



Universidad de Valladolid



PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA

TESIS DOCTORAL:

NARICES ELECTRÓNICAS EN DEFENSA: ENVEJECIMIENTO DE PÓLVORAS E IDENTIFICACIÓN DE EXPLOSIVOS EN AIRE

Presentada por Raúl López Sánchez
para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Valladolid

Dirigida por:

Dr. Luis M. Debán Miguel

Dr. Rafael Pardo Almudí

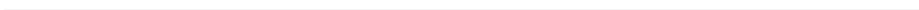


True mastery of any skill takes a lifetime

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco



Esta página se encuentra intencionadamente en blanco



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores tanto los conocimientos recibidos como el apoyo personal durante todo el proceso de esta tesis doctoral. Además, me gustaría transmitir un cálido agradecimiento a todos los maestros que dejé en la Facultad de Ciencias, en particular a la Cat. Marisol Vega y el Cat. Alberto Lesarri. No quiero terminar este apartado sin reconocer a mis compañeros, y amigos, en esta travesía de las narices: David Baza y Roberto Díez.

Es justo reconocer al INTA, y en particular al Campus de “La Marañososa”, las facilidades en el acceso a muestras e instalaciones. En los últimos años, la investigación ha sido financiada a través del proyecto INTA “*enasus*” (S.IGD21001) gracias al apoyo del Tcol. Jesús Sánchez y de Marisa Díaz. Sin embargo, es difícil entender la tesis, tanto en la problemática que pretende resolver como en las soluciones propuestas, sin remontarse a un proceso continuo de casi dos décadas en La Marañososa. Primero, el Tcol. Alfredo Fernández despertó mi curiosidad por la medida de gases con un sensor de óxido de indio y una frase motivadora. Posteriormente, la sabiduría del Tcol. Ignacio Iglesias en Materiales Energéticos motivó la búsqueda de soluciones a los problemas planteados en la presente tesis. A estos dos grandes maestros les entrego ahora una tesis doctoral como exiguo pago a su generosidad. En los últimos años, parte de mi formación se la debo al grupo de investigación DIMME de la URJC así que, con especial cariño, agradezco el apoyo científico al Cat. Jesús Rodríguez y a la Cat. Alicia Salazar con una contribución esencial a la caracterización de los sensores por Microscopía Electrónica de Barrido.

Finalmente, la zona de mayor relevancia en los agradecimientos se la reservo a mi familia. Primero, a mis padres que, con cariño, se han estado resignando a la pérdida de numerosos momentos por mis largas jornadas de laboratorio y, por supuesto, a Miriam Pequeño por haberse convertido en mi apoyo personal y haberme permitido compartir los momentos más especiales de los últimos años con la que, sin duda, es el gran amor de mi vida.

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco

ÍNDICE

Índice	III
Resumen	V
Abstract	VII
Acrónimos y Símbolos.....	IX
Motivación	XIII
Capítulo 1. Introducción	1
Los materiales energéticos en Defensa.....	3
Propulsantes.....	3
Explosivos	25
El sistema olfativo animal.....	32
Quimiorrecepción olfativa	34
Aproximaciones tecnológicas a la biomimesis en la detección olfativa de explosivos.....	36
Narices electrónicas	39
Sensores de óxidos metálicos.....	41
Mecanismos y modelos de respuesta en MOx	48
Modelo de respuesta de A. Ford	60
Modelo RC.....	62
Capítulo 2. Objetivos	65
Capítulo 3. Equipos y Materiales.....	69
Muestras y reactivos	71
Pólvoras nitrocelulósicas	71
Explosivos caseros.....	75
Equipamiento de apoyo y caracterización	76

SEM-EDX	76
Sistema de generación de vapores.....	77
Sensores y narices electrónicas.....	78
Sensores MOx.....	78
Narices electrónicas	79
Capítulo 4. Experimentación	89
Generación de vapores	91
Generación de atmósfera primaria.....	91
Dilución de muestra y medida de caudales	93
Atmósferas generadas	97
Procesado y modelización de respuestas.....	101
Pólvoras nitrocelulósicas	101
Explosivos	109
Capítulo 5. Resultados y discusión	139
Sensores MOx.....	141
Pólvoras: estabilidad	142
Explosivos: identificación de TATP	146
Modelos de respuesta: obtención de <i>parámetros</i>	147
Capítulo 6. Conclusiones	155
Estabilidad en pólvoras nitrocelulósicas	157
Identificación del TATP por sus vapores.....	158
Capítulo 7. Trabajos futuros	161
Desarrollo de <i>enoses</i>	163
Mejora en el análisis de la señal de MOx	164
Bibliografía.....	167
Contribuciones científicas	183
Lista de figuras	187
Lista de tablas	191
Material suplementario	193

RESUMEN

En la presente tesis doctoral se aborda la identificación y cuantificación de vapores químicos mediante el uso de narices electrónicas (*enoses*), enfrentando dos desafíos analíticos en el sector de la Seguridad y Defensa. Primero, el aseguramiento de la estabilidad en pólvoras nitrocelulósicas y, en segundo lugar, la identificación de explosivos caseros. Las narices electrónicas son plataformas analíticas que, mediante el uso de matrices de sensores y métodos quimiométricos ofrecen alta sensibilidad y notable selectividad. En esta investigación se emplean sensores quimioresistivos de óxidos metálicos (MOx), desarrollando dos *enoses* denominadas "Azotic" y "Belerofonte".

En primer lugar, el sistema "Azotic" se ha desarrollado para apoyar en el análisis de la estabilidad de pólvoras nitrocelulósicas mediante una actualización tecnológica a un método tradicional (i.e., ensayos clásicos). Por otra parte, "Belerofonte" ha sido diseñado como un sistema portátil, capaz de identificar rápidamente algunos explosivos caseros sin necesidad de contacto directo.

El presente manuscrito comienza con un estudio crítico de los modelos de respuesta actuales para sensores MOx y *enoses*, facilitando el desarrollo de modelos de respuesta propios para cada aplicación. Con estos modelos se ha podido obtener una serie de parámetros (*features*) para realizar una validación del sistema completo. Tras el análisis crítico de las ventajas, y limitaciones, de cada uno de los sistemas, en la parte final del documento se presentan evidencias de la mejora en el estado actual del arte: en el análisis de las pólvoras, "Azotic" ofrece una alternativa viable para reemplazar a los detectores colorimétricos actuales (i.e., papel indicador) en ciertas pruebas de vigilancia sobre pólvoras nitrocelulósicas. Por otra parte, frente a los explosivos caseros, la *enose* "Belerofonte" ofrece capacidad para identificar de manera portátil y rápida al triperóxido de triacetona (TATP) sin contacto directo.

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

ABSTRACT

This dissertation addresses the identification and quantification of chemical vapours using electronic noses (enoses), tackling two significant analytical challenges in the fields of Security and Defence: the stability studies of nitrocellulose-based propellants and the identification of homemade explosives. Enoses are platforms that, using sensor arrays and chemometric methods, can offer high sensitivity and considerable selectivity. This research employs chemoresistive metal oxide (MOx) sensors, developing two enose systems named "Azotic" and "Belerofonte."

The "Azotic" system focuses on analysing the stability of nitrocellulose-based propellants, providing a technological upgrade to traditional methods (such as classical tests). In contrast, "Belerofonte" has been designed as a portable enose system capable of rapidly identifying certain homemade explosives without direct contact with the solid.

The research begins with a critical study of the current response models for MOx sensors and enoses, highlighting the need to develop customized response models for each specific problem. The subsequent mathematical analysis of the response, tailored to each model, has enabled both the validation of the tests and a critical assessment of the advantages and limitations of the proposed systems.

At the conclusion of this manuscript, evidence is presented regarding the contributions of both enoses to the current state of the art in their respective domains. Firstly, "Azotic" is proposed as a viable alternative for replacing current detectors (such as indicator paper) in certain surveillance tests of nitrocellulose-based propellants. Secondly, the "Belerofonte" enose has demonstrated its capability to rapidly and portably identify Triacetone Triperoxide (TATP).

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

∅	Diámetro
“	<i>Pulgadas</i>
	<i>Tal que</i>
ADC	<i>Analog-to-digital converter</i>
Aka	Akardita
Al	Aluminio
AN	<i>Ammonium nitrate</i>
ANFO	<i>Ammonium nitrate fuel-oil</i>
AOP	<i>Allied ordnance publication</i>
ASTM	<i>American society for testing materials</i>
CBRNe	<i>Chemical, biological, radiological, nuclear and explosives</i>
CMDB	<i>Composite modified double base</i>
c.n.	Condiciones normales
Conc.	Concentración
DADP	<i>Diacetone diperoxide</i>
DC	<i>Direct current</i>
DB	<i>Double base</i>
DNT	Dinitrotolueno
DoN	<i>Degree of nitration</i>
DoS	<i>Degree of substitution</i>
DPA	<i>Diphenylamine</i>
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
DTA	<i>Differential thermal analysis</i>
e^-	Electrón
EDD	<i>Explosive detection dogs</i>
EMG	<i>Exponential modified gaussians</i>

enose	<i>Electronic nose</i>
E-R	<i>Eley-Rideal (mechanism)</i>
ETSI	Escuela técnica superior de ingeniería
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GC	<i>Gas chromatography</i>
GPS	<i>Global positioning system</i>
HME	<i>Home-made explosives</i>
HMTD	<i>Hexamethylene triperoxide diamine</i>
HMX	<i>High melting explosive</i>
HPLC-MS	<i>High-performance liquid chromatography-mass spectrometry</i>
I2C	<i>Inter-Integrated Circuit</i>
IED	<i>Improvised explosive device</i>
INTA	Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial
K9	<i>Canines</i>
l.c.	Límite de cuantificación
LDA	<i>Linear discriminant analysis</i>
LFE	<i>Laminar flow element</i>
L-H	<i>Langmuir-Hinshelwood (mechanism)</i>
LIPO	<i>Lithium polymer</i>
LOVA	<i>Low vulnerable ammunition</i>
LQCA	Laboratorio Químico Central de Armamento
MD	<i>Mahalanobis distance</i>
ME	Materiales energéticos
MEKP	<i>Methyl ethyl ketone peroxide</i>
MEMS	<i>Micro-electron mechanical systems</i>
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>
MFC	<i>Mass flow controller</i>
MOS	<i>Metal oxide semiconductor</i>
MOx	<i>Metal oxide</i>
NA	Nitrato amónico
NBQ	Nuclear, biológico y químico
NC	Nitrocelulosa
NG	Nitroglicerina
NGu	Nitroguanidina
NNIHes	<i>Non-ideal high explosives</i>
NM/NME	Norma militar/norma militar española
OLED	<i>Organic light-emitting diode</i>

PARC	<i>Methods of pattern recognition</i>
PCA	<i>Principal component analysis</i>
PCB	<i>Printed circuit board</i>
PMA	<i>Anti-personnel blast mine.</i>
Ppm	Partes por millón
PWM	<i>Pulse width modulation</i>
RDX	<i>Royal demolition explosive/research department explosive</i>
SB	<i>Single base</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SG	Silica gel
SLPM	<i>Standard liters per minute</i>
STANAG	<i>Standardization agreement</i>
t	Tiempo
T ^a	Temperatura
TATP	<i>Triacetone triperoxide</i>
Tcol.	Teniente coronel
TG/TGA	<i>Thermogravimetry/thermogravimetric analysis</i>
TNT	Trinitrotolueno
TRL	<i>Technology Readiness Level</i>
UPM	Universidad Politécnica de Madrid
URJC	Universidad Rey Juan Carlos
UVa	Universidad de Valladolid
VOC	<i>Volatile organic compounds</i>

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

MOTIVACIÓN

Las narices electrónicas, o *enoses*, son instrumentos analíticos diseñados biomiméticamente para identificar gases imitando el sentido del olfato. Generalmente, su fabricación es artesanal, de un coste contenido y con elevada portabilidad por comparación con los equipos convencionales. Actualmente, esta tecnología continúa bajo investigación en diversos campos. En la presente tesis se propone la aplicación de *enoses* en el campo de la Defensa y Seguridad, en particular, sobre dos materiales energéticos: propulsantes nitrocelulósicos y explosivos caseros.

En lo que respecta a los propulsantes, su almacenamiento masivo se considera estratégico y, con las pólvoras nitrocelulósicas sigue existiendo riesgo de autoiniciación. Actualmente, el dictamen sobre el nivel de estabilidad de una pólvora, por limitaciones tecnológicas, se realiza en base a los resultados de cromatografía, aunque existen alternativas entre las que destacan una serie de métodos y técnicas que se suelen agrupar bajo la denominación de *ensayos clásicos*. Estas metodologías presentan capacidad para determinar de manera directa el estado de la pólvora, pero sin cambios tecnológicos relevantes desde hace más de un siglo, por lo que se consideran metodologías lentas, complicadas de interpretar y con una alta dependencia de algunos suministros limitantes (i.e., papel indicador).

En cuanto a los explosivos, actualmente la mayor preocupación reside en su detección en diferentes escenarios. La detección de explosivos improvisados suele realizarse con detectores analíticos CBRNe (*Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives*). Cuando se producen despliegues CBRNe, suelen ser debidos a catástrofes naturales, accidentes industriales o ataques terroristas. En estas situaciones, de elevado coste social y económico, se asume una limitada sensibilidad y la necesidad de aplicar protocolos de descontaminación por el elevado coste de estos equipos. Innovar en el campo CBRNe tiene un impacto directo en el nivel de seguridad de la sociedad civil en tiempos de crisis.

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

Los materiales energéticos en Defensa

El término *material energético*, ME, se aplica a muchas sustancias sólidas o líquidas [1], pero en el campo de la Defensa y Seguridad, suele ser utilizado para compuestos químicos puros, o para mezclas de sustancias oxidantes y reductoras que, en estado sólido sean capaces de liberar energía en forma de calor y, a menudo, con un volumen elevado de gases.

Es habitual clasificar los ME en tres categorías: *propulsantes*, *explosivos* y *mezclas pirotécnicas* [2] con aplicaciones en la generación de gases, ruptura de objetos y producción de calor, respectivamente. También, en función de la relación entre las velocidades de propagación del sonido dentro del material y la propia de la reacción química, esta se califica como *deflagración* o *detonación* si su valor es inferior, o superior, a 1 respectivamente [3]. Mientras que las deflagraciones son reacciones con velocidades de propagación en el entorno de los cm/s, las detonaciones alcanzan el entorno de los km/s [3]. A pesar de la elevada velocidad de una detonación, la energía liberada es del entorno de la correspondiente a combustibles industriales (véase Tabla 1) aunque, en el caso de los ME, el balance de la reacción no implique al oxígeno ambiental [3].

Tabla 1. Combustibles: a) cantidad de energía liberada y b) velocidad de reacción [3].

a)	Energía	b)	Velocidad
Compuesto	[kJ/g]	Compuesto	[W/cm ³]
Petróleo <small>combustión</small>	50	Acetileno <small>combustión</small>	10 ³
Carbón <small>combustión</small>	33	Propulsante <small>deflagración</small>	10 ⁶
Madera <small>combustión</small>	17	Explosivo <small>detonación</small>	10 ¹⁰
Dinamita <small>combustión</small>	5.4		
TNT <small>detonación</small>	4.2		

Propulsantes

Habitualmente en el sector de la Defensa, los términos *propulsante*, *propelente*, *pólvora* y *explosivo deflagrante* se consideran sinónimos. Un propulsante es un ME que, mediante una deflagración, se utiliza para acelerar proyectiles por emisión de gases.

Históricamente, la *pólvora negra* está considerada como el primer propulsante de uso militar. En España, se conoció como *polvorilla* o *buena pólvora*, definida como la mezcla física de 9 partes de salitre, KNO₃, con 1½ de carbón y 1½ de azufre [4]. Inventada en China, en torno al s. IX, llega a Europa alrededor del s. XIV y, a la península Ibérica, a mediados del s. XV [4]. Posiblemente, el registro más antiguo de la presencia de pólvora en Europa corresponda al texto, del año 1326, titulado “*De nobilitatibus, sapientiis, et prudentiis regum*”

[5] en el que Walter de Milemete presenta armas de fuego como el *pot-de-fer* francés [5,6] o el *adfaa* árabe [6]. El mayor impacto de los propulsantes en la política europea se produce a partir del s. XV, al este, con la caída de Constantinopla (i.e., gran cañón de los Dardanelos) y, al oeste, con la toma de Granada (i.e., pequeñas bombardas, o lombardas, del reino de Aragón), véase la Figura 1.

