₂ , Co ₃ O ₄ , PbO _x , etc.

Tabla 14: Funciones desarrolladas por óxidos metálicos en los sensores químicos:

Function	Type of sensor	Examples
Sensing layer	Conductometric, SAW, QCM, optical, calorimetric	SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SrCeO_3 , SrTiO_3 ; SrTiFeO_3 ; etc.
Substrate	Conductometric SAW, QCM Thermoelectric	Al_2O_3 , SiO_2 , BeO ; LiNbO_3 ; $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ ZnO ; $\text{La}_3\text{Ga}_3\text{SiO}_{14}$ Al_2O_3 ; MgO
Electrode	Electrochemical	In_2O_3 , ZnO , NiO/Ni ; PdO/Pd ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Pt}$; $\text{MgAl}_2\text{O}_3\text{/Pt}$; $\text{Au/Ga}_2\text{O}_3$
Membrane, filter	Electrochemical, gas sensors	Al_2O_3 , SiO_2 , zeolites
Fiber	Fiber optic	SiO_2 , $\text{GeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$
Promoter	Conductometric, SAW, QCM, optical, calorimetric	PdO ; RhO ; Ag_2O ; CuO ; Fe_2O_3 ; P_2O_5 ; Co_3O_4 ; NiO ; MnO
Structure modifier (stabilizer)	Conductometric, calorimetric	Al_2O_3 ; SiO_2 ; CaO ; MgO ; BaO ; Y_2O_3 ; La_2O_3 ; Ta_2O_5 ; CeO_2

QCM quartz crystal microbalance, *SAW* surface acoustic wave

SENSOR MQ-135 (data-sheet)

El sensor MQ- 135 es un sensor químico para gases de tecnología MO_x y superficie sensible. Dicha superficie sensible consiste en un tubo de cerámico de Al_2O_3 calentado por una resistencia de Ni-Cr y un electrodo de oro recubierto por un semiconductor de SnO_2 dopado un catalizador no especificado por el fabricante (p.ej. Pt, Cu, CuO ,...).