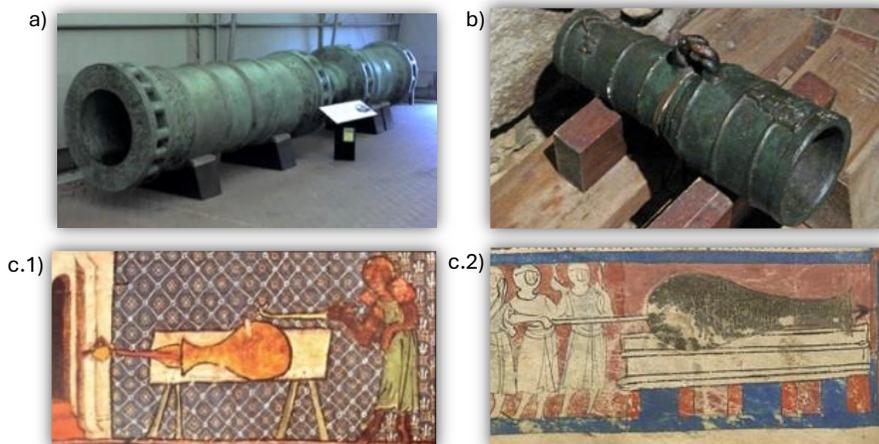


Figura 1. Cañones medievales a) Dardanelos, b) bombardas aragonesas y c) *pot-de-fer* francés [5].

Se considera que, a partir de la Edad Media, todo cambio político ha estado condicionado a la disponibilidad de pólvora. Este material estratégico ha demostrado su utilidad en numerosas aplicaciones militares, pero también civiles como los avances en la minería del s. XVI [4] y el proyecto Apolo del s. XX. Sin embargo, en España durante muchos siglos, la pólvora ha estado asociada con su uso militar, destacando una importante demanda de pólvora negra durante la Edad Moderna (~4 000 quintales/año [4]). En nuestro país, la disponibilidad de pólvora siempre ha constituido un problema logístico por la escasez de sus materias primas en la península ibérica; por ejemplo, en el s. XVI, la corona de Castilla requería más de los 3 000 quintales/año de salitre obtenidos de las minas del Priorato de San Juan [4]. Además, la fabricación de pólvora siempre fue una tarea peligrosa, requiriendo de expertos extranjeros, con una especial apreciación de polvoristas alemanes y flamencos [4].

Tanto la dependencia de materias primas, como la elevada sensibilidad de la pólvora negra impulsó la investigación en sistemas de propulsión química alternativos [2], concluyendo en el s. XIX con la invención de las *pólvoras sin humo* o *pólvoras nitrocelulósicas* con mayores empujes y menores firmas que la pólvora negra. Aunque se considera a Paul Marie Eugène Vieille como el inventor de la pólvora nitrocelulósica [7], el mérito de la primera síntesis de la nitrocelulosa, NC, (véase Figura 2 [8,9]) se comparte entre Christian Friedrich Schönbein en 1846 [10] y Braconnot en 1832 [11]. Esta nueva pólvora relegó rápidamente a la pólvora negra a un plano secundario en la propulsión,

llegando a nuestros días como un ME utilizado como mero elemento transmisor de fuego en algunas cadenas pirotécnicas. La ruta más habitual para la síntesis de NC consiste en la nitración de celulosa (ver ecuación 1) en una reacción reversible y altamente exotérmica [9,11].



La NC, como material, presenta numerosas aplicaciones civiles, tales como lacas, esmaltes, filtros y películas fotográficas (i.e., celuloideas) [9,12]. Sin embargo, es innegable que su mayor contribución a la historia humana radica en la propulsión militar, además de haber sido utilizada como explosivo físico hasta finales del s. XIX, a partir de los trabajos de Alfred Nobel de 1875 [13] con sus primeras dinamitas [14].

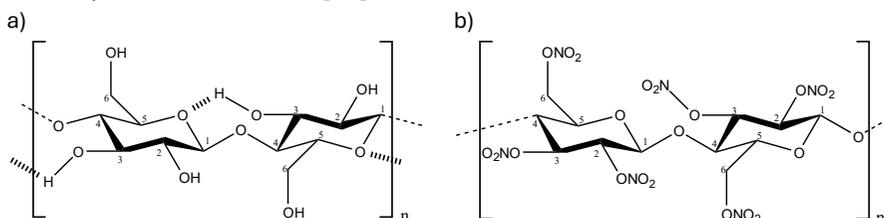


Figura 2. Moléculas de a) celulosa y b) nitrocelulosa (trinitrada) [14].

El uso de la NC como explosivo se empezó a considerar inseguro a principios del s. XX, debido a la invención de los explosivos químicos (i.e., *high explosives*). La NC ha sido considerada como principal responsable de numerosos accidentes durante su almacenamiento [15–18] destacando, en nuestro país, el accidente de Cádiz. En un contexto geopolítico de postguerra y de Segunda Guerra Mundial, en 1947, un polvorín de la Armada Española, según la conocida como *hipótesis de NC* [16,17], sufrió una autoiniciación del *algodón nitrado* utilizado en minas subacuáticas. Consecuentemente, la *detonación por simpatía* del resto de armamento almacenado destruyó gran parte de la ciudad [18]. Aunque es habitual relacionar este tipo de accidentes con la escasez de recursos y condiciones climatológicas inapropiadas (e.g., altas temperaturas) debe reconocerse que un análisis forense, en un escenario postdetonación, no suele ser sencillo y se tiende a sospechar de una posible autoiniciación en la NC por considerarse una molécula inestable [15] debido al proceso de *envejecimiento natural*. En las últimas décadas, destacan accidentes relacionados con la NC en Zimbabue (1981), Corea del Norte (1991), EE. UU. (1996, 1997, 1998), Brasil (1996), Finlandia (1999), Japón (2000), El Salvador (2000), India (2001, 2016), Rusia (2002), Siria (2007), Tanzania (2009) y Chipre (2011) [8,15].

Actualmente, la NC constituye la base principal para la familia más importante de propulsantes, con un mercado estimado en 1 400 M\$ para el año 2030 [9]. Su conformado se suele realizar mediante extrusión, en forma de *granos*

[19,20], buscando alta densidad y estabilidad dimensional [20]. El éxito innegable de la NC como base principal de la mayor parte de los propulsores actuales se debe, principalmente, al elevado impulso específico que proporciona (ver ecuación 2) [20], sus escasos residuos de combustión y a un razonable nivel de seguridad durante su manipulación.

$$I_{sp} \propto \sqrt{\frac{T_c}{M}} \quad (2)$$

donde I_{sp} es el impulso específico, T_c la temperatura de combustión y M la masa molecular media de los productos gaseosos.

Los problemas de seguridad en el almacenamiento de la NC en granos de pequeño diámetro son, principalmente, de naturaleza química. Sin embargo, problemas físicos y mecánicos empiezan a ser más relevantes con el aumento del diámetro, considerándose 10" como el límite teórico para la fabricación por extrusión [21] habitualmente utilizados en cohetes. Una limitación en el diámetro del propulsante afecta al empuje máximo de un cohete, razón principal que impulsó la invención de otras familias de propulsores como las *compositas* [21], también denominadas *propulsores heterogéneos* [22], ofreciendo una mayor seguridad en su manipulación y almacenamiento que las nitrocelulósicas, aunque impliquen una mayor complejidad en su fabricación y disponibilidad de materias primas [21]. Aunque las compositas no presentan problemas de autoignición, también sufren envejecimiento natural pero que afecta, principalmente, a las propiedades mecánicas [23]. Existen numerosas familias de propulsores químicos, pero con menor extensión y de aplicación a escenarios concretos, como los propulsores LOVA (*low vulnerability ammunition*) basados en hexógeno y los propulsores CMDB (*composites modified double-base*) [20].

Pólvoras nitrocelulósicas

Las pólvoras nitrocelulósicas, tienen como principal componente energético, o base, a la NC [15,19,20,24–34]. A continuación, se analizarán los aspectos más relevantes de esta macromolécula desde tres puntos de vista: composición química, comportamiento mecánico y problemática de seguridad.

Composición química

Es habitual que los granos nitrocelulósicos, para armas cortas, sean de pequeño tamaño (véase Figura 3-a) obtenidos como una mezcla compleja de compuestos químicos, cada uno de ellos elegidos por al menos una función en la propulsión, como son la mejora de propiedades mecánicas, reducción de la temperatura de combustión o modificación de la velocidad de la reacción [15,25]. Sometidos a un envejecimiento natural durante su almacenamiento, las principales reacciones de degradación se esquematizan en la Figura 3-b.

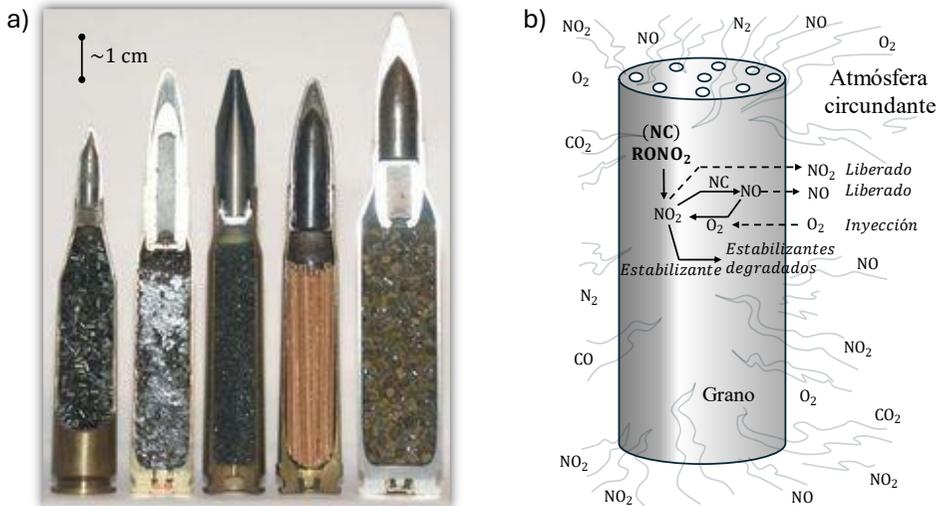


Figura 3. Pólvoras nitrocelulósicas, a) detalle de granos, b) esquema envejecimiento natural [25].

Los propulsantes nitrocelulósicos se suelen clasificar en función del número de materiales energéticos utilizados (i.e., bases) destacando las pólvoras de base simple, SB, [15,25,35], doble base, DB, [20,36] y triple base [8], correspondiendo respectivamente a propulsantes que contengan un único material energético (i.e., NC), que incorporen nitroglicerina, NG, y si su composición incluye tres ME (e.g., NC, NG y nitroguanidina -NGu- [25]). La composición más habitual es la DB, a tal punto que, vulgarmente suelen calificarse como pólvoras de DB a toda pólvora nitrocelulósica. En la Figura 4 se presentan dos pólvoras nitrocelulósicas almacenadas, en diferentes estados de descomposición.

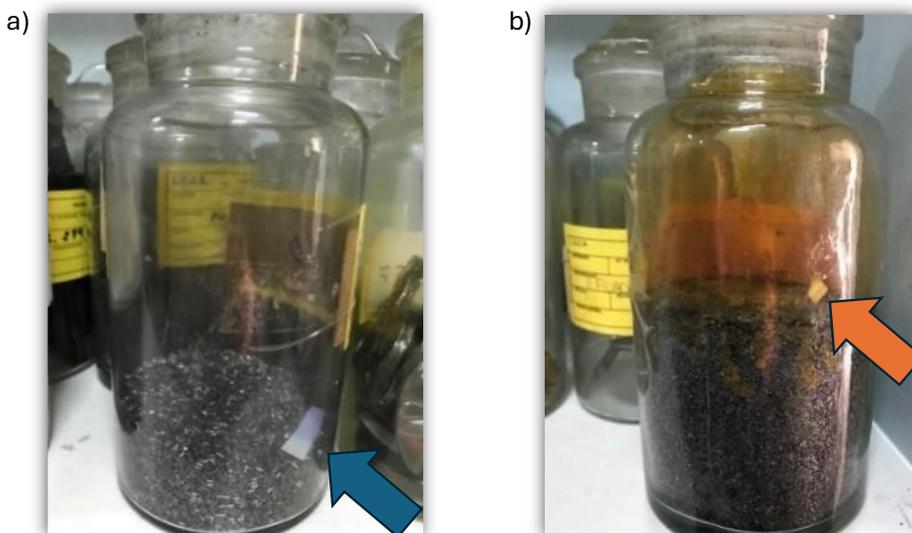


Figura 4. Pólvoras NC con papeles indicadores a) estable, b) en fase autocatalítica.

La composición de una pólvora nitrocelulósica, además de las bases energéticas que se utilicen, suele incluir a numerosos compuestos [22]:

- Disolventes: compuestos orgánicos empleados durante el conformado del grano y que no han sido eliminados completamente de la composición.
- Estabilizantes: suelen ser compuestos orgánicos, de naturaleza reductora, que han sido añadidos a la composición para minimizar la probabilidad de autoignición del grano durante su almacenamiento.
- Plastificantes: suelen ser compuestos orgánicos dirigidos a mejorar las propiedades mecánicas del grano facilitando, también, la etapa de conformado del grano. Destacan en esta función la cera de candelilla [24], etilfeniluretano, dioctilpftalato y dioctiladipato. Desde una perspectiva mecánica, también se denominan agentes amortiguadores (i.e., *damping agents*) [9] por aumentar la viscoelasticidad del grano y, como consecuencia, por facilitar el disipado de energía mecánica proveniente de vibraciones e impactos.
- Otros aditivos: existen numerosos aditivos en los granos de propulsante, destacando los modificadores balísticos, reductores de firma, agentes refrescantes, agentes para la eliminación de cargas estáticas, opacificantes e inhibidores.

En composiciones tan complejas, y periodos de almacenamiento superiores a los 20 años, deben tenerse en consideración numerosas reactividades cruzadas entre componentes, lo que tiene como consecuencia un riesgo para la seguridad, sobre todo si afecta a la NC. La reactividad de la NC es escasa frente a oxidantes (e.g., oxígeno ambiental, permanganato) pero, por el contrario, muestra una marcada reactividad frente a algunas familias de compuestos [14]:

- Ácidos: son capaces de hidrolizar la NC en un proceso autocatalítico provocando la conocida como *desnitración por hidrólisis*.
- Alcalis: pueden llegar a producir una reacción más agresiva con ácidos en una primera etapa, pero sin efecto autocatalítico y dejando a la NC coloreada, lo que suele controlarse en las inspecciones periódicas.
- Agentes reductores: algunos pueden afectar seriamente a la estabilidad de la NC, por el carácter oxidante que le confiere el elevado estado de oxidación del nitrógeno en sus grupos nitro.

Nitrocelulosa

La NC es una macromolécula, con un marcado carácter inflamable superando los 3100°C en ausencia de humedad. Habitualmente, se categoriza en la familia de los ésteres nítricos, como la NG, tetranitrato de pentaeritritol (PETN), dinitrato de trietilenglicol (EGDN), dinitrato de 1,2-polilenglicol (PGDN) y el trinitrato de 1,2,4-butanetriol (BTTN) [2]. Durante su síntesis, se sustituyen los grupos hidroxilos de la celulosa por grupos nitro, R – NO₂, proporcionando un

producto de estructura química variable por la naturaleza incompleta y aleatoria de la nitración. La introducción de grupos nitro en la cadena de celulosa aumenta su flexibilidad [14] aunque la inestabiliza [2]. Desde un punto de vista teórico, una nitración completa podría alcanzar un grado de nitración, DoN (*degree of nitration*), del 14.14%_N [9] sin embargo, la inestabilidad de esta molécula crece con su porcentaje de nitración, razón por la que, intencionadamente, no suelen nitrarse los propulsores por encima del 13.3%_N y, rara vez, más del 12.6%_N para la mayor parte de aplicaciones civiles [11,12,14]. Otra forma de expresar el grado de nitración se suele realizar mediante el parámetro DoS (*degree of substitution*) en ecuación 3 y cuyo valor es mucho más intuitivo, al situarse entre 1 y 3 para la celulosa mononitrada (6.76%_N) y trinitrada (14.14%_N) respectivamente [8,11,12]. Los diferentes grados de nitración afectan a propiedades como la solubilidad del sólido en disolventes (véase Figura 5).

$$DoS = \frac{3.6 \cdot DoN}{31.13 - DoN} \quad (3)$$

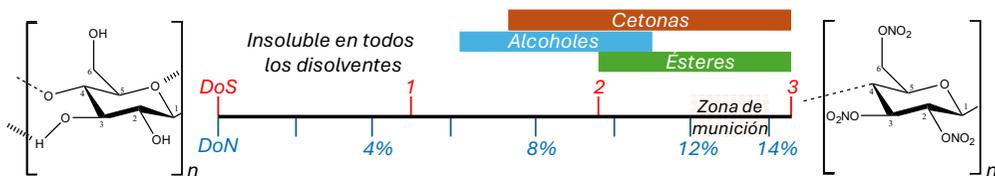


Figura 5. Grado de nitración de la celulosa y solubilidad en disolventes orgánicos [9].

Durante la fabricación del grano es habitual realizar procesos de estabilización sobre la NC [2,14]:

- 1- Eliminación de ácidos residuales [9] por adición de álcalis débiles [29].
- 2- Lavado de la NC sintetizada, mediante ebullición en agua, con intención de retirar la mayor parte de las impurezas de la síntesis [9,31].
- 3- Adición de estabilizantes al grano [29] buscando minimizar la probabilidad de autocatálisis en la NC durante el tiempo en servicio de la pólvora [20,25,29,30,37,38]. Se considera a Alfred Nobel, en 1889, el primero en introducir estabilizantes en la composición de una pólvora [2].

Comportamiento mecánico

La NC, tras su síntesis, se presenta como un sólido fibroso de color blanco [14] (véase Figura 6) inodoro e insípido. Con una densidad, ligeramente superior a la del algodón, $\sim 1.6 \text{ g/cm}^3$, presenta facilidad para cargarse de electricidad estática lo que constituye un serio problema de seguridad. El carácter dieléctrico de la NC está fuertemente afectado por la presencia de humedad en su estructura y, aunque pueda reducirse por calentamiento (hasta 100°C se considera seguro [14]), habitualmente se evita el procesado térmico por acelerar su descomposición [2].

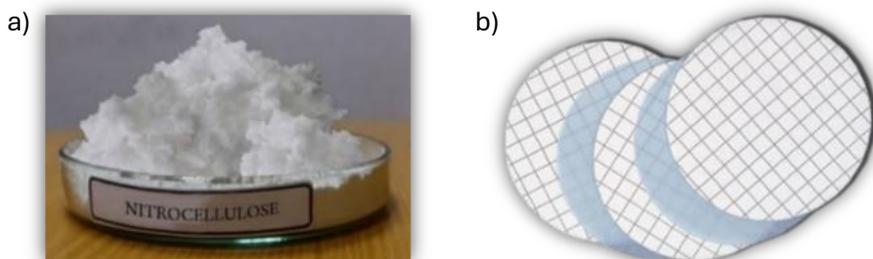


Figura 6. Nitrocelulosa, a) fibrosa, b) conformada en filtros de laboratorio.

La NC es un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea superior a los 80°C, por lo que resulta complicado conseguir su reblandecimiento por temperatura. Se puede facilitar la extrusión añadiendo plastificantes a la mezcla [14], lo que proporciona granos con buenas propiedades mecánicas (e.g., elevada dureza Shore) aunque, durante su vida en servicio, pueden aparecer grietas que, reteniendo vapores ácidos dentro del grano, aceleran su descomposición [25].

Perspectiva de seguridad

Las investigaciones más relevantes sobre los mecanismos de degradación de la NC fueron realizadas a principios del s. XX, en paralelo a un proceso de armado de los países europeos que preveían un conflicto en su continente con un almacenamiento masivo de propulsores y explosivos de base nitrocelulósica. El primer estudio sobre las causas de la inestabilidad de la NC corresponde a Robertson y Napper [39], los cuales demostraron que, a temperatura ambiente y en presencia de oxígeno la NC emite espontáneamente elevadas cantidades de NO_2 . Posteriormente, Koehler y Marquayrol, estudiaron la descomposición de la NC en vacío para diferentes temperaturas, identificando como emisión principal al NO_2 (52% a 100°C), además de cantidades relevantes de CO_2 y CO , así como pequeñas cantidades de NO , N_2 e hidrocarburos [25,40]. Al haberse hecho más complejas la composición de las pólvoras, sus emisiones de gases se han vuelto más difíciles de predecir [28,41,42]. Por ejemplo, cuando se incorpora una tercera base, NGu , los mecanismos de envejecimiento de la NC cambian, al generarse pequeñas cantidades de $\text{NH}_3(g)$ que reaccionan con el $\text{NO}_2(g)$, como si de un estabilizante más se tratara [8].

Actualmente, la NC se considera una molécula con un tiempo de vida en servicio de hasta 20 años, si su almacenamiento se realiza entre 10 y 30°C [22]. Su descomposición suele asociarse a procesos exotérmicos y autocatalíticos [22,25,39] fuertemente dependientes de las condiciones ambientales (e.g., temperatura, oxígeno y humedad) [43], existiendo un amplio consenso en afirmar que el mecanismo principal de descomposición es la termólisis

[22,25,41] en los enlaces RO – NO₂. Este proceso homolítico [20,40] se denomina *descomposición intrínseca de la NC* (ecuación 4) [8,22,41] y se suele considerar el inicio de cualquier ruta de degradación. Sin embargo, en la NC, las tres posiciones nitradas (véase Figura 2) no son igualmente lábiles. El orden de estabilidad de los grupos nitro es de C6, C2 y C3, con energías de activación respectivas de 150, 141 y 102 kJ/mol [11,12,44].

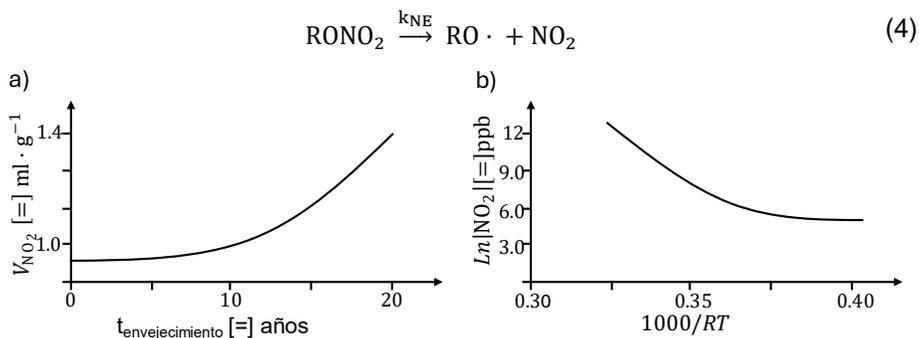
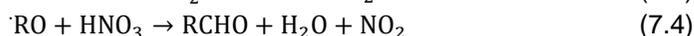
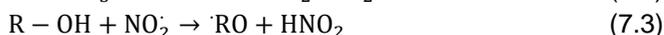
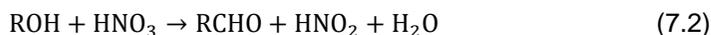
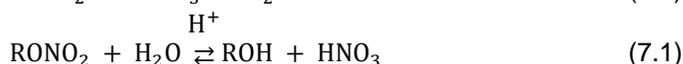
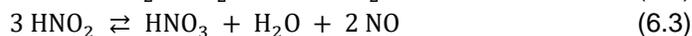
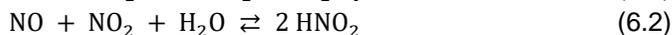
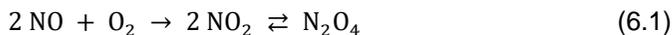


Figura 7. Emisión de NO₂ de una NC, a) en volumen [15] y b) en formato Arrhenius [12].

La principal razón de la degradación autocatalítica reside en la emisión de óxidos de nitrógeno por parte de la NC y la consecuente acidificación del grano [2,20,40,45]. Para evitar este proceso, resultan de especial utilidad la presencia de estabilizantes, S, en el grano que, aun en pequeñas cantidades (i.e., [S] < 1%) suelen ser capaces de mitigar el efecto autocatalítico (ecuación 5) [22,40,45] mediante mecanismos de reacción muy rápidos [40]. Estos estabilizantes suelen ser moléculas orgánicas ricas en electrones con elevada avidez por la reacción con radicales libres y óxidos de nitrógeno [8].



Algunos estudios han indicado que el óxido nítrico, NO_(g), carece de capacidad para iniciar la autocatálisis [40]. Sin embargo, en presencia del oxígeno ambiental, produciría NO₂ (ecuación 6.1). Además de la termólisis, habitualmente también se consideran otras rutas de degradación de la NC tales como la hidrólisis (véase ecuación 7) [25,41].



La iniciación de una pólvora, sin embargo, suele requerir de un estímulo inicial que sirva como aporte de energía para superar la barrera de activación de la reacción. A los numerosos estímulos capaces de iniciar una pólvora se les denomina *sensibilidad*. Habitualmente, se considera que el calor no disipado del proceso de autodegradación constituye el mayor riesgo en el almacenamiento. Sin embargo, también son relevantes la sensibilidad a la luz, impacto, rozamiento, electricidad estática (i.e., chispa) y ondas de presión [14].

Nitroglicerina

La NG es un éster nítrico con elevada sensibilidad al impacto [20] (ver Figura 8) añadido en torno al 20% a las pólvoras de DB. Constituye la segunda base de las pólvoras nitrocelulósicas y aporta efecto gelatinizante [20,22,24,36].

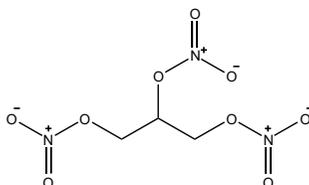


Figura 8. Nitroglicerina.

Estabilizantes

Las familias más importantes de estabilizantes son las difenilaminas, centralitas y Akarditas.

Difenilaminas: La difenilamina, DPA (Figura 9-a) [12,35] suele añadirse a las pólvoras en torno al 0.5% [35]. Esta molécula presenta la capacidad de fijar grandes cantidades de óxidos de nitrógeno [8] mediante complejas rutas de degradación (i.e., > 28 derivados nitrados y nitrosados [25,35]). Además, entre los productos de degradación de la DPA (véase Figura 9 [2,8]) existen algunas especies con capacidad para seguir fijando $\text{NO}_{2(g)}$ [2,35]. Un parámetro importante es el del *estabilizante efectivo*, una estimación de la capacidad estabilizadora residual en el grano, pero teniendo en consideración no solo las contribuciones de los estabilizantes, sino también de sus productos de degradación (véase la contribución de la N-nitrosodifenilamina, N – DPA, en la ecuación 8) [27,35].

$$\text{Estabilizante efectivo} = [\text{DPA}] + 0.85 [\text{N} - \text{DPA}] \quad (8)$$

Uno de los mayores problemas del uso de DPA radica en su incompatibilidad con la NG, por lo que su uso suele restringirse a pólvoras de base simple [25,35]. Para las DB, se suelen utilizar estabilizantes alternativos [8] como el derivado mononitrado de la DPA: 2 – NO_2 – DPA [46].

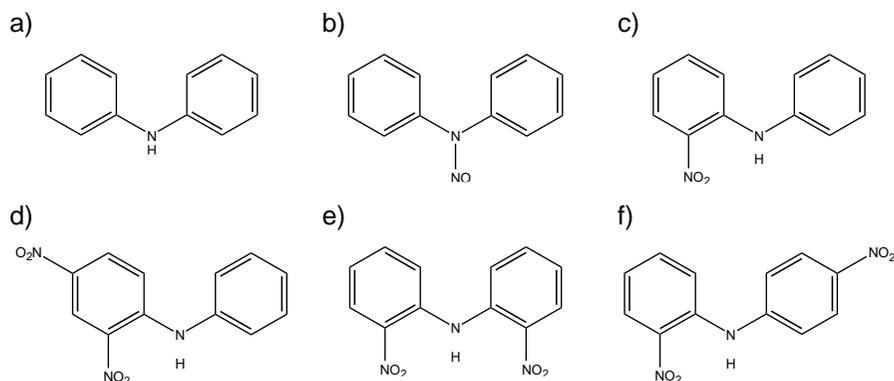


Figura 9. Difenilaminas, a) DPA, b) N-nitroso DPA, c) 2-nitro DPA, d) 2,4-dinitro DPA, e) 2, 2'-dinitro DPA, f) 2,4'-dinitro DPA.

Centralitas: es una familia de compuestos orgánicos derivados de la difenilurea [12] con menor capacidad estabilizante que las DPA y sin productos de degradación que aporten estabilización adicional [8]. Sin embargo, son compatibles con la NG, facilitando su introducción en pólvoras de doble y triple base [8,25]. Además, aportan capacidades plastificantes y moderadoras de la combustión [8]. Los principales representantes de esta familia son la N,N'-diethyl-N,N'-difenilurea (i.e., etilcentralita o Centralita-I), N,N'-dimethyl-N,N'-difenilurea (i.e., dimetilcentralita o Centralita-II) y la N-ethyl,N'-methyl-N,N'-difenilurea (i.e., etilmetilcentralita o Centralita-III), véase Figura 10 [8].

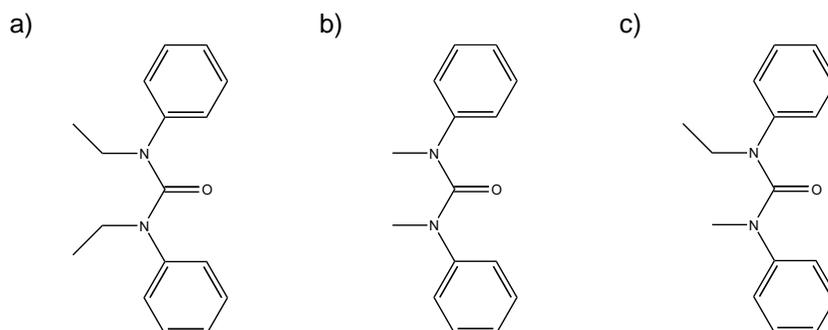


Figura 10. Centralitas a) -I, b) -II y c) -III.

Akarditas: es una familia de compuestos orgánicos derivados de la urea, habitualmente abreviada como Aka [2]. Los principales representantes de esta familia son la difenilurea (i.e., Aka-I), la metildifenilurea (i.e., Aka-II) [8] y la etildifenilurea (i.e., Aka-III) recogidas en la Figura 11.

A pesar de que es una familia de estabilizantes mucho menos extendida, son muy apreciados por aportar capacidad gelatinizante [8] y porque los productos de degradación de la Aka-II [27] incluyen derivados nitrados de la difenilamina con capacidad estabilizante adicional [8].

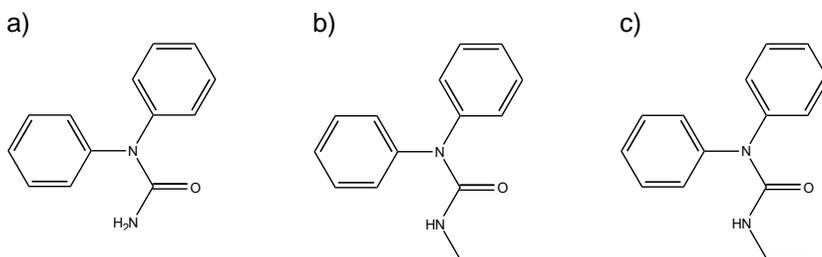


Figura 11. Akarditas a) Aka-I, b) Aka -II y c) Aka -III.

N-metil-p-nitroanilina: abreviada como MNA (véase Figura 12), se considera un estabilizante muy eficiente que se consume con rapidez [8] lo que le convierte en inapropiado para pólvoras con largos periodos de almacenaje. Utilizada principalmente en propulsantes CMDDB [45] porque mejora la resistencia mecánica del grano y reduce la aparición de grietas [8].

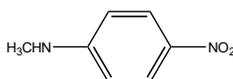


Figura 12. N-metil-p-nitroanilina.

Cada estabilizante se degrada a diferente velocidad, dependiendo de su avidez. Una tendencia al consumo de los tres principales estabilizantes se presenta en la norma AOP-48 y se reproduce en la Figura 13 [27].

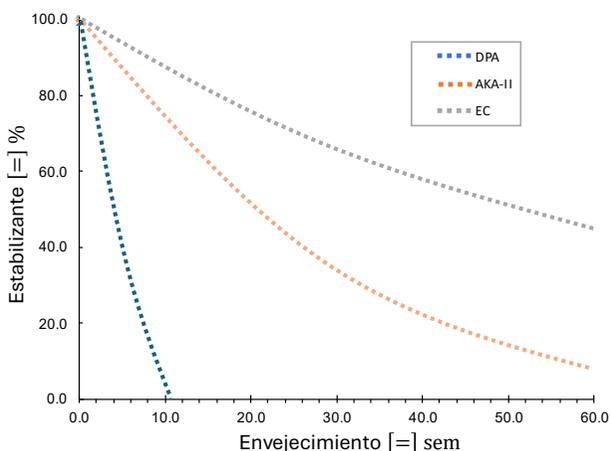


Figura 13. Degradación estimada para tres estabilizantes.

Otros aditivos

La compleja composición de los granos suele incluir otros aditivos, constituyendo un asunto de relevancia para los postulados de la presente tesis si sus vapores afectan a los ensayos clásicos de las pruebas de vigilancia [35]. A continuación, se describen algunos de los aditivos más importantes en pólvoras nitrocelulósicas.

Modificadores balísticos: habitualmente son sales inorgánicas, hasta un máximo del 5%, y se utilizan para adaptar el régimen de combustión. En los motores cohete, a la velocidad de combustión de un grano se le denomina velocidad de recesión, v , y es habitual su modelización mediante la ley de Vieille (véase ecuación 9) [15], la cual relaciona v con la presión de la cámara de combustión, P , mediante una ley potencial.

$$v = c \cdot P^n \quad (9)$$

donde c y n son constantes dependientes de la composición, n se denomina *índice* y es el término más afectado por los modificadores balísticos [15].