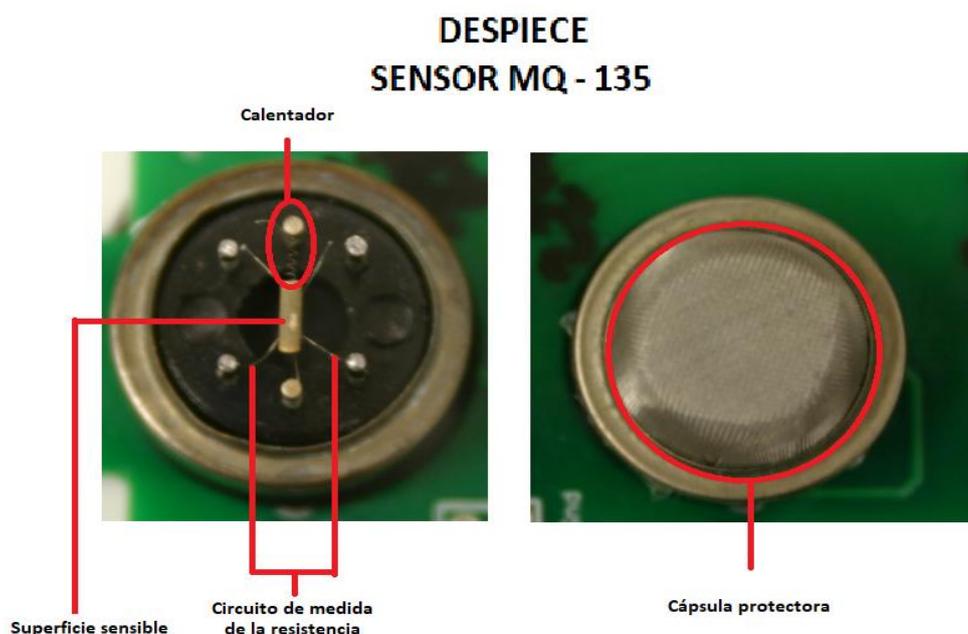


Figura 39: Componentes activos en la señal del sensor MQ- 135

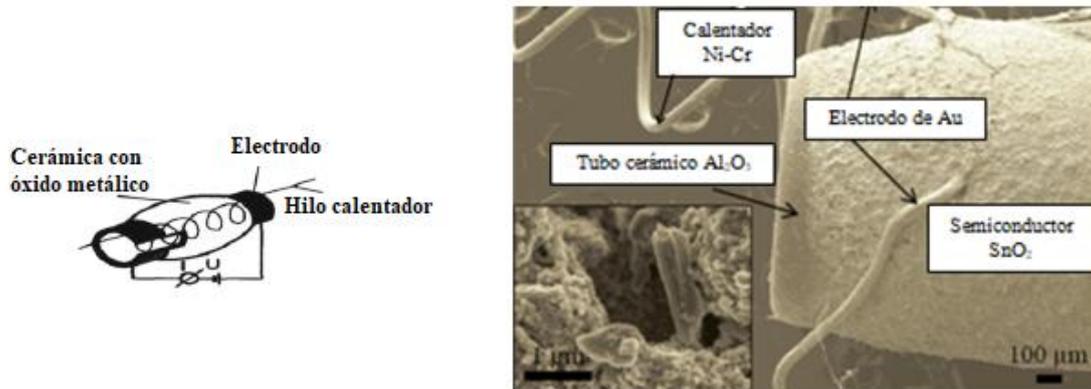
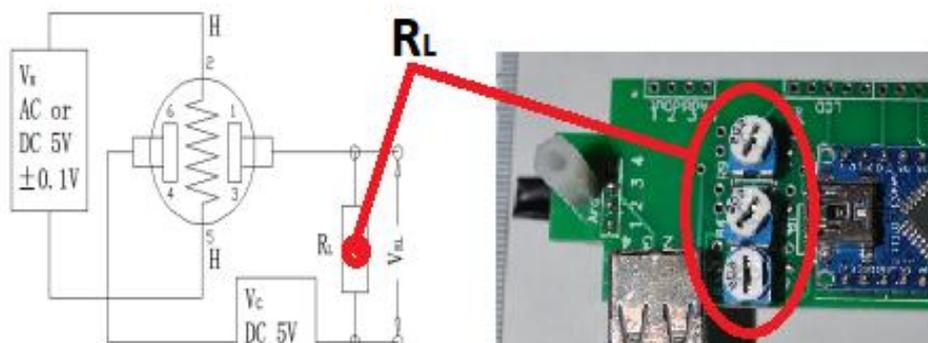


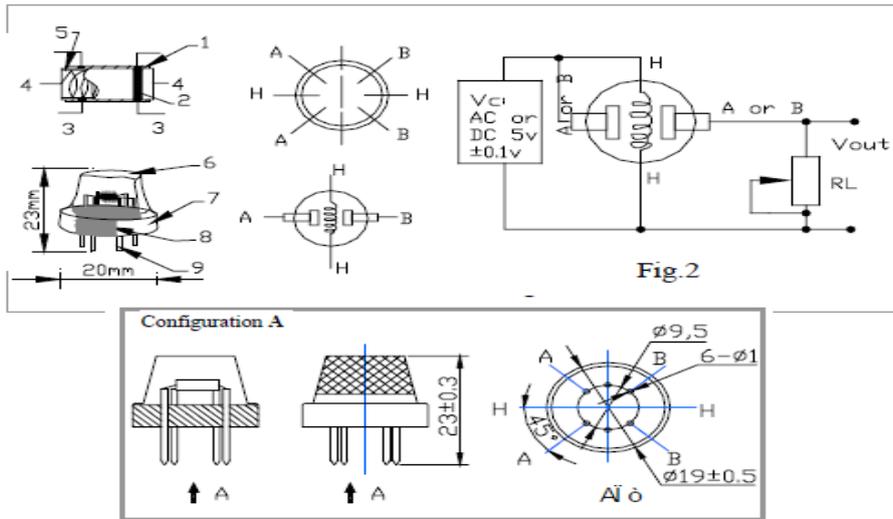
Figura 40: Esquema y micrografía por SEM de la parte funcional del sensor [37]

Figura 41: Esquema y detalle de mecanismo modificador de la sensibilidad del equipo de detección.



Componentes y esquema básico del sensor MQ-135 (data sheet).

	PARTES	MATERIALES
1	Superficie sensible a gases	SnO ₂
2	Electrodo	Au
3	Conexión del electrodo	Pt
4	Hilo calefactor	Ni - Cr
5	Tubo cerámico.	Al ₂ O ₃
6	Cobertura anti explosión	Acero inoxidable
7	Anillo de cierre	Cu - Ni
8	Base de resina	Bakelita
9	Conectores pin	Cu - Ni



Gases para los que el sensorMQ-135 muestra capacidad de detección (datasheet).