La adición de modificadores suele realizarse con intención de alcanzar la denominada *combustión estable* que se produce cuando se minimiza el índice, n , y produce un *efecto meseta* en la curva de recesión. En este caso, la influencia de la presión en la velocidad de recesión está minimizada. Entre los principales modificadores balísticos destacan las sales de plomo (e.g., estearato dibásico de plomo, resorcinolato de plomo) y cobre (e.g., salicilato monobásico de cobre).

Reductores de firma: son aquellos que buscan minimizar el rastro de un proyectil debido al propulsante. Firmas relevantes se producen tanto en el lanzamiento como en el vuelo del proyectil y se considera una de las principales desventajas tácticas relacionadas con el uso de propulsores químicos. Dentro de esta categoría, por su extensión en el uso, destacan la NGu, sulfato potásico, cloruro potásico y dióxido de estaño.

Agentes refrescantes: son sustancias capaces de minimizar la temperatura de la deflagración del propulsante, reduciendo la firma infrarroja de un lanzamiento. En esta familia destacan sales inorgánicas como el sulfato sódico decahidratado, sulfato de aluminio y bicarbonato sódico.

Agentes reductores de las cargas estáticas: suelen ser sustancias depositadas superficialmente en el grano, destacando el grafito que proporciona a la pólvora nitrocelulósica su característico color negruzco de brillo metálico.

Agentes opacificantes: estos compuestos buscan reducir la capacidad para la transmisión de calor entre granos de propulsante. Su uso busca minimizar el riesgo de iniciación por simpatía.

Disolventes residuales: aunque no puedan considerarse aditivos, por la falta de intencionalidad en la composición del grano, es habitual que sean detectados en las pruebas de vigilancia en cantidades superiores al 2%, afectando al rendimiento de la pólvora [29]. Los disolventes más habitualmente utilizados son la acetona, etanol y éter.

Pruebas de vigilancia: pruebas de estabilidad

Los propulsores sólidos son considerados materiales estratégicos, al utilizarse para impulsar sistemas de armas tales como *Maverick*, *Patriot* y *Sidewinder* [47]. El *motor cohete* suele ser considerado como el elemento limitante de la vida en un sistema de armas [23] y, por ello, suelen acompañarse de una estimación de vida realizada por el fabricante. Sin embargo, con cierta periodicidad se tienen que realizar *pruebas de vigilancia* sobre los materiales energéticos incluyendo al motor cohete. Además de que, pasada la estimación de vida inicial, o si el propulsante ha sido sometido a algún tipo de estrés químico o mecánico (e.g., transporte aéreo) se pueden realizar ensayos para determinar el nivel de degradación química, la integridad física y el comportamiento mecánico [47,48] del grano. Con un conocimiento íntimo del grado de degradación en un propulsante, pueden realizarse prolongaciones sobre la vida en servicio, ahorrando importantes cantidades de dinero público, aunque asumiendo riesgos en la seguridad.

Mientras que el estudio del envejecimiento natural en los propulsores de tipo composita se suele afrontar desde un punto de vista físico y mecánico [23], las pólvoras nitrocelulósicas suelen estudiarse desde una perspectiva puramente química [23]. Las pruebas de vigilancia implican ensayos de laboratorio y de funcionamiento, con el fin de evaluar la seguridad de una pólvora durante largos periodos de almacenamiento y su idoneidad para el uso, respectivamente. La presente tesis se centra en las pruebas de laboratorio, en particular las dirigidas a garantizar la seguridad en el almacenamiento [25,48,49].

Las pruebas de vigilancia pueden variar entre países, aunque dentro de la OTAN existe una regulación mediante normas AOP y STANAG. Esta tarea se ha complicado en nuestro país desde que cesó la *afiliación de pólvoras* [35,50]. Para la aplicación de estas normas, es habitual que cada país designe un organismo nacional capaz de realizar la necesaria experimentación [25] y, desde hace bastantes décadas, en España todos los ensayos físicos, químicos y mecánicos de las pruebas de vigilancia se realizan en la Subdirección General de Sistemas Terrestres del INTA (campus "La Marañosa") que integró las instalaciones, y conocimiento, del desaparecido Laboratorio Químico Central de Armamento, LQCA [50]. Es habitual observar pequeñas diferencias en las *pruebas de vigilancia* entre países de la OTAN siendo una de las más relevantes que nuestro país clasifica los propulsores en *grupos* de pólvora, numerados del 101 al 109 (ver Figura 14) [50]. Dependiendo del grupo al que pertenezca una pólvora, se le aplican diferentes ensayos en las pruebas de vigilancia porque, por ejemplo, es conocido el adelantamiento del viraje en algunos papeles indicadores por presencia de NG (e.g., $> 35\%_{NG}$ en Grupo 105 [50]).

Los grupos de pólvoras en nuestro país son:

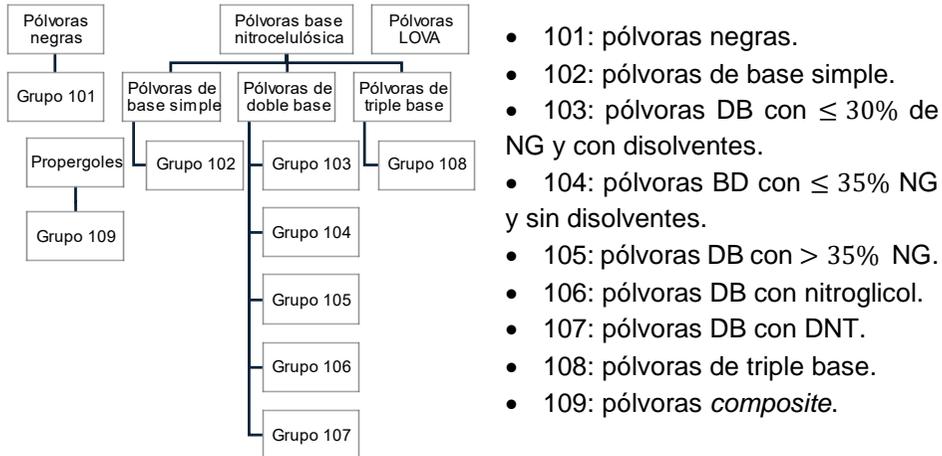


Figura 14. Clasificación de pólvoras en grupos [50].

La clasificación de las pólvoras en grupos tiene una especial relevancia para las *pruebas directas*. Los grupos por homogeneizan las interferencias a las que se enfrentan los denominados *ensayos clásicos*, cuyo resultado está directamente relacionado con el comportamiento fenomenológico de la NC [40]. Las pruebas directas, por comparación con las *técnicas indirectas*, han ido perdiendo peso en la toma de decisiones sobre la estabilidad de las pólvoras. Se denominan técnicas indirectas al conjunto de ensayos que utilizan propiedades que no están directamente relacionadas con el estado de degradación de una pólvora, aunque sus resultados permitan estimar algún índice correlacionado con el grado de descomposición autocatalítica en la NC. La masiva aceptación de las técnicas indirectas es debida, principalmente, por su elevada precisión y reproducibilidad en ensayos cuantitativos [25]. Entre las técnicas indirectas destacan la determinación de la pérdida de peso molecular promedio de la NC [25,35], estimaciones del estabilizante residual con técnicas cromatográficas (e.g., HPLC, GC) y el calor generado por una pólvora mediante técnicas térmicas (e.g., calorímetro). Entre todas ellas, sin duda alguna, destaca la cuantificación de la concentración de estabilizantes residuales [35], estimando de la vida en servicio mediante la ecuación de Eyring [45] (véase ecuación 10) o por aplicación de tablas que asumen un comportamiento de tipo Arrhenius en la degradación (véase Tabla 2) [3].

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \rightarrow t = \frac{1}{A} \cdot e^{\frac{E_a}{RT} \left[\frac{1 - \left(\frac{S}{S_0}\right)^{1-n}}{1-n} \right]}, \text{ donde } A = \frac{k_b T}{h} \quad (10)$$

donde A es un factor preexponencial que depende de la temperatura, T , y que agrupa las constantes de Boltzmann, k_b , y de Planck, h . Además E_a es la energía de activación, t el tiempo de vida estimado, n el orden de reacción, S la concentración del estabilizante en el ensayo y S_0 la concentración inicial.

Tabla 2. Parámetros experimentales de Arrhenius para algunos materiales energéticos [3].

ME^{Tg}	E_a [kcal · mol ⁻¹]	A [s ⁻¹]	$Rango$ [°C]	k_{calc} [s ⁻¹]	k_{exp} [s ⁻¹]	$\frac{mol(g)}{mol(s,t)}$
NG ^{240°C}	39.4	1.3·10 ¹⁶	-	2.1·10 ⁻¹	2.0·10 ⁻¹	4.0
TNT ^{240°C}	41.5	2.6·10 ¹³	[240, 280]	5.4·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁵	3.2
RDX ^{240°C}	37.8	2.0·10 ¹⁴	[200, 250]	1.6·10 ⁻²	1.7·10 ⁻²	3.9
RDX ^{200°C}				6.8·10 ⁻⁴	7.5·10 ⁻⁴	3.9
NH ₄ NO ₃ ^{200°C}	26.8	1.6·10 ⁷	[200, 290]	6.6·10 ⁻⁶	9.3·10 ⁻⁶	1.0
NC ^{200°C}	42.7	5.9·10 ¹⁷	[140, 200]	1.1·10 ⁻²	1.3·10 ⁻²	-
TATP ^{200°C}	36.3	3.8·10 ¹³	[150, 225]	6.3·10 ⁻⁴	4.7·10 ⁻⁴	-

Es habitual simplificar, aún más, el modelo descrito por la ecuación 10 mediante la imposición de una condición de aceptación o rechazo en base a la mínima concentración de estabilizante aceptable para asegurar un almacenamiento estable de la pólvora. Este aspecto sigue quedando al arbitrio del laboratorio designado y, en nuestro país, suele aceptarse que una pólvora con DPA debería disponer de un estabilizante residual > 0.05% [35] aunque, en base a la experiencia personal, cualquier pólvora por debajo de 0.1% debería ser considerada sospechosa.

Por otro lado, entre las técnicas directas, los ensayos clásicos o *heat tests* [29], aunque estudian directamente el comportamiento fenomenológico de una pólvora, son pruebas muy antiguas, algunas establecidas antes de que existiera un consenso sobre los mecanismos de descomposición de la NC [29]. Actualmente, se consideran ensayos que ofrecen una baja precisión con bajo desarrollo tecnológico y, en el mejor de los casos, capaces de realizar estimaciones semicuantitativas. Sin embargo, siguen en uso, especialmente el test de Bergmann-Junk [29,30,41] y la prueba de Abel [29] que más adelante se describirán con detalle. Los ensayos clásicos suelen implicar la aplicación de temperaturas altas [29] sobre la pólvora y, actualmente, se considera que la reacción de descomposición presenta un comportamiento regido por la ley de Arrhenius (ver ecuación 11), muy utilizada en los *envejecimientos acelerados* [15,20].

Los envejecimientos acelerados son metodologías de laboratorio que aceleran la velocidad de descomposición de la NC, poniendo a prueba su capacidad para evitar la fase autocatalítica de desnitración [28], buscando mantener los mecanismos de reacción que se producen a temperatura ambiente. En este sentido, es habitual aceptar que la desnitración mantiene su mecanismo de reacción en un rango de temperaturas bastante amplio [27,34] (ver ecuación 12.1) [20]. En el entorno OTAN para pólvoras DB, los envejecimientos acelerados se encuentran normalizados en el AOP-48 [27] (ratificado por España) y algunas de las pruebas de estabilidad en el STANAG 4178 [12,34], con numerosas y adaptaciones a normativas españolas NME [51–54].

$$t_e = t_a \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT} - B\right) \quad (11)$$

$$t_E[y] = t_T[d] \cdot F^{\frac{T_T - T_E}{\Delta T_F}} \cdot \frac{1}{365.25} \quad (12.1)$$

$$F = \exp\left(\frac{E_a}{R} \cdot \frac{\Delta T_F}{T_T^2}\right) \quad (12.2)$$

donde t_e es la duración del envejecimiento acelerado, t_a el tiempo equivalente de envejecimiento natural a 25°C, E_a la energía de activación (e.g., 120 kJ/mol_{T>60°C}, 80 kJ/mol_{T<60°C}), R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta del envejecimiento y B es una constante que depende de la temperatura (i.e., $B_{T>60°C} = 46.713$, $B_{T<60°C} = 32.272$). Además, t_E , T_E , t_T , T_T son, respectivamente, el tiempo en servicio [años] a la temperatura en servicio [°C], el tiempo de ensayo [días] a la temperatura del ensayo [°C], el factor F de la reacción (habitualmente entre 2 y 4).

Dentro de las pruebas de vigilancia, en lo relativo a la estabilidad de los propulsores nitrocelulósicos, suelen aplicarse los siguientes ensayos:

- **Examen organoléptico:** es un proceso establecido en los años 60 que requiere de un analista experimentado capaz de identificar signos de descomposición avanzados en las pólvoras, tales como cambios en la forma, dimensiones, color, olor y presencia de eflorescencias.
- **Análisis térmicos:** que estudian la estabilidad térmica del ME, y suele implicar el uso de tres técnicas: calorimetría diferencial de barrido, DSC, análisis térmico diferencial, DTA, y termogravimetría, TG. En todos ellos se utilizan cantidades muy pequeñas de muestra (~5 mg) [3] y sus resultados cuantitativos se consideran muy fiables.
- **Análisis cromatográficos:** la mayor parte de los componentes de una pólvora son de tipo orgánico y se encuentran en cantidades superiores al 1%. Por lo tanto, en principio, son analitos susceptibles de una cuantificación cromatográfica. El análisis más relevante es la cuantificación de los estabilizantes residuales, bajo normativa OTAN en el STANAG 4620 que, en España, se ha traducido en la NME-2425 [52].

Tras el análisis de los resultados, es habitual descartar cualquier pólvora que haya perdido estabilizante por encima del 50% que tenía originalmente [20,27], para lo que sería necesario haber realizado una filiación de la pólvora previa. Los resultados de un análisis cromatográfico, sobre pólvoras nitrocelulósicas, suelen interpretarse incorrectamente en dos situaciones:

- 1- Pólvoras en un estado avanzado de descomposición y con excesivo contenido en estabilizantes desde la fabricación.
- 2- Granos que presenten una distribución heterogénea del estabilizante (e.g., recubrimiento con elevadas cantidades de DPA).

Test de estabilidad

Existen documentados más de 40 test de estabilidad [8,42,55] cuya respuesta es fenomenológica, y en el mejor de los casos, semicuantitativa. Suelen estar dirigidos a la determinación del riesgo de autoiniciación en la NC [42]. A pesar de la innegable utilidad de los test de estabilidad [42] es habitual que las estimaciones obtenidas por diferentes ensayos sean inconsistentes [25]. Los ensayos más sencillos de realizar suelen ser los más utilizados y, habitualmente, se construyen de forma similar: la determinación del tiempo en el que los vapores, emitidos por una pólvora calentada, son capaces de virar un papel indicador. Existen, además, ensayos con una instrumentación más compleja que suelen requerir de una mayor pericia por parte del analista y aunque proporcionan información muy útil, su uso está mucho menos extendido [55]. Las medidas semicuantitativas, obtenidas de los ensayos de estabilidad, son muy diversas, entre las que destacan [55]:

- 1- Tiempo de viraje de papeles indicadores, con problemas de compatibilidad entre componentes y desviaciones por naturaleza ácida/básica o redox [56].
- 2- Tiempo de aparición de vapores rojos¹ [35].
- 3- Aumento de temperatura por calentamiento espontáneo.
- 4- Observación de una deflagración en la muestra.
- 5- Estimación cuantitativa de algún producto de descomposición.
- 6- Pérdida de peso.
- 7- Cambios en la acidez.

En este sentido, son numerosas las clasificaciones propuestas para los test de estabilidad dependiendo de la fuente consultada. Sin embargo, resulta especialmente útil la clasificación de estos métodos en tres grupos: aquellas técnicas que monitorizan los gases, las que monitorizan el material energético sólido y las denominadas “ensayos hasta evento” (*time-to-event tests*) [3]. El primer grupo de técnicas son de especial relevancia para los fines buscados en la presente tesis, puesto que permiten analizar algunos gases individuales o cambios en propiedades por parte de los vapores emitidos en la atmósfera circundante a la pólvora calentada.

Así pues, se considera apropiado realizar una revisión de las principales pruebas clásicas, ordenadas por temperatura de calentamiento [55]:

- [65.5°C, 76.6°C]. **Test de pureza de Abel:** es uno de los ensayos más antiguos que siguen actualmente en uso [3,29] aunque más que una prueba de estabilidad debería considerarse un ensayo de pureza [29] por su baja temperatura que induce una escasa termólisis sobre los ésteres nítricos [57]. La reproducibilidad del ensayo mejora significativamente si se aumenta la

¹ Nota de traducción: dependiendo del texto consultado, se denominan *red fumes* [35] o *brown fumes* [55] a lo que, en español, habitualmente se denominan *vapores rojos* [50].

temperatura 5°C [42] (i.e., a 65.5°C se denomina *surveillance test* o *NATO test* [3,25,34,50]), llegándose a recomendar hasta 100°C para algunas pólvoras [29]. Es un ensayo considerado como muy sensible (i.e., l. c. < 0.135 ng para NO_{2(g)} [56]) y se ha normalizado en la NME-2178 [53] donde 1 g de pólvora [3,29,34,53], triturado ($\phi < 0.5$ mm) [29] se calienta durante 10 min en un tubo de vidrio [34], véase la Figura 15.