GASES	RANGO DE CONCENTRACIONES
NH ₃	10 - 300 ppm
NOx	
CO ₂	
ALCOHOL	10 - 300 ppm
BENCENO	10 - 100 ppm

12. ANEXO III: MATERIALES ESPECÍFICOS

12.1. Equipo de detección Belerofonte II

El equipo "Belerofonte II" es un equipo de detección que se encuentra dentro de los sistemas de detección "e-nose" o narices electrónicas. Estos son "Dispositivos compuestos por un conjunto de sensores químicos electrónicos con especificidad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, capaz del reconocimiento de patrones en olores." [39].

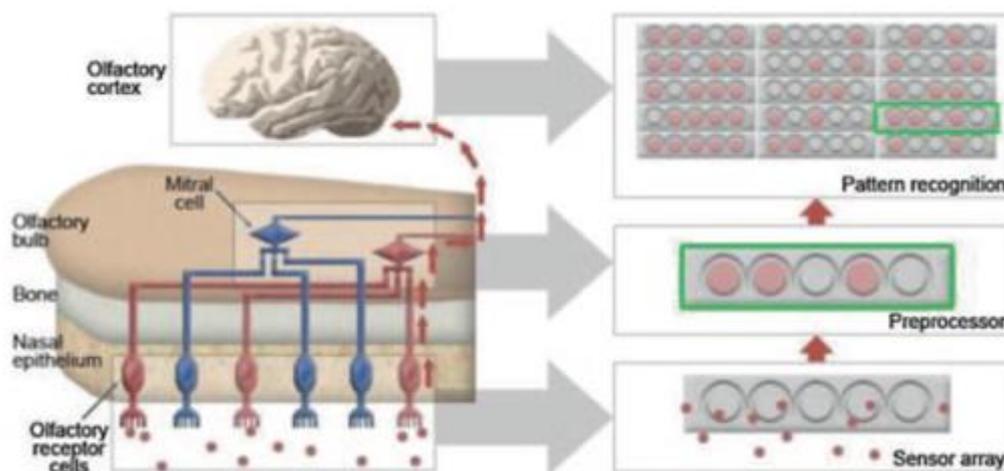


Figura 42: Comparativa sistema olfativo biológico / sistema e-nose [39]

La construcción del equipo Belerofonte I y su evolución Belerofonte II ha sido aportado por el tutor D. Raúl López Sánchez, siendo construido mediante tecnología ARDUINO.

El equipo de " Belerofonte II" está constituido:

1. Sistema de detección de señales: Modulo de sensores:
Se compone de tres detectores, cada uno de ellos consiste en un tubo de cerámico de Al_2O_3 calentado por una resistencia de Ni-Cr, un electrodo de oro recubierto por un semiconductor de SnO_2 dopado, cada uno de ellos con diferentes catalizadores (p.ej. Pt, Cu, CuO ,...).
2. Sistema de tratamiento de señales y transductor de información.
3. Sistema de alimentación de energía.

El equipo Belerofonte II



Figura 43: Conjunto del equipo de detección Belerofonte II y sus componentes



Figura 44: Sistema de detección de señales: Modulo de sensores.

Sistema de tratamiento de señales y transductor de información:

Requerimientos:

- Capacidad de reconocimiento de los sensores seleccionados y los datos que proporcionen.
- Mostrará la información en tiempo real: El sistema proporcionará medidas de potencial eléctrico (m volts) en un *display*.
- Almacenamiento de datos para el posterior tratamiento y análisis: almacenará los datos en una tarjeta SD para posteriormente trasladarlos a un equipo informático para su procesado.

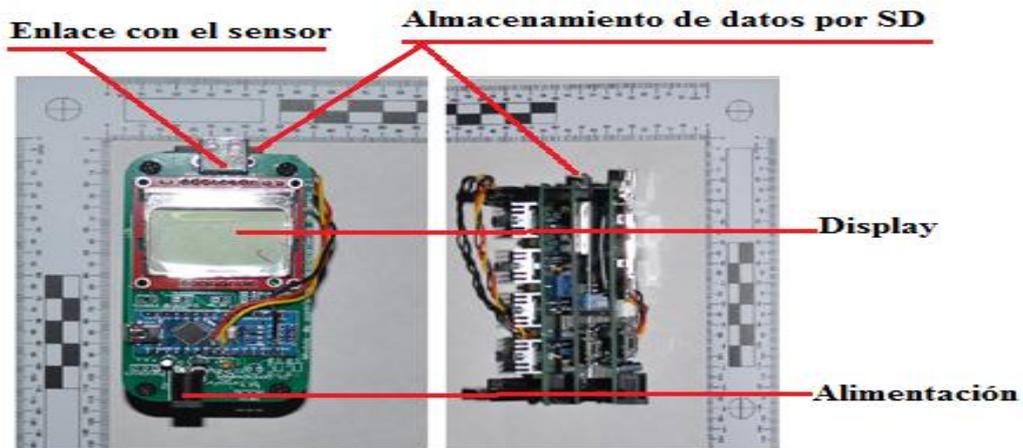


Figura 54: Detalle de componentes del transductor

Sistema de alimentación de energía:

Requerimientos:

- Aporte de tensiones requeridas por los diferentes componentes electrónicos.
- Aporte de energía, para el normal funcionamiento, por periodos temporales superiores a 3 horas.
- Sistemas de detección y tratamiento de datos: Alimentación de 5 volts DC
- Alimentación de 12 volts: Sistema de almacenamiento de datos.

SISTEMA DE ALIMENTACIÓN PORTATIL

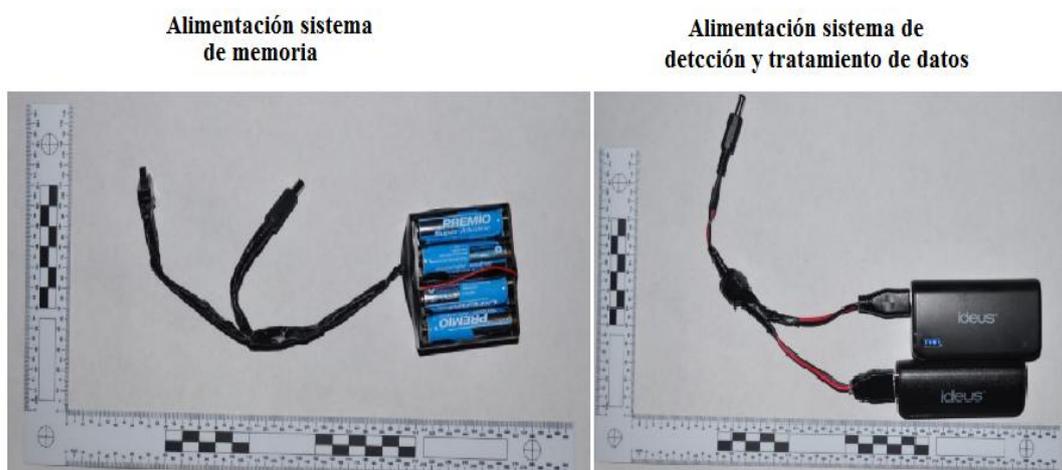


Figura 46: Sistemas de alimentación del equipo para convertirlo en equipo portátil.

Para las pruebas de campo, realizadas en instalaciones del Ministerio de defensa Policía Nacional, además de las implementaciones ya indicadas para la aportación energética fue preciso proteger el equipo de forma física para garantizar su integridad y siempre garantizando los criterios de operatividad determinados para el equipo "Belerofonte II".

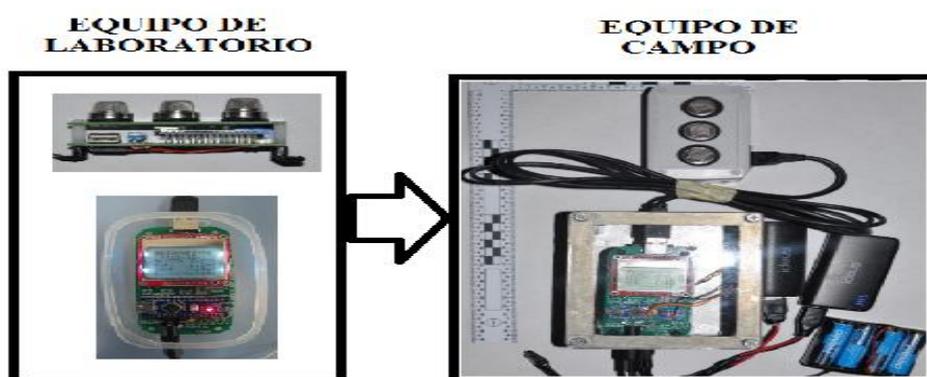


Figura 47: Implementaciones del equipo para el blindaje del durante los trabajos de campo.

12.2. Volumen de control:

Para realizar los ensayos necesarios para el desarrollo del TFG se han construido lo que se han denominado "Volumen de control". Estos equipos se construyen con el fin de mantener en todo momento controlada la atmosfera en la que se desarrollan las pruebas con gases.

Requerimientos:

1. Seguridad: El material deberá ser estable frente a los diferentes compuestos con los que se trabajará. Permitirá la visión en todo momento de las experiencias que se realicen en su interior para su control. Ofrecerá cierta resistencia en el caso de producirse un incidente actuando como sistema de contención.
2. Construido con materiales que no interfieran en las medidas proporcionadas por el equipo ni con los gases a analizar.
3. Volumen conocido y constante.
4. Facilitar la ejecución de las diferentes actividades que se desarrollen.
5. Estanco a gases durante la realización de las pruebas.

12.2.1. Volumen de control 1:

Construido para la realización de ensayos en el laboratorio.

Características : "Volumen de control 1"

- Material: Metacrilato de metilo
- Forma: Cubo de 500 mm cara interna.
- Situación de sensores en cara superior
- Ventilación interna forzada para conseguir una distribución homogénea de gases mediante la instalación de 2 ventiladores de 12 volts.
- Medida de la temperatura.
- Volumen: 0.125 m^3 .

Para la fabricación se adquirió una lámina de metacrilato de metilo de 5 mm de grosor y se realizó el corte de la misma mediante maquina de corte de precisión por chorro de agua y control numérico. De esta forma se pretendió minimizar las incertidumbres producidas por esta fuente en la determinación de resultados de concentraciones.

Volumen de control 1: $125 \pm 0.18\text{E}^{-3}$ litros.

Se comprobó el comportamiento de equipo " Belerofonte II" en el volumen de control 1 y se observó que las señales de respuesta de los sensores concordaban con el comportamiento en aire limpio según el data-sheet.

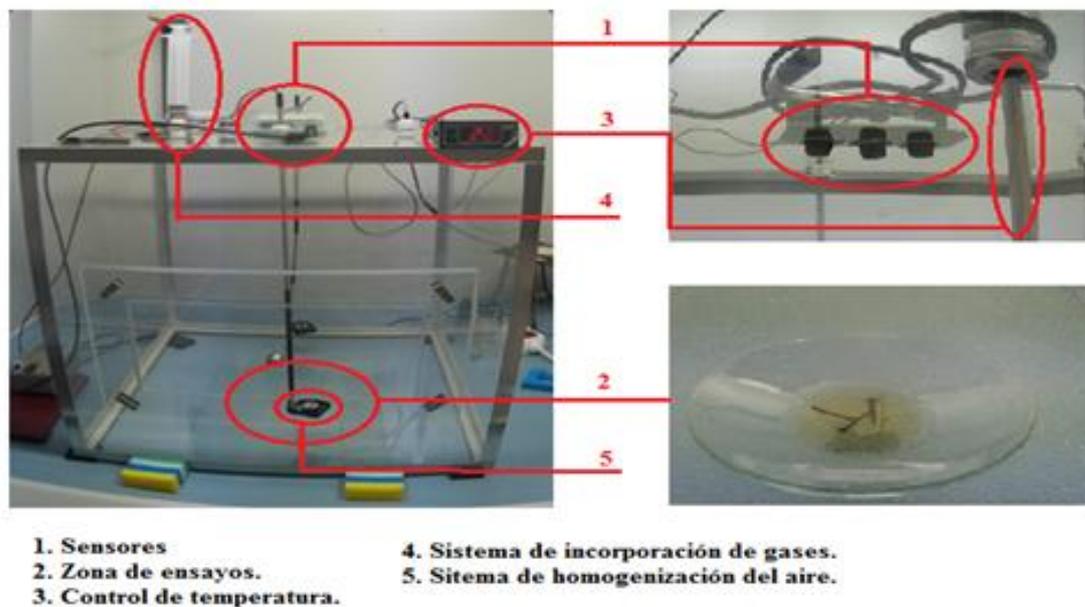


Figura 48: Volumen de control 1 con la distribución de componentes .

Para reducir las interferencias en las medidas de las diferentes concentraciones del NO₂, se implemento el montaje con un equipo de filtrado de gases que permitiera minimizar en lo posible las interferencias de otros gases.

Para ellos se acoplo un equipo de bombeo de aire filtrado por cartuchos reglamentarios de las FFCCS.