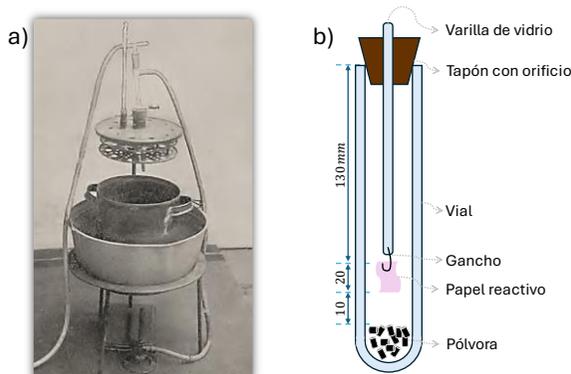
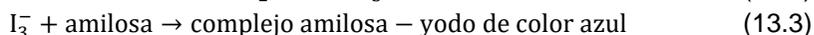
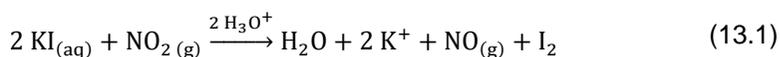
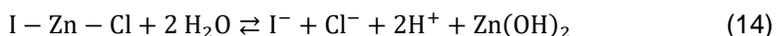


Figura 15. Prueba de KI, a) calentador [29], b) detalle de tubos (mm) [53].

Mediante un papel indicador almidonado, impregnado en yoduro potásico [34] y, habitualmente, mojada la mitad de su longitud con glicerina [29], se observa la migración desde el blanco del papel hasta un azul pálido [3,34]. Este viraje colorimétrico se produce por la reacción archiconocida del yodo con la amilosa del almidón, pero cuyo mecanismo sigue aún bajo discusión [58] (ver ecuación 13). Habitualmente, la interpretación de una NC en buen estado, a 65.5°C, se indica cuando el tiempo de viraje supera los 14 min [25] o después de 10 min a 100°C [29].



Entre los interferentes más habituales de esta prueba se encuentra la emisión de sustancias ácidas por parte de la pólvora, lo que provoca un adelantamiento el tiempo de virajes del papel. Por eso, se propusieron algunas variaciones del test de Abel tales como el **test de Hess** y el **test de yoduro de zinc**. El primero calienta la pólvora a 70°C sin usar papel indicador, pero con una disolución de KI [29] sobre la que se burbujan los vapores emitidos, lo que en realidad solo resuelve la dependencia de fabricación del papel. Por su parte, la prueba de yoduro de zinc (ecuación 14) se suele realizar a mayor temperatura (e.g., 80°C) y sustituye el KI por cloroyoduro de zinc, proporcionando mayor robustez a vapores ácidos [29] pero con pérdida de sensibilidad (véase ecuación 14).



- [80°C]. **Test de Woolwich:** relaciona el porcentaje de estabilizantes presentes en la pólvora antes y después de un proceso de envejecimiento acelerado del propulsante [38].
- [90°C, 100°C]. **Test de estabilidad a vacío,** muy utilizado actualmente [45] y normalizado (i.e., MIL-STD-286C, método 403.1.3 [59] y STANAG 4556 [60]) con equipamiento comercial disponible (i.e., manómetros digitales), suele requerir de cantidades de pólvora relativamente altas (e.g., ~5 g [3]) y, aunque permite ensayar varias muestras al mismo tiempo, suele durar en el entorno de las 40 h. Las temperaturas de ensayo varían dependiendo del ME, recomendando 90°C para DB, 100°C para base simple y hasta 200°C para explosivos [3,34,60].
- [105°C, 110°C]. **Test holandés** o *Dutch test*: cuantifica la pérdida de peso cada 16 h tras calentar la pólvora durante 72 h. No es un método normalizado en España hasta la fecha.
- [108.5°C]. **Test de Vieille:** requiere gran cantidad de pólvora (e.g., 10 g [29]) y su uso suele restringirse a pólvoras de base simple (incompatible con NG). Se basa en determinar el tiempo que requiere un viraje completo de un papel de tornasol [26]. La duración del ensayo es inferior a 10 h para NC pura, pero sube a 20 h para granos de pólvora pequeños (i.e., < 5") y hasta 30 h para granos de elevado diámetro [29].
- [110°C]. **Test de Taliani:** normalizado en la MIL-STD-286C, método 406.1.3 [59], es el ensayo en el que se basó el test de estabilidad a vacío. Por comparación, utiliza una menor cantidad de muestra (i.e., 1 g de pólvora) y tiene menor duración, pero con principio de funcionamiento similar [40]: un calentamiento isoterma en atmósfera de N₂ [3,40] determinando los cambios de presión. Es habitual obtener una relación lineal de los cambios de presión con el tiempo (i.e., Δp vs t), una mayor pendiente se suele relacionar un peor estado de la pólvora [59].

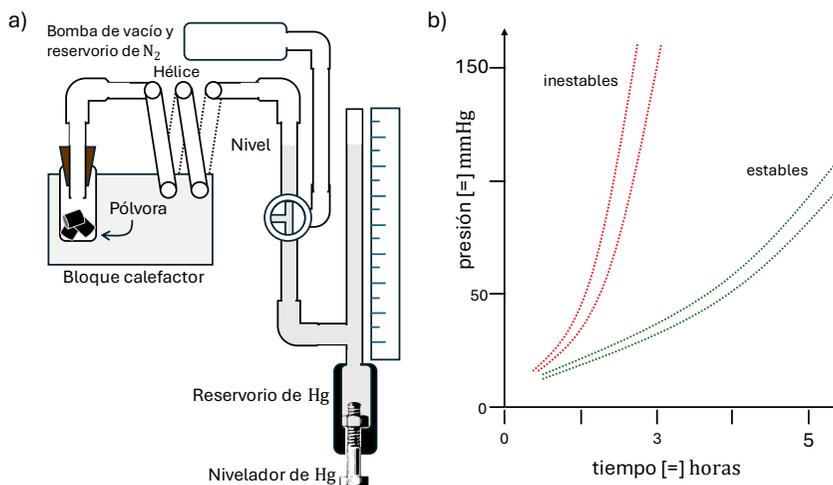


Figura 16. Test de Taliani, a) esquema [40] y b) resultados de NC con un 2% de DPA [40,42].

- [120°C]. **Test de reactividad química:** es una versión moderna de los ensayos de estabilidad. Durante el calentamiento de un propulsante durante 22 h, en un tubo metálico sellado, se canalizan los vapores a un GC [3].
- [110°C, 132°C]. **Test de Bergmann-Junk:** se considera el test de estabilidad más utilizado en la actualidad [20,42] junto con el test de Abel. Sin embargo, en España, no fue implantado. Se puede realizar en un rango amplio de temperaturas en función de la composición, recomendándose 110°C para base simple y 132°C para DB.

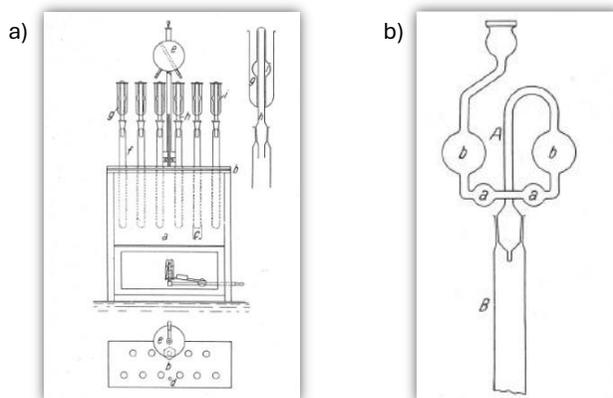


Figura 17. Dispositivo Bergman-Junk, a) bloque calefactor [29] y b) recogida de vapores [29,42].

Suele implicar un gasto moderado de pólvora (e.g., 5 g) que se calienta durante varias horas (e.g., de 2 h [34] a 5 h [20]), recogiéndose los óxidos de nitrógeno en agua, con un 3% de H_2O_2 en la denominada variante Bergmann-Junk-Siebert. Posteriormente, la cuantificación se realiza mediante valoración ácido-base con hidróxido sódico [34] por el método de Schulze-Tieman [61]. El límite de detección de esta técnica se estima en $2 \text{ ml}_{NO_2} / g_{NC}$ [20] (véase Figura 7 [15]). Uno de los problemas de esta prueba es que algunas pólvoras incorporan carbonato cálcico [25], un serio interferente que suele minimizarse mediante adición de ácido clorhídrico 0.1 N al agua donde se recogen los vapores [34].

- [132°C, 134.5°C]. **Test de vapores rojos** (variante de la prueba de Thomas [29]): dispone de equipo normalizado [51] donde se calientan 2.5 g de pólvora, desecada y tamizada hasta la aparición de vapores rojos (i.e., $N_2O_4 + HNO_2 + HNO_3 + \dots$) [29,35]. El tiempo de aparición de estos vapores indica la capacidad de la pólvora para evitar la descomposición autocatalítica [57], considerándose en buen estado con $t > 5 \text{ h}$. Este ensayo se encuentra influenciado por la presencia de humedad y la emisión de volátiles [29].

- [134.5°C]. **Test de violeta de metilo**, también denominado *heat-test* [32,42,45,62] puede realizarse a una temperatura más moderada (e.g., 120°C [45]). Su desarrollo consiste en determinar el tiempo que los vapores tardan en virar un papel de violeta de metilo hacia un color rosa salmón [42], relacionándose este tiempo con la concentración de NO_2 [32,45,62] y siendo fuertemente dependiente de la calidad de fabricación del papel indicador.

- [135°C]. **Método alemán**, se calientan 2.5 g de pólvora en un tubo resistente con un papel de tornasol azul (el mismo que se usa en el test de Vieille [29]) situado a 0.5" por encima de la pólvora. Se toman tres resultados: 1) enrojecimiento completo del papel de tornasol, 2) aparición de vapores rojos y 3) detonación de la muestra.

- [135°C]. **Método de Will**, se considera una prueba de estabilidad cuantitativa [31,63] que requiere calentar la NC en un baño de aceite a 135°C durante 4 h, arrastrando los vapores con una corriente de CO₂ en un sistema de tubos múltiples [29]. En el primer tubo, con una solución de KOH, se recoge principalmente el CO₂, en el segundo tubo se cataliza la reducción de los óxidos de nitrógeno a N₂, pasando la corriente por cal viva para retirar el CO₂ que acompañe al N₂ [63]. A intervalos de tiempo constantes (e.g., ¼ h) se registra la cantidad de N₂ que se han generado y se representa en un gráfico (véase Figura 18 b) para observar el ritmo de descomposición [63].

A pesar de los buenos resultados de este método, su implantación fue escasa por la aparatosidad del equipamiento (véase Figura 18 a) y, también, por requerir de un observador constante y meticuloso. Además, en este método que los vapores de descomposición se arrastran con CO₂, a principios del s. XX no era sencillo disponer de este gas industrial con la pureza suficiente [29]. La primera propuesta de este ensayo provocó una fuerte controversia porque, contrariamente a la opinión de Will [31], otros autores defendieron la posible condensación de ácidos nítricos en los tubos de conexión por su longitud [63], además de asumir un elevado riesgo de detonación durante el ensayo [29].

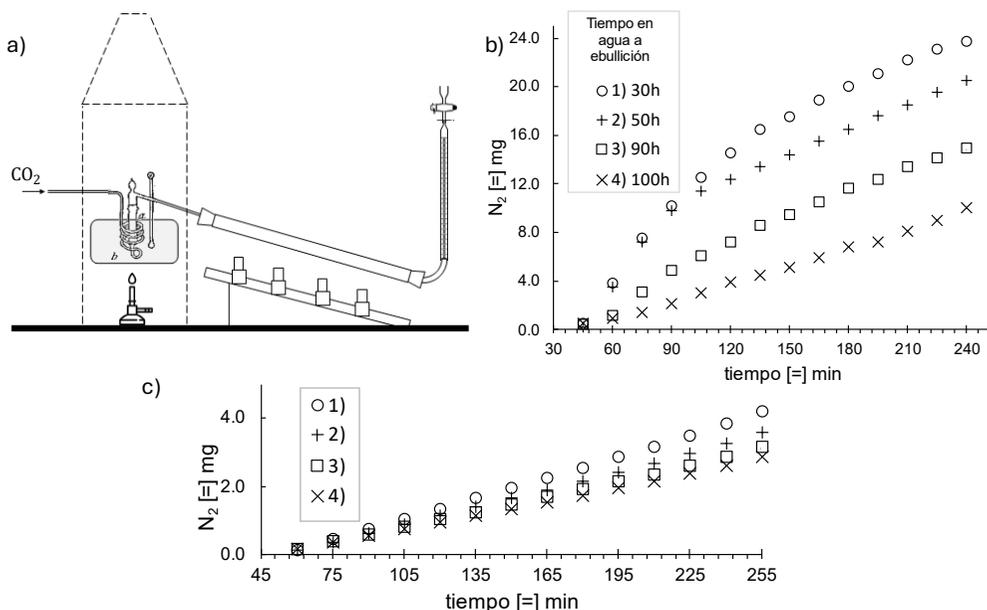


Figura 18. Test de Will, a) dispositivo, b) pólvora purificada y c) pólvoras en Grenzzustand [31].

Actualmente, este método se ha considerado de un gran valor científico desde un punto de vista histórico, puesto que fue el primero en demostrar los requisitos que debe cumplir una NC para ser considerada en buen estado. Además, Will también demostró la existencia de un estado límite para la estabilidad de las pólvoras nitrocelulósicas. Utilizando una NC altamente nitrada (i.e., 13%_N) le aplicó un tratamiento de purificación con agua a ebullición durante diferentes periodos de tiempo (i.e., 30, 50, 90 y 100 h) para eliminar el NO_{2(g)} retenido entre las fibras de la NC [56]. Posteriormente, representó el N_{2(g)} recogido frente al tiempo (i.e., $\Delta n/\Delta t$) durante un calentamiento isoterma. Sus estudios demostraron que, al menos, eran necesarias 100 h de pretratamiento sobre la NC para que la pólvora alcanzara su comportamiento más estable. Además, observó una relación entre la inestabilidad de la pólvora y la variación del N_{2(g)} a lo largo del tiempo mediante la curvatura de la representación $\Delta n/\Delta t$ [64]. Así pues, Will concluyó la existencia de dos estados límites para la estabilidad de pólvoras nitrocelulósicas a través del grado de linealización en la representación $\Delta n/\Delta t$ [35]: en primer lugar, las pólvoras de NC que estaban en su máximo de estabilidad fueron denominadas como en *estado límite de purificación* [29] mientras que, aquellas con el peor comportamiento se asignaron al *estado límite Grenzzustand* [31]. Estas últimas pólvoras, aunque fueran calentadas, no eran capaz de liberar grandes cantidades de óxidos de nitrógeno porque ya no tenían grupos nitro suficientes en su estructura, observándose, también, como una línea recta pero menos inclinada (Figura 18 c) [29].

Explosivos

En la presente tesis, se denominarán explosivos a aquellos ME capaces de generar una onda de presión súbita que se propaga por el explosivo a una velocidad superior a la del sonido en el material (i.e., detonación). Habitualmente, los explosivos se clasifican en dos categorías: físicos y químicos. En la primera de las categorías se incluyen las detonaciones eléctricas, nucleares y de presión (e.g., petardos de feria) entre otras. Por otra parte, los explosivos químicos (en lo sucesivo, simplemente explosivos) son sustancias legalmente restringidas, así como sus precursores por el Reglamento (UE) nº2019/1148 [65–67] (véase Tabla 3).

Los explosivos, a su vez, se clasifican en tres categorías principales: explosivos militares, civiles y caseros. Actualmente, la principal preocupación con los explosivos radica en la amenaza que podría suponer para la seguridad una incontrolada fabricación de explosivos improvisados, IED [12,68–70] basados en explosivos convencionales [69] o, en *explosivos caseros*, HME (*Home-Made Explosives*).

Tabla 3. Precursores en el reglamento de la UE nº2019/1148[66].