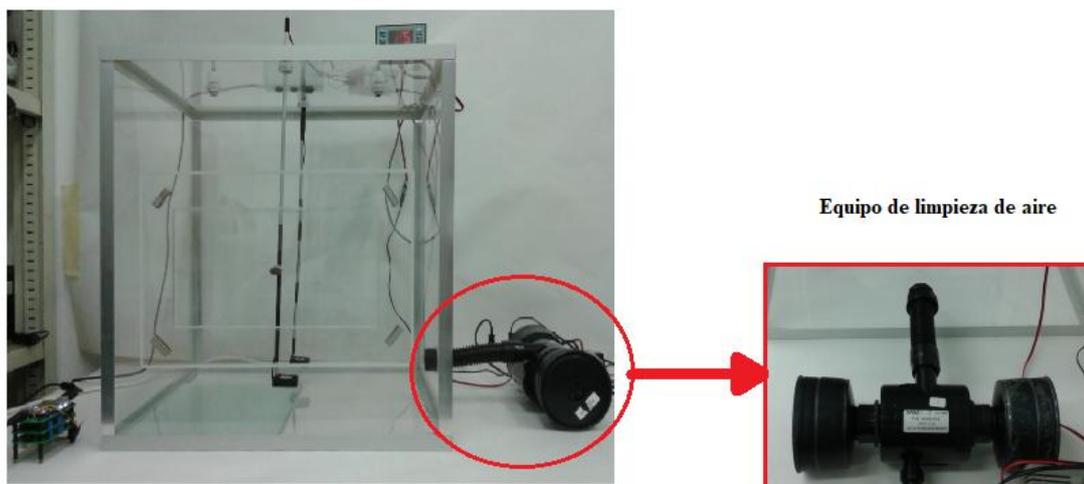


Figura 49: Volumen de control 1 con el equipo de limpieza del aire interior.

12.2.2. Volumen- de control 2:

Construido para la realización de ensayos de caracterización de explosivos.

Se impuso como premisa, además de las generales para los volúmenes de control, que fuera de tamaño reducido:

- Que facilitara su transporte y manejo , ya que los ensayos de caracterización se realizaron en instalaciones de Especialidad de Explosivo y NRBQ de la Policía Nacional y del Ministerio de Defensa.
- Que permitiera obtener la concentración de volátiles suficiente para interactuar con el sensor. En previsión de obtener bajas emisiones de moléculas gaseosas de los materiales explosivos a analizar (ANEXO II).

Características : "Volumen de control 2"

- Material: Plástico alimentario (Polipropileno).
- Forma: Trapezoidal.

- Situación de sensores en la parte superior.
- Volumen: 1.1 litros.

Para la fabricación del volumen de control 2, se adquirió un recipiente plástico de calidad alimentaria, para garantizar la mínima transferencia de contaminantes gaseosos en las experiencias, y se le hicieron las modificaciones físicas necesarias para instalar en el mismo los sensores manteniendo las premisas indicadas en este apartado.

En este caso no se impuso que el volumen presentara alta precisión ya que las pruebas a realizar no son de naturaleza cuantitativa sino de caracterización y no se consideró necesario. Volumen de control 2: 1.1 litros.

Se comprobó el comportamiento de equipo " Belerofonte II" en el volumen de control 2, observando que las señales de respuesta de los sensores concuerdan con su comportamiento en aire limpio según el data-sheet.

VOLUMEN DE CONTROL 2

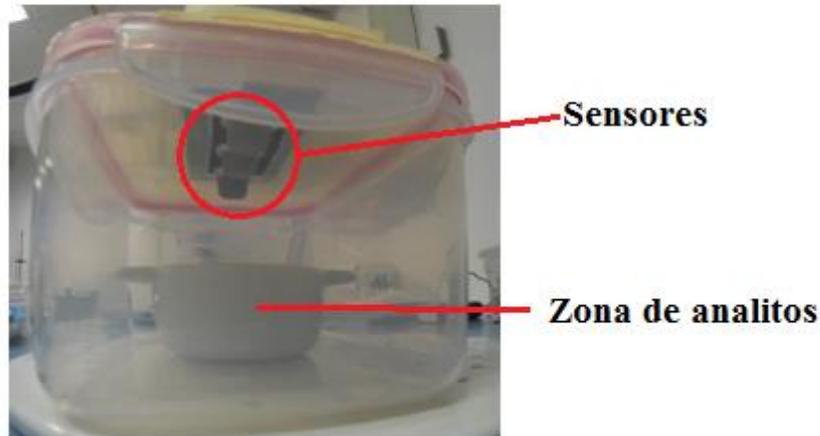


Figura 50: Volumen de control 2 y localización de componentes del ensayo.

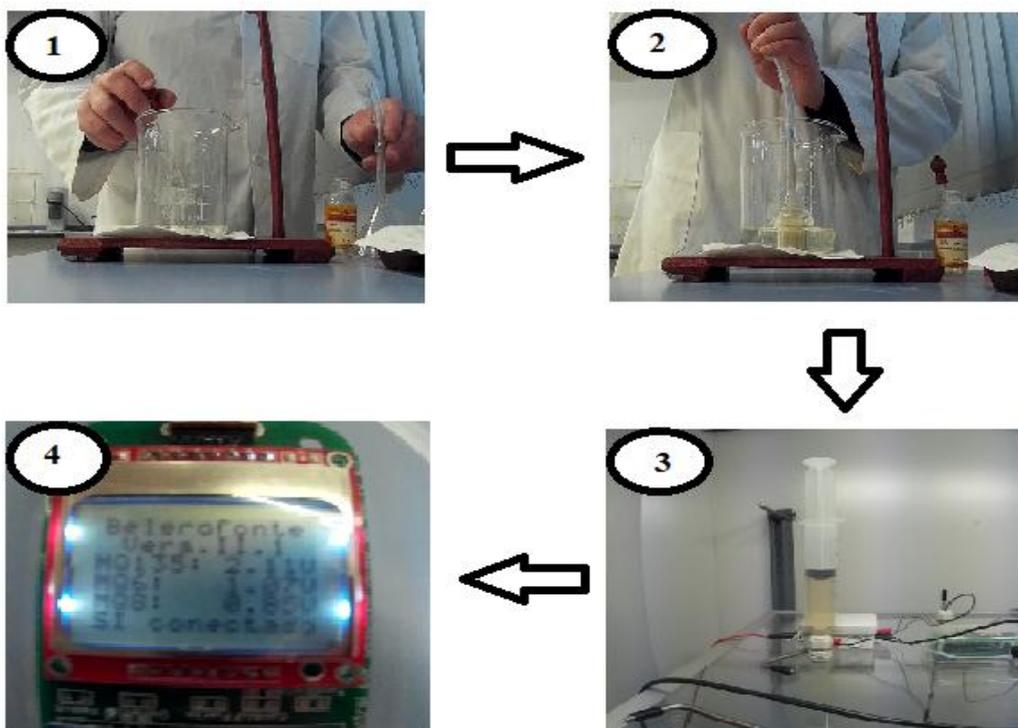
13. ANEXO IV: Reportaje fotográfico del procedimiento operativo experimental :

13.1. Ensayos de laboratorio:

i) Comportamiento del equipo Belerofonte II frente a gases.

En las siguientes fotografías se recogen los pasos seguidos para la realización de ensayos del equipo frente a gases recogidos en este TFG.

Principales pasos del procedimiento operativo para la evaluación del comportamiento y calibración del equipo frente a gases producidos fuera del volumen de control :



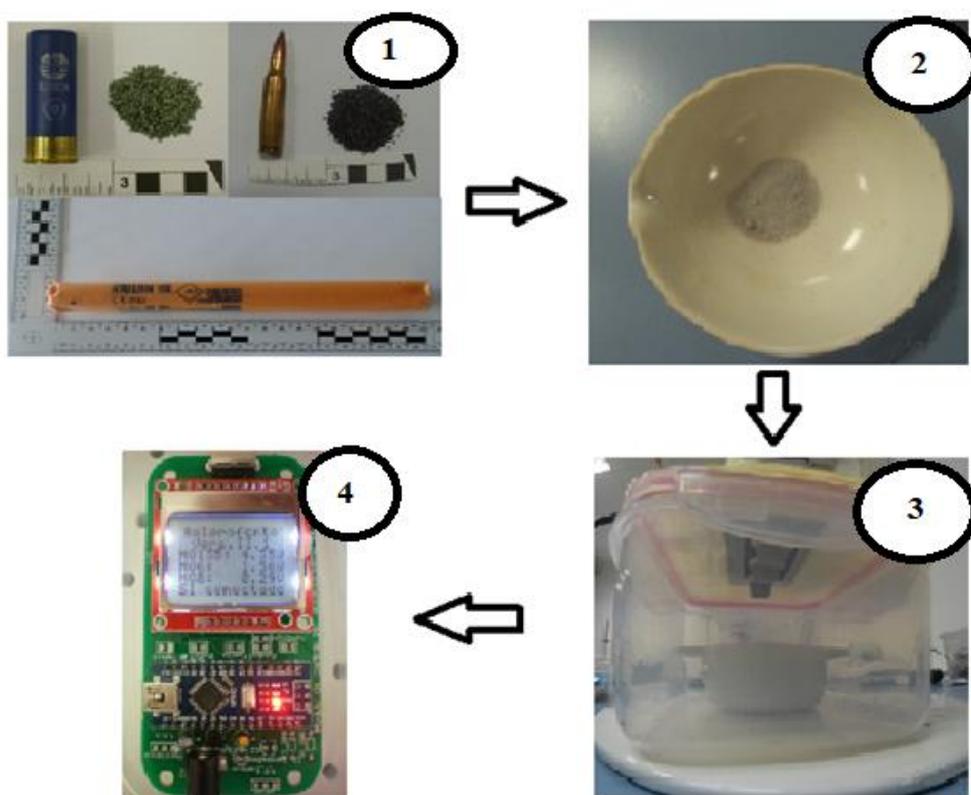
- 1) **Generación de gas NO₂.**
- 2) **Recogida del gas generado mediante desplazamiento con disolución acuosa de ácido sulfúrico.**
- 3) **Inyección del gas generado en el volumen de control 1**
- 4) **Toma y evaluación de datos**