<i>Precursores restringidos</i>		<i>Precursores de explosivos notificables</i>	
<i>Precursor</i>	<i>CAS</i>	<i>Precursor</i>	<i>CAS</i>
Ácido nítrico	7697-37-2	Hexamina	100-97-0
Peróxido de hidrógeno	7722-84-1	Acetona	67-64-1
Ácido sulfúrico	7664-93-9	Nitrato potásico	7757-79-1
Nitrometano	75-52-5	Nitrato sódico	7631-99-4
Nitrato de amonio	6484-52-2	Nitrato cálcico	10124-37-5
Clorato de potasio	3811-04-9	Nitrato amónico-cálcico	15245-12-2
Perclorato potásico	7778-74-7	Magnesio en polvo	7439-95-4
Clorato de sodio	7775-09-9	Nitrato de magnesio·6 H ₂ O	13446-18-9
Perclorato sódico	7601-89-0	Aluminio en polvo	7429-90-5

En primer lugar, los denominados **explosivos militares**, o altos explosivos (i.e., *high-explosives*). Habitualmente, son compuestos orgánicos nitrados [3,71,72] muy estables [3] de síntesis compleja y con estrictas regulaciones sobre sus precursores [66]. Suelen recibir una nomenclatura comercial (ver Tabla 4) aunque, desde un punto de vista químico, pueden agruparse en tres familias principales [3]:

- Ésteres nitrados (R – O – NO₂): como la NG y el PETN.
- Nitroalifáticos:
 - Nitroalcanos (R – CH₂ – NO₂): nitrometano (ver ecuación 15.3) [3].
 - Nitroalquenos (R = CH – NO₂): trinitrotolueno (TNT, en ecuación 15.1) y ácido pícrico.
- Nitraminas (R – NH – NO₂): ciclotrimetilentrinitramina (RDX en ecuación 15.2) y ciclotetrametilentrinitramina (HMX).

Algunas reacciones de descomposición de estos explosivos se presentan en la ecuación 15:

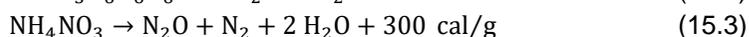
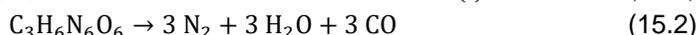
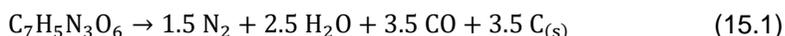


Tabla 4. Denominaciones de algunos explosivos militares.

<i>Denominación</i>	<i>Composición química</i>
C-2	RDX + TNT + DNT + NC + MNT
C-3	RDX + TNT + DNT + Tetryl + NC
C-4	RDX + Poliisobutileno + Fuel-oil
Cyclotol	RDX + TNT
DBX	TNT + RDX + AN + Al
HTA-3	HMX + TNT + Al
Pentolite	PETN + TNT
PTX-1	RDX + TNT + Tetryl
Tetrytol	TNT + Tetryl

También existen los denominados **explosivos industriales**, más propiamente denominados *non-ideal high explosives (NNIHEs)* [73] que se suelen fabricar por mezcla física de sustancias combustibles y oxidantes. Estos materiales suelen ser porosos y de baja densidad [73], usándose principalmente en la construcción y la minería bien en formato *encartuchado* (e.g., gel de dinamita) o *emulsificados* (i.e., con microscópicas gotas aceitosas en una matriz acuosa). Habitualmente, los explosivos industriales se fabrican por mezcla directa de oxidante y reductor, por ejemplo, mediante compuestos inorgánicos (e.g., fertilizantes como el *Ammonium Nitrate*) y combustibles como el gasóleo (i.e., *Fuel Oil*), alcanzándose el conocido ANFO. Comúnmente, este explosivo, se compone de un 60% de nitrato amónico, AN que actúa como oxidante y adsorbente y un 5% de combustible [67–69,73,74]. Esta mezcla aumenta un orden de magnitud la energía de reacción del AN (i.e., $\Delta H_{AN} = -36 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{ANFO} = -280 \text{ kJ/mol}$) [69], proporcionando un explosivo de elevada densidad (e.g., $\sim 1000 \text{ kg/m}^3$) [73] y una potencia equivalente al TNT de 0.76 [74] con velocidades detonación superiores a los 5000 km/s [73]. Un ejemplo de la potencia explosiva del AN, habitualmente minusvalorada, pudo observarse en el accidente de Beirut de 2020, provocando un sismo de 3.3 en la escala de Richter (véase Figura 19).

Los explosivos industriales se caracterizan por una extraordinaria estabilidad, bajo precio y alta seguridad en su manipulación [67] sin embargo, algunas de estas propiedades también representan serios problemas por su inherente baja sensibilidad a la iniciación [73]. La amenaza que suponen estos materiales principalmente reside en la sencillez con la que se pueden utilizar para fabricar artefactos explosivos y su alta disponibilidad comercial [65,67–69], estimándose un mercado mundial del AN fue superior a los 20 millones de toneladas en el año 2017.



Figura 19. Detonación accidental de un almacén de AN (Beirut 2020).

Tabla 5. Energías de activación de enlaces habituales en explosivos [3].

Familia	Enlace iniciador	Energía de enlace	Energía de activación
		[kcal · mol ⁻¹]	[kcal · mol ⁻¹]
Nitroarenos	C – NO ₂	73	70
Nitraminas	N – NO ₂	39	47
Ester nitrados	O – NO ₂	53	40
Peróxidos	R – O – O – R'	34	35

Como muestra la Figura 19, los oxidantes utilizados en explosivos industriales también tienen capacidad detonante por sí solos [73,74] aunque su detonación no sea ideal (véase color rojo en Figura 19) y se consideren relativamente seguros [73], más aún cuando en granulometrías elevadas (e.g., AN $\phi > 1$ mm) y con aditivos para inhibir la iniciación (e.g., Na₂SO₄) [73]. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos para limitar el acceso a precursores [68], hasta este momento su uso ilícito, también en Europa [75], supone un serio problema, puesto que materiales como el AN han representado la principal fuente de explosivos para bandas terroristas (e.g., IRA, ETA, FARC) [70,76].

Finalmente, la tercera categoría de explosivos la constituyen los denominados **explosivos caseros**, HME, sin aplicaciones lícitas de relevancia [72]. Esta familia agrupa a compuestos orgánicos de fácil síntesis y con precursores altamente disponibles [65]. Muestran una elevada sensibilidad (e.g., impacto, rozamiento, descarga electrostática y fricción) [12,72,77] con riesgo de autoiniciación y numerosos accidentes reportados [78]. En esta familia destacan el grupo de los *peróxidos* (i.e., R – O – O – R') [72] con potencias detonantes considerables (véase Tabla 6), el cual incluye tanto a alquilperóxidos como a peróxidos cíclicos [72]; teniendo como miembros más relevantes al peróxido de di-t-butilo (potencia equivalente TNT de 0.3) [3], triperóxido de triacetona (TATP), hexametilentetramina (HMTD) y el peróxido de metil-etil cetona (MEKP), véase Figura 20.

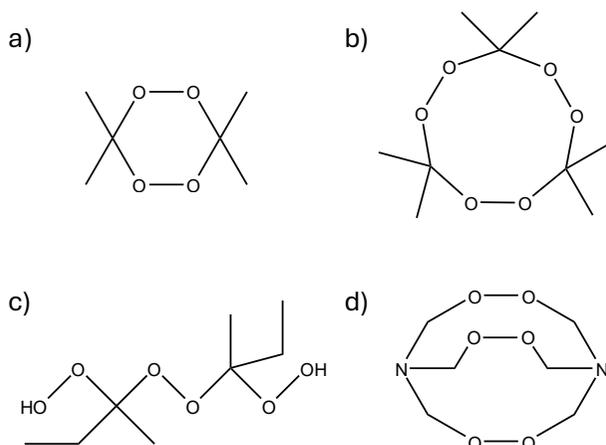


Figura 20. Peróxidos HME, a) DADP, b) TATP, c) MEKP y d) HMTD.

Tabla 6. Propiedades de los algunos peróxidos comparados con la azida de Pb [75,77,79].

<i>Explosivo</i>	DADP	TATP	HMTD	NG	Azida de Pb
<i>Fórmula empírica</i>	$C_6H_{12}O_4$	$C_9H_{18}O_6$	$C_6H_{12}N_2O_6$	$C_3H_5N_3O_9$	PbN_6
<i>Densidad [g/cm³]</i>	1.336	1.272	1.57	1.6	4.8
<i>Vel. de detonación [m/s]</i>	6773	6168	4500	7700	[4600,5100]
<i>Sensib. al impacto [J/m²]</i>	1.4	0.3	0.6	3300	[2.5, 4]
<i>Sensib. a la fricción [N · m]</i>	1	[0.1,0.3]	0.1	0.2	[0.1, 1]

De entre los peróxidos, destacan dos explosivos en estado sólido: HMTD y TATP, habitualmente considerados inestables y con potencias equivalentes al TNT de 0.60 y 0.88 respectivamente [3]:

- El HMTD es la hexametilentetramina o 3,4,8,9,12,13-hexaoxa-1,6-diazobicyclo[4.4.4]tetradecano (ver Figura 20-d). Se puede sintetizar a partir de hexamina, peróxido de hidrógeno y ácido cítrico.
- El celeberrimo TATP se nombra como triperóxido de triacetona o 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5,7,8-hexaoxaciononano, (ver Figura 20-b). Sintetizado por primera vez por Wolffenstein en 1895 [72,80,81] a partir de acetona y peróxido de hidrógeno en presencia de ácido, obtuvo primero el dímero, DADP, que estabilizó en éter por tratamiento con ácido de Caro (i.e., H_2SO_5) alcanzando el trímero TATP. También puede alcanzarse el tetrámero TrATrP, por catálisis con cloruro de estaño (IV) [75], un explosivo más estable.

Detección e identificación

La detección e identificación de explosivos sigue constituyendo una prioridad para la seguridad civil [68,69], habiéndose estimado en la década 2010-2020 más de setenta mil civiles muertos por causa de los explosivos [82]. El sistema más deseable es la denominada huella dactilar (i.e., *signature detection*) [83] combinada con una localización temprana del IED mediante identificación directa del HME, o algún compuesto relacionado (e.g., aditivos de olor). Esta problemática global, véase Tabla 7 [65,74,75], es mayor si cabe en países con conflictos armados o recientemente finalizados [68,69,82] tales como Afganistán, Libia y Colombia [69,70,82].

Tabla 7. Ataques terroristas perpetrados con IED [65,74,75].

<i>Ataque terrorista</i>	<i>Fecha</i>	<i>Explosivo</i>
<i>Millenium en aeropuerto L.A.</i>	14.12.1999	HMTD
<i>Bomba en zapato Richard Reid</i>	22.12.2001	TATP, PETN
<i>Bombas de Londres</i>	07.07.2005	TATP
<i>Bombas de Londres</i>	21.07.2005	TATP
<i>Vollsmose</i>	05.08.2006	TATP, AN
<i>Aerolíneas transatlánticas</i>	28.08.2006	HMTD
<i>Caso Glasvej</i>	17.08.2007	TATP
<i>Andrew Ibrahim</i>	29.04.2008	HMTD

<i>Explosivos en ropa interior</i>	25.12.2009	TATP, PETN
<i>Doukajev</i>	10.08.2010	TATP
<i>France Plot Marignane</i>	14.03.2013	TATP, ANFO
<i>Atentado maratón Boston</i>	15.04.2013	Pólvora
<i>Ataques de París</i>	13.11.2015	TATP
<i>Incidentes en NY</i>	17-19.10.2016	HMTD
<i>Atentados de Bruselas</i>	22.03.2016	TATP
<i>Atentados de Cataluña</i>	17.08.2017	TATP

Análisis de laboratorio

Una identificación de explosivos, incluso a nivel de traza, puede realizarse con relativa facilidad en condiciones de laboratorio, empleando técnicas cromatográficas (e.g., GC-DESI acoplamiento a desorción por electrospray [80] y GC-MS [72]). Por el contrario, una detección en campo continúa resultando más complicada con equipos analíticos [69] como los detectores de trazas (e.g., Fido® X2 basado en el *quenching* de fluorescencia, ver Figura 21).

Identificación fuera del laboratorio

El análisis de explosivos en campo, más aún sin posible contacto con la muestra, se considera una tarea analítica extremadamente complicada y, actualmente, es uno de los límites del estado del arte para la química analítica [71,81]. La primera dificultad radica en la baja presión de vapor que suelen presentar los explosivos [68,69] por ejemplo, el ANFO solo alcanza las 180 ppb en aire en condiciones normales [68] y, en explosivos militares, aunque calentemos hasta los 220°C, durante 24 h, al RDX solo conseguiremos $3 \text{ mol}_{\text{RDX}(\text{g})} / \text{mol}_{\text{RDX}(\text{s})}$ y con el TNT solo $2 \text{ mol}_{\text{TNT}(\text{g})} / \text{mol}_{\text{TNT}(\text{s})}$ [3]. Actualmente, en muchas ocasiones la identificación de explosivos se basa en la presencia de algún producto de descomposición como amoníaco, o ácido nítrico, con elevadas presiones de vapor ($8.6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ y $3.3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, respectivamente) [69].

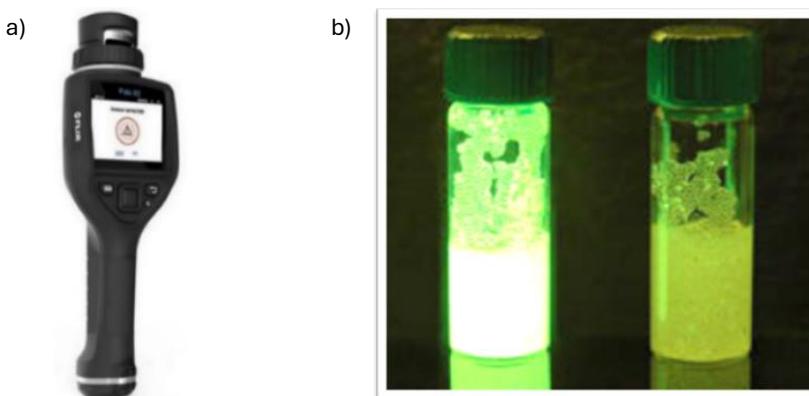


Figura 21. Detección de explosivos por fluorescencia, a) Fido® X2, b) *quenching* [69].

No obstante, debe reconocerse que se está realizando un importante esfuerzo tecnológico para el desarrollo de herramientas analíticas desplegables, con sensibilidad suficiente para detectar explosivos. En aeropuertos, por ejemplo, la espectrometría de movilidad iónica, IMS, parece estar imponiendo por su elevada sensibilidad, aunque requiera de contacto directo con el explosivo, arrastrado manualmente con hisopos de las superficies sospechosas [69] para, posteriormente, realizar una vaporización del explosivo que maximice la ionización de analito y favorezca su detección [69,84]. También, para el análisis de trazas en superficies, se han utilizado la espectroscopía Raman, SERS [69] (*l. d.* $\cong 65 \text{ mg}_{\text{TATP}}/\text{L}_{\text{aire}}$) [68,71] y la Ionización Secundaria por Electro spray, SESI [69,84]. Sin embargo, todos estos sistemas sufren serias dificultades cuando el explosivo se encuentra apropiadamente empaquetado [65,71] o se enfrentan a explosivos lábiles como los HME peróxidos [84].

El TATP se considera el HME más utilizado en nuestro entorno y cuya identificación en aire (sin contacto) continúa siendo un reto analítico [80]. Para ello, resulta especialmente útil su elevada presión de vapor (*i.e.*, $6.3 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$) [65,75] y su marcada tendencia a sublimar [72]. En laboratorio, es habitual realizar su identificación mediante FTIR, Raman y HPLC-MS [80], evitando el uso de CG por descomponer al TATP [72]; también se han reportado resultados prometedores mediante quimioluminiscencia electrogenerada [81] o sensores de óxido de grafito y disulfuro de molibdeno [85], aunque estos dos últimos métodos no detectan directamente el TATP sino a uno de sus productos de degradación: el peróxido de hidrógeno. La detección de TATP en campo, por el contrario, se sigue basando en el uso de unidades cinológicas. [86], una de las últimas especies centinelas que siguen operativas. Por todo ello, en esta tesis se ha realizado una serie de trabajos para la identificación de un HME, el TATP, de forma biomimética al sistema olfativo de los perros y, para ello, el próximo capítulo analizará el funcionamiento del sentido del olfato como técnica analítica.

El sistema olfativo animal

En los mamíferos, el olfato juega un papel primordial en la percepción del mundo, siendo el sentido más utilizado para identificar aromas, aunque se encuentre fuertemente apoyado por los sentidos del gusto y el menos conocido trigeminal (i.e., detección de sustancias irritantes) [87]. En los humanos, los receptores del sentido del olfato se encuentran en el epitelio de la cavidad nasal, debajo del bulbo olfativo (ver Figura 22) y su complejo funcionamiento se suele esquematizar como la transformación de estímulos químicos en señales eléctricas por las neuronas olfativas. El proceso de activación olfativa comienza con la unión del analito (habitualmente un compuesto orgánico volátil, VOC) con unas proteínas receptoras localizadas en la capa de fosfolípidos de la membrana celular de las neuronas olfativas [69]. Estas células, funcionan como transductores que envían señales inespecíficas a los glomérulos olfativos (en torno a 5 000 unidades en los humanos), a través de las células mitrales dirigidas hacia el cerebro [87]. El elevado número de neuronas olfativas (i.e., ~100 millones para los humanos) [69] contrasta con su escasa variedad (menos de 100 tipos diferentes) [87,88] y constituyen los receptores transmembrana quimioreceptivos más relevantes en el ser humano.