Para la evaluación de compuestos orgánicos referidos en este TFG (etanol, acetona, éter) , no se siguió el procedimiento arriba referido sino que se produjeron los vapores de los mismos en el interior del volumen de control .

ii) Comportamiento del equipo Belerofonte II frente a materiales de naturaleza explosiva:.

En las siguientes fotografías se recogen los pasos seguidos para la realización de ensayos del equipo frente a los materiales explosivos recogidos en este TFG.

Principales pasos del procedimiento operativo:



- 1) Obtención de materiales energéticos explosivos.**
- 2) Pesada de un gramo de material.**
- 3) Material explosivo a analizar en el volumen de control 2.**
- 4) Toma y análisis de datos**

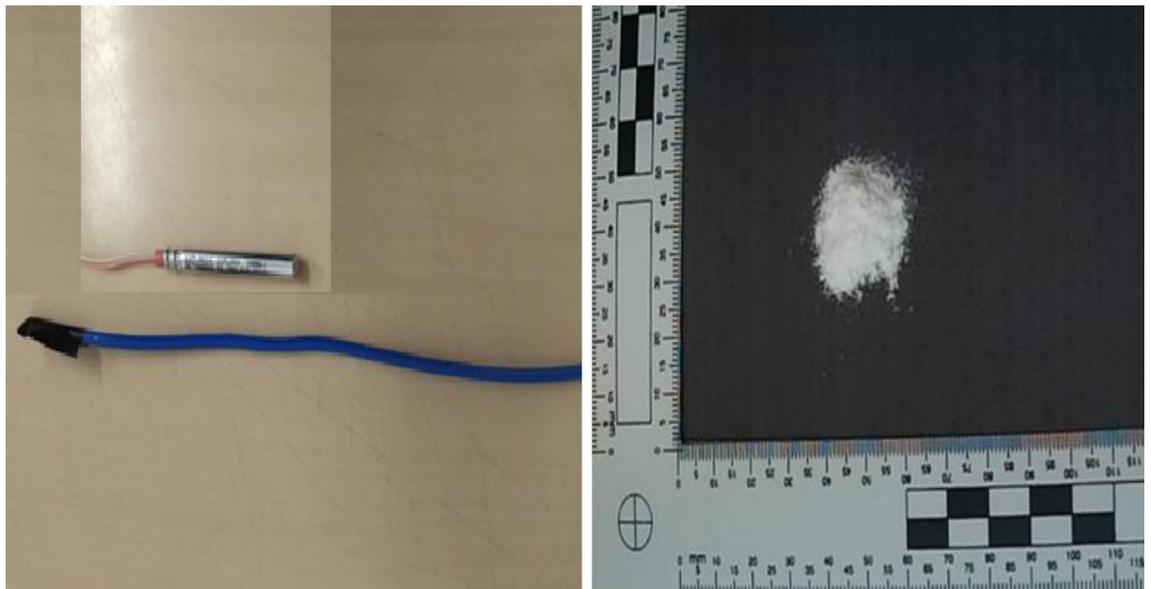
13.2. Ensayos de campo:

i) Ensayos post-exposición con material explosivo:

- Pólvora PSB (7 gramos) utilizada en el ensayo 1 de campo con materiales explosivo:



- Cordón detonante y detonador utilizados para los ensayos de campo 2, 3 y 4 relativos a ensayos con pentrita como material explosivo, ya que ambos están compuestos en su carga explosiva por dicho explosivo.



- Situación del equipo Belerofonte II respecto de las cargas explosivas analizadas durante la realización de ensayos de campo post explosión con materiales explosivos:



ii) Ensayos post-exposición de munición:

- Munición 9 mm-parabellum utilizada y carga propulsora que contiene.



- En la siguiente figura se muestra las ubicaciones de los sensores del equipo durante la realización de los diferentes ensayos de análisis de los gases de disparo de munición 9 mm parabellum.