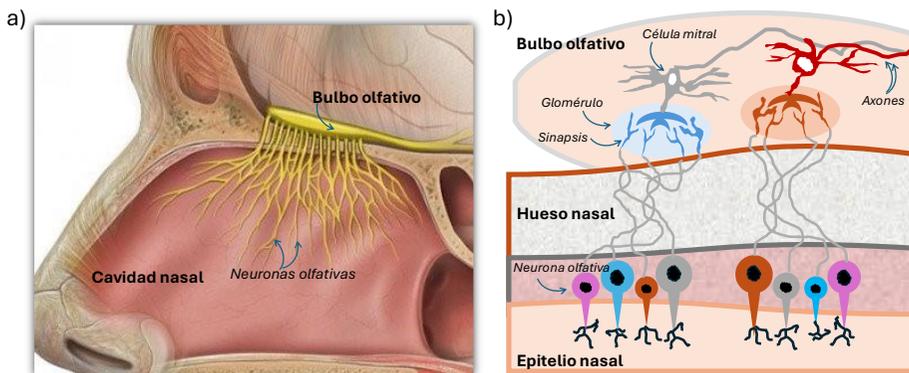


Figura 22. Anatomía del sistema olfativo, a) elementos principales, b) esquema de conexiones.

Además, estas células olfativas presentan una vida media relativamente baja y no son especialmente sensibles [87] lo que traspasa la responsabilidad de incrementar la sensibilidad al proceso neural, pudiendo llegar a mejorarla hasta en 3 órdenes de magnitud [88,89]. Puede resultar extraño el concepto de incrementar la sensibilidad por encima de la que proporciona un sensor, sin embargo, es un proceso habitual en otras disciplinas (e.g., señal de GPS) y, además, se ha demostrado experimentalmente en aquellas situaciones en las que las funciones de entrada al sensor (i.e., forma temporal de la concentración) no son estacionarias [90] y sufren un elevado ruido blanco.

El proceso neural, crítico en la identificación de olores conocidos, se cree que modeliza las respuestas de cada uno de los tipos de receptores olfativos,

teniendo en consideración el patrón de la función de entrada. En este sentido, se han desarrollado numerosos intentos de modelización matemática del proceso neural buscando imitar la activación de las células del glomérulo olfativo, sin demasiado éxito hasta el momento [88,91]. Se cree que imitar el comportamiento biológico, mediante algoritmos matemáticos, debería conllevar metodologías complejas [69] sin embargo, el proceso se simplifica si se divide la tarea en cuatro procesos neurales separados [88]:

- 1- Memoria olfativa y reconocimiento de patrones: la huella dactilar olfativa de una serie de compuestos, previamente almacenada en el cerebro, se reconoce independientemente de los cambios en la intensidad de la señal.
- 2- Eliminación de fondo: cuando un olor, aunque sea sutil, se encuentra mezclado con señal de fondo, habitualmente puede ser identificado.
- 3- Separación de componentes: cuando unos pocos olores conocidos se encuentran mezclados, se suelen utilizar las fluctuaciones relativas de cada componente para identificar cada uno de los olores.
- 4- Localización de emisores: la mezcla de olores, procedentes de diferentes objetos, suele producirse por flujos turbulentos en el caudal de entrada, utilizándose estas fluctuaciones para identificar las diferentes fuentes.

El caso más sencillo de percepción olfativa involucra a una única molécula (ver Tabla 8-a) [92] aunque, lo habitual, es que la mayor parte de los aromas impliquen cientos de compuestos químicos indistinguibles (e.g., la sensación de oler café se muestra en la Tabla 8 b).

Tabla 8: a) Olores simples reconocibles, b) constituyentes conocidos del olor a café [92].

a)			b)	
<i>Compuesto químico</i>	<i>ID.</i>	<i>Umbral</i> <small>(ppb en agua)</small>	<i>Familia</i>	<i>nº comp.</i>
Diacetilo	Cerveza	500	Furanos	108
Trans-2-hexenal	Hojas verdes	316	Pirazinas	79
Geraniol	Rosa	290	Pirroles	74
5-isopropil-2-metilfenol	Tomillo	86	Cetonas	70
Limoneno	Limonas	10	Fenoles	44
Cis-4-heptenal	Pescado	0.04	Hidrocarburos	31
Octa-1,5-dien-3-ona	Mantequilla	0.01	Ésteres	30
2-isobutil-3-methoxipirazina	Pimienta	0.002	Aldehídos	28
α -Terpenitiol	verde		Oxazoles	28
	Uvas	0.00002	Tiazoles	27
			Tiofenos	26
			Aminas	21
			Ácidos	20
			Alcoholes	19
			Piridinas	13
			Tioles	13

Actualmente, la respuesta biológica a los aromas se considera logarítmica, utilizándose en algunos sensores [93] para realizar una identificación [88].

Quimiorrecepción olfativa

La quimiorrecepción se suele definir como un proceso de los seres vivos para detectar compuestos químicos [69]. El olfato, con sus *sensillum* (véase Figura 23), juega un papel esencial en la quimiorrecepción olfativa, permitiendo detectar amenazas a nivel de trazas (e.g., descomposición en la comida) [84] y que continúa siendo utilizado como instrumento principal en industrias que evalúan aromas (e.g., cosméticos y perfumes) así como en la industria agroalimentaria (e.g., enranciamiento del jamón y vinos).

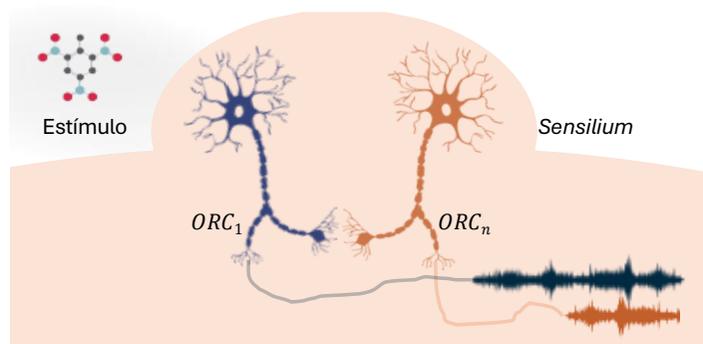


Figura 23. Esquema biomimético de funcionamiento del *sensillum*.

Las evaluaciones que impliquen una quimiorrecepción olfativa asumen cierto grado de subjetividad y suelen implicar una severa limitación tecnológica de la química analítica. Cuando su uso sea inevitable, se busca minimizar la subjetividad mediante el entrenamiento de grupos de expertos con el consiguiente coste económico y escasa disponibilidad de candidatos, por las necesarias capacidades innatas. Además, la sensibilidad del olfato humano puede ser insuficiente para la tarea o, su ejecución, suponer un riesgo para la integridad, en esos casos se suele recurrir a *especies centinela* (e.g., canarios frente el gas grisú en minas y gatos frente a la contaminación por mercurio en el pescado) [94]. Sin embargo, el uso de animales se encuentra sujeto a no pocas polémicas éticas e implica limitaciones por las necesidades de entrenamiento y la necesaria comunicación humano-animal [95]. Por ello, se están realizando investigaciones en ingeniería bioquímica, mediante la hibridación de sistemas electrónicos y biológicos en los llamados *ciborgs* [96].

Históricamente, las especies centinelas han sido sustituidas por equipos analíticos en el momento que se ha alcanzado una sensibilidad suficiente para identificar vapores, gases u olores. Este proceso de desplazamiento de los seres vivos ha aportado objetividad y precisión a la medida. Sin embargo, esta sustitución se vuelve complicada cuando el número de especies químicas es elevado y en concentraciones por debajo de la parte por millón, ppm [70]. Cuando sea posible disponer de un laboratorio, las técnicas cromatográficas suponen una herramienta muy interesante por acoplamiento con sistemas de

introducción de muestra de espacio en cabeza (i.e., *headspace*) [83]; sin embargo, sus elevadas dimensiones, precio y la cualificación del operador, limitan mucho el uso de la GC en aplicaciones fuera del laboratorio. Por razones de seguridad, o privacidad, en la identificación de explosivos son habituales requerimientos adicionales tales como la teledetección, o *standoff*, reducidos tiempos de análisis y umbrales de detección por debajo de la ppm. Todos estos condicionantes hacen inviables a la mayor parte de los equipos analíticos en el trabajo de campo, conllevando la introducción de especies centinela como las unidades cinológicas.

Unidades cinológicas

Serías limitaciones analíticas en campo para la detección a distancia de agentes CBRNe han provocado una amplia implantación de las *especies centinela*, destacando las unidades cinológicas en la detección de explosivos [65,68,71,86]. Actualmente, los perros están considerados como una de las alternativas más sensibles [86] robustas y flexibles a la mayor parte de los escenarios [68]. Además, estas unidades caninas también suelen utilizarse contra el tráfico ilícito de drogas, la importación de alimentos y en tareas de rescate. Habitualmente, las unidades cinológicas se denominan *K9* por su homofonía con el término inglés *canine* y, en particular, las unidades especializadas en detectar explosivos se denominan *EDD* (*explosive detection dogs*) [95].

El uso de los EDD se basa en disponer de un sistema olfativo muy sensible, pudiendo detectar sustancias incapaces para los humanos. Su principal ventaja, frente a otras especies centinelas, es que pueden realizar un análisis inteligente de la información y ofrecen una elevada movilidad. Sin embargo, los conflictos morales (e.g., véase en la Figura 24 la distancia del entrenador al animal en sendos procesos de desminado) [68,69] y las dificultades de comunicación imposibilitan realizar verificaciones del proceso de detección[86]. Además, debe considerarse que los animales tienen una limitada jornada de trabajo [86,95] y elevados costes económicos asociados a su ciclo de vida [95].

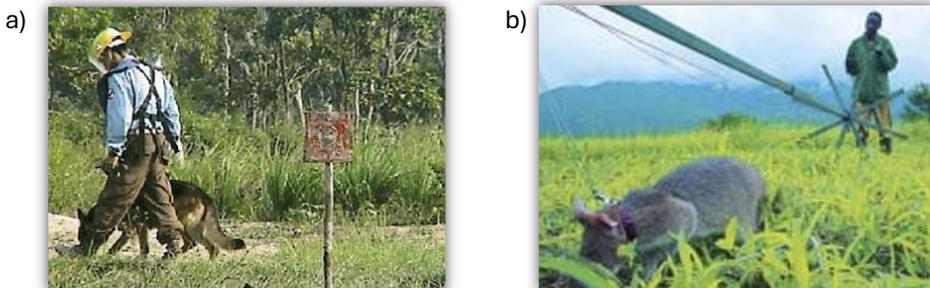


Figura 24. Desminado con a) perro y b) rata gigante africana.

Otras especies centinelas como los roedores, ofrecen un menor peso, mayor sensibilidad olfativa y mayor resistencia a climas tropicales [86], además de eliminar muchos de los conflictos morales, sin embargo, la comunicación es aún más difícil que con EDD.

Numerosos estudios científicos se han realizado para intentar determinar la fiabilidad de una detección por EDD, con explosivos de diferente pureza y numerosos distractores [77] entre los que se incluyen compuestos químicos y elementos de la vida cotidiana. En el primer grupo de distractores destaca la L-carvona, acetato de amilo, α -ionona, amil butirato y anisol [97], mientras que en el segundo grupo suelen usarse canicas, corchos de botellas de vino o ajos [77]. En este sentido, destaca un trabajo de Williams, Johnston y Waggoner [97] en el que, a numerosos EDD se les proporcionaban tres opciones para elegir: una corriente de aire limpio, otra con aire que había pasado por el explosivo y, finalmente, una tercera corriente de aire con compuestos minoritarios del explosivo. Estos experimentos emplearon analitos tan conocidos como el C-4, TNT y la dinamita comercial [97] mostrando resultados que indicaban una tendencia clara de los EDD por utilizar los olores más abundantes de una sustancia para determinar su presencia buscando, en muchos casos, la recompensa rápida del entrenador (e.g., una caricia o una pelota de tenis). Cuando se estudió la respuesta de los EDD a HME como el TATP, se estimó un límite de detección de 1.8 μg , observando que grandes cantidades de TATP confundían a los perros por saturación [77], situación responsable de no detener a tiempo el atentado de Bruselas en 2016 y que, en 2017, tras la explosión en un chalé de Alcanar (Barcelona) los perros no fueran capaces de identificar 100 kg de TATP.

El objetivo de la presente tesis, en el campo de los HME, es el de proporcionar una nueva herramienta analítica que permita desplazar a las unidades cinológicas, al menos en aquellos escenarios más penosos para el animal, con intención de mejorar la seguridad ciudadana. En este sentido, se considera que los sensores quimioresistivos, para la detección de explosivos ya han demostrado sensibilidad suficiente para la detección de algunos HME [68,69] aunque su uso no se haya generalizado por ser considerados de pobre selectividad y por mostrar una respuesta no lineal [69].

Aproximaciones tecnológicas a la biomimesis en la detección olfativa de explosivos

En primer lugar, es conveniente aclarar que los términos *detección* e *identificación*, aun cuando puedan ser utilizados indistintamente en muchos contextos, deben considerarse conceptos diferentes. El primero, la *detección*, tiene implicaciones cuantitativas (e.g., 3 veces el ruido de fondo) y el segundo, la *identificación*, es de tipo cualitativo, habitualmente definido, en química analítica, como “*el dictamen basado en una búsqueda de similitudes entre*

propiedades, o características, de un compuesto químico conocido y un analito” [98] lo que, para la mayor parte de las situaciones, puede simplificarse como un proceso en el que se reconoce, o descarta, la presencia de una sustancia que se está buscando. Nótese que esta definición solo considera la denominada *identificación por similitud*, y no abarca, en ningún caso, la identificación de sustancias desconocidas, lo que queda fuera del objetivo de la presente tesis e implicaría una definición más compleja [98].

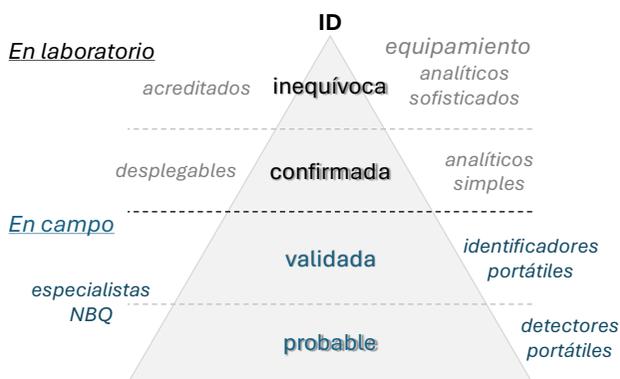


Figura 25. Niveles de identificación en la doctrina CBRNe americana [99].

De igual forma que, en un proceso de cuantificación son archiconocidas las definiciones de *límite de detección* y *límite de cuantificación*, para las identificaciones cualitativas también existen establecidos niveles que, en el campo CBRNe, suelen ser: una identificación probable, validada, confirmada e inequívoca (o definitiva). Estos niveles se han adoptado de la doctrina americana, donde se denominan *presumptive, field confirmatory, theater validation & definitive identification* (véase la Figura 25) [99]. Nótese que, con esta definición, incluso cuando se utilizan detectores con capacidad de elucidación estructural (e.g., IR, $^1\text{H-RMN}$) y con *detectores quasiespecíficos* (e.g., espectrómetros de masas), aceptar que se ha producido una identificación requiere alcanzar una respuesta positiva mediante diferentes tecnologías.

A la hora de intentar elegir detectores de campo apropiados para la identificación de explosivos, en la mayor parte de los sensores, las propiedades *sensibilidad* y *selectividad* (cada vez más traducida como *especificidad*) se encuentran enfrentadas y, a la hora de diseñar el equipo, se suele sacrificar cierta parte de la sensibilidad de los sensores, para alcanzar una solución de compromiso con la selectividad de la sustancia objetivo (e.g., analito). La aplicación de *enoses*, como alternativa a los métodos clásicos, comenzó con los primeros trabajos en el campo de la detección electrónica de gases en 1961 por parte de Moncrieff [100] que publicó “*An instrument for measuring and classifying odors*”. En esta publicación se demuestra que aun con sensores muy rudimentarios (i.e., un termistor recubierto por carbón activo

embebido en acetato de celulosa) y una electrónica sencilla (e.g., puente de Wheatstone y transistores como amplificadores) se pueden cuantificar compuestos orgánicos volátiles en aire (e.g., cloroformo y acetona) por propiedades indirectas (i.e., cambios térmicos). Posteriormente, Wilkens y Hatman en 1964 [101] publicaron “*An electronic analog for the olfactory processes*”, considerándose el primer sistema de detección de gases que, utilizando 8 electrodos de tipo redox y de forma biomimética, logró identificar 4 sustancias (i.e., humo de cigarrillo, ácido acético, dimetoximetano y 2-propenal) mediante representaciones logarítmicas. Sin embargo, el concepto de nariz electrónica, o *enose* por sus siglas en inglés, no se acuña hasta finales de los años 80, a partir de los trabajos del Prof. J.W. Gardner que utiliza sensores de semiconductores [102] y realiza la famosa ponencia del congreso de la OTAN de 1989, en la sesión de sistemas olfativos artificiales [103]. Allí se define que las *enoses* son: “...*dispositivos que comprenden un array de sensores químicos electrónicos con una especificidad parcial y que, además, disponen de un sistema apropiado para el reconocimiento de patrones capaz de identificar olores simples o complejos*” [87]. A pesar de la propuesta del Prof. Gardner, la principal dificultad que ha supuesto la utilización de sensores quimioresistivos en *enoses*, también para explosivos, radica en la reducida selectividad de los sensores [70] y dificultad para entender la señal obtenida. Además, trabajar con explosivos, aun cuando sean puros y estables (e.g., TNT de grado militar) suele implicar vapores con numerosos productos de degradación [83] que, además, se presentan en proporciones diferentes a las existentes en el explosivo sólido [83,86] (ver Tabla 9).

Tabla 9. TNT de grado militar, a) composición en sólido y b) su emisión de vapores [83,86].

a)			b)		
Compuesto	fase sólida	Vapores	Procedencia	2,4 DNT	TNT
2,4,6 TNT	99.80%	58%	Ejército de U.S.	550 ng/L	70 ng/L
2,3,5 TNT	0.08%	Trazas	Yugoslavia PMA-1	1400 ng/L	78 ng/L
2,3,4 TNT	0.02%	3%	Yugoslavia PMA-2	280 ng/L	77 ng/L
2,4 DNT	0.08%	35%			
2,5 DNT	< 0.01%	4%			
3,5 DNT	< 0.01%	Trazas			
3,4 DNT	Trazas	Trazas			
2,6 DNT	Trazas	Trazas			
Otros	-	-			

Durante el desarrollo de la presente tesis se propone una solución basada en narices electrónicas para la identificación de un explosivo particular, el TATP, basado en sensores de gases quimioresistivos, asumiéndose probada su robustez y sensibilidad para el TATP [104], a pesar de la baja presión de vapor que habitualmente presentan los explosivos. En la Figura 26 se muestra una representación gráfica que combina la presión de vapor de algunos de los explosivos más comunes con algunos de los límites estimados para la

identificación de explosivos y que, en el mejor de los casos, deberían considerarse especulativos.

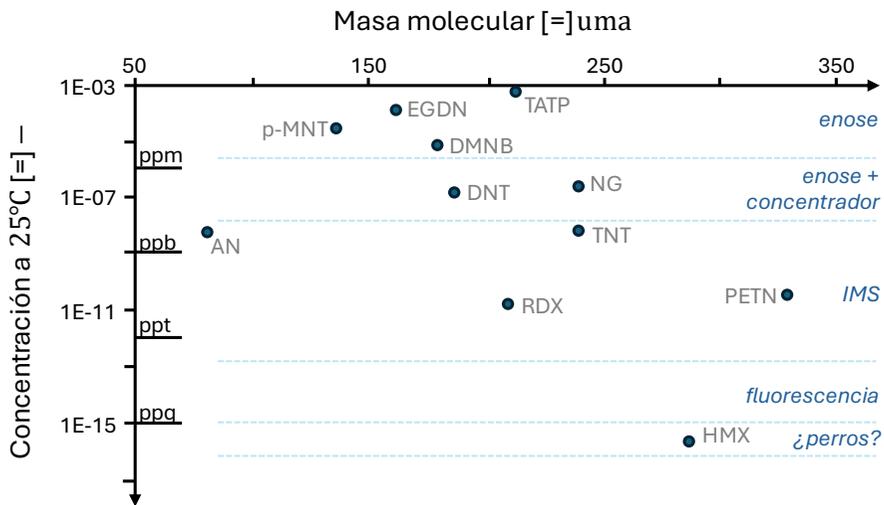


Figura 26. Explosivos y límites de identificación para detectores.

Narices electrónicas

En química analítica, sigue considerándose que la selectividad de un sensor es una de las propiedades más deseadas. Sin embargo, si realizamos un planteamiento biomimético, es menos justificable que detectores con una elevada sensibilidad, aun cuando presenten pobre selectividad, sean descartados. La investigación en la identificación de vapores, mediante sistemas electrónicos, tiene como hito relevante el trabajo, publicado en 1982, de Persaud y Dodd [105], considerado el primer sistema olfativo artificial.

El concepto básico de la detección de vapores químicos mediante un *array* de sensores consiste en utilizar diferentes *features* (en adelante propiedades o características) de la señal procedente de cada uno de los detectores para, después, intentar una identificación de la sustancia mediante algoritmos matemáticos [106]. Este, es el principio más habitualmente empleado en las narices electrónicas [86], cuya arquitectura biomimética más común se presenta en la Figura 27. Habitualmente, el proceso de identificación se inicia con vapores interaccionando con los materiales activos de los sensores para, posteriormente, obtener algún tipo de señal que pueda ser procesada y analizada. No existe limitación en qué tipo de sensores pueden ser utilizados en una nariz electrónica, sin embargo, en la Tabla 10 se recogen las principales familias utilizadas en *enoses*, teniendo en común que utilizan sensores con respuesta en forma de señal eléctrica cuantificable y que son manejables mediante una electrónica sencilla.

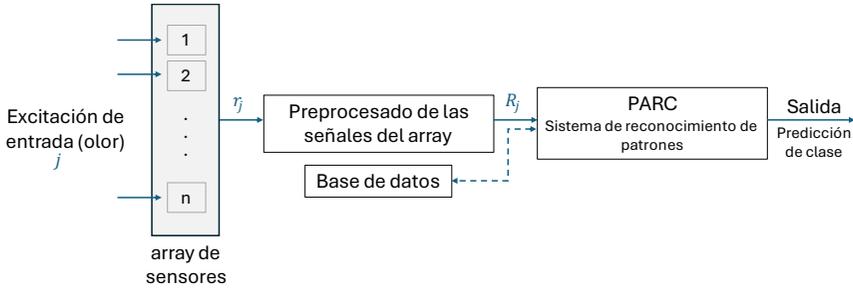


Figura 27. Estructura básica de una nariz electrónica [90].

En condiciones normales, cada sensor, i , será capaz de producir una señal en el dominio del tiempo $x_{ij}(t)$ como respuesta a un compuesto presente en el aire j . Además, es de esperar que $x_{ij}(t)$ se encuentre fuertemente influido por parámetros tales como la velocidad de flujo, naturaleza del analito y condiciones ambientales (e.g., temperatura y humedad) [90]. En una modelización de la respuesta del sensor, es habitual asumir una forma para la función de entrada (perfil temporal de la concentración del analito), preferentemente de tipo estático, aunque en muchos sensores la función de salida (i.e., respuesta temporal del sensor) puede ser variable [90].

Tabla 10. Familias de sensores habitualmente utilizadas para gases.

<i>Material activo</i>	<i>Tipo de sensor</i>	<i>Aplicación</i>
<i>Semicond. MOx</i>	Quimioresistivos	Combustibles
<i>Catalizadores metálicos</i>	Térmicos, e.g., pelistor	Combustibles
<i>Capas lipídicas</i>	Acústicos e.g., piezoeléctricos/SAW	Orgánicos
<i>Ftalocianinas</i>	Quimioresistivos	NO _x , H ₂ , NH ₃
<i>Polímeros conductores</i>	Quimioresistivos	NH ₃ , alcoholes
<i>Electroquímicos</i>	Potenciométricos/amperométricos	NH ₃ , CO, etanol
<i>Semicond. orgánicos</i>	Ópticos (e.g., absorción de IR)	CH ₄ , CO ₂ , NO _x

En todo caso, la respuesta del *array* de sensores, en una nariz electrónica, puede ser representada por una matriz de datos, \mathbf{R} , que, en el dominio del tiempo irá acompañada de un vector temporal, \mathbf{t} (ver ecuación 16).

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} r_{11} & \cdots & r_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{t1} & \cdots & r_{tn} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{t} = \begin{pmatrix} t_1 \\ \vdots \\ t_t \end{pmatrix} \quad (16)$$

donde n es el número de sensores del array en la nariz electrónica y t es el instante temporal en el que se registra la señal. Habitualmente $\Delta t = t_t - t_{t-1}$ es constante.

Puede observarse que, en la ecuación 16, existen indicios de sensibilidad cruzada en la respuesta de los sensores al presentar, la matriz \mathbf{R} , términos no nulos fuera de la diagonal principal, ayudando al reconocimiento de patrones [69], incluso cuando el número de compuestos a identificar, m , sea superior al número de sensores n [90].

Actualmente, en el campo de la detección de gases los detectores de tipo semiconductor de óxido metálico, MOx, presentan una amplia implantación en alarmas de vapores tóxicos y en la monitorización de gases inflamables [107]. Por ello, existen numerosas investigaciones que los caracterizan y proponen mecanismos de respuesta [107–109]. En la construcción de un sensor MOx (e.g., SnO₂) es habitual el dopado superficial que involucren catalizadores metálicos elementales (e.g., Pt, Pd). Uno de los mecanismos de respuesta más aceptados para los MOx implica asumir reacciones redox superficiales que involucren al oxígeno ambiental previamente quimisorbido, habitualmente registrando el cambio en la resistividad eléctrica del MOx [107]. Operando a temperaturas elevadas, estos materiales, muestran una especial sensibilidad frente a hidrocarburos en el rango de 0.1 a 100 ppm [110] aunque como desventajas destacan su elevado consumo energético y una importante tendencia al envenenamiento superficial. Para los principales MOx, algunas de las propiedades más relevantes se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Comparación de algunas propiedades de MOx utilizados como sensores [110].

MOx	T ^a [°C]	Conc. [ppm]	Resp. (R _s /R _o)	t. de resp.[s]	t. de recuperación[s]
WO ₃	150	125	1.26	150	100
rGO/SnO ₂	60	500	22	144	210
NiO/SnO ₂	180	500	56	80	70
PVF/TiO ₂	150	600	0.84	66	107
TiO ₂ /rGO	-	500	0.09	100	150
La ₂ O ₃ /ZnO	342	0.4	0.42	297	180
SnSe/SnO ₂	-	10	0.08	28	32
Pr – SnO ₂	210	50	20	40	40

Sensores de óxidos metálicos

En el año 1956, John Bardeen, Walter Brattain y William Shockley recibieron el premio Nobel en Física [111] por el desarrollo de unos pequeños semiconductores denominados transistores. Además, estos estudios demostraron que, la adsorción de algunos gases sobre la superficie de un semiconductor, podrían proporcionar un cambio en la resistencia eléctrica del material [112] creando una región rica en electrones denominada *depleted layer*, abriendo la puerta al desarrollo de nuevos sensores de gases. Los primeros estudios se realizaron con óxido de zinc, ZnO, [70] pero actualmente, por su mayor sensibilidad y menor temperatura de operación, se ha impuesto el óxido de estaño, SnO₂ [113]. De forma general, los óxidos metálicos, MOx, de naturaleza semiconductor pueden ser clasificados como tipo-*n* o tipo-*p*. En el modelo de bandas, los de tipo-*n* emplean electrones como portadores de carga y, los de tipo-*p*, utilizan como portadores de carga los huecos, *h*⁺, y el

aporte electrónico los aniquila, aumentando la resistencia eléctrica del semiconductor, véase la Figura 28 [114].

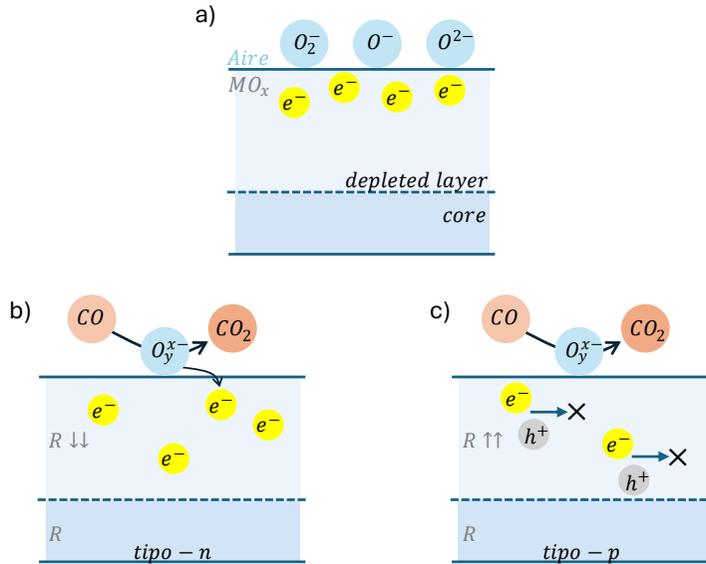


Figura 28. Modelo de respuesta en un MOx, a) oxígeno adsorbido y reacción en b) semiconductor de tipo-n y, c) de tipo-p.

Existen numerosas diferencias significativas en la respuesta de ambos semiconductores, como por ejemplo los cambios en la conductividad, σ , en función de la concentración de iones oxígeno tal y como se muestra en la Figura 29 [107]. En todo caso, se encuentra ampliamente aceptado el mecanismo en el que se liberan de electrones por las reacciones superficiales que afectan a la banda de conducción y, por tanto, reducen la resistencia eléctrica del semiconductor tipo-n, aumentándola en los de tipo-p para moléculas reductoras.

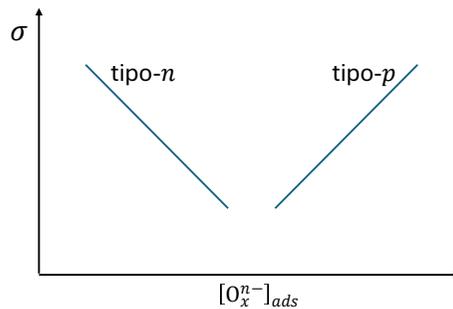


Figura 29. Efecto de los iones oxígeno adsorbidos sobre la conductividad en MOx [107].

Habitualmente, se consideran más sensibles a los sensores de gases de tipo-n para estructuras comparables [115].

El óxido de estaño, o SnO_2 , es un semiconductor de tipo- n , con un ancho gap en el entorno de los 3.6 eV [116,117], en el que las vacantes de oxígeno actúan como donadores de electrones [118]. La fabricación de sensores con este material suele realizarse mediante metodologías sol-gel o con precursores poliméricos [119], depositando capas porosas del SnO_2 sobre soportes rígidos, aislantes eléctricos y refractarios.

Los cristales de SnO_2 son polares y anisótropos, cristalizando en una estructura de rutilo tetragonal y con espacio de grupo $D_{4h}[P4_2/m]$ [120]. Su celdilla unidad contiene seis átomos, dos de estaño y cuatro de oxígeno, siendo cada átomo de estaño el centro de seis átomos de oxígeno situados en las esquinas de un octaedro regular y, por su parte, los tres átomos de estaño se sitúan en las esquinas de un triángulo equilátero. La estructura tiene una coordinación 6:3, con parámetros de red $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ y $c = 3.185 \text{ \AA}$. Los radios iónicos para O^{2-} y Sn^{4+} son 1.40 y 0.71 \AA respectivamente.

El comportamiento semiconductor del SnO_2 (véase Tabla 12) es debido, en gran parte, a una falta de estequiometría en sus cristales, principalmente por exceso de átomos metálicos y/o defecto de átomos de oxígeno. Sin embargo, también son muy relevantes, en sus propiedades eléctricas, otros factores como la temperatura de operación y los dopantes.

Tabla 12. Propiedades eléctricas de monocristales de SnO_2 a 300K (a) medidas experimentales, (b) concentración donadores ($N_d - N_a$) y (c) energía de ionización de los donadores, E_d [117].

Muestra	(a)	(a)	(b)	(b)	(c)
	$n[\text{cm}^{-3}]$	$\mu_H[\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	$(N_d - N_a)_{Hall}$	Schottky	$E_d[\text{meV}]$
$A_{(sb \text{ doped})}$	$2.2 \cdot 10^{18}$	150	$>2.2 \cdot 10^{18}$	$1.5 \cdot 10^{18}$	10-15
$B_{(sb \text{ doped})}$	$8.6 \cdot 10^{16}$	240	$9.4 \cdot 10^{16}$	$8.4 \cdot 10^{16}$	27.5
C	$8.5 \cdot 10^{15}$	260	$9.2 \cdot 10^{15}$	$7.9 \cdot 10^{15}$	34*, 140**

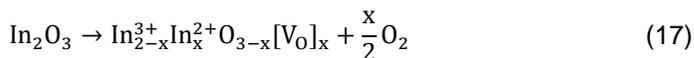
donde n es la concentración de portadores de carga, μ_H movilidad Hall, * el nivel de ionización simple del oxígeno y ** el de ionización doble.

Otros MOx, existen numerosas alternativas al óxido de estaño (ve Tabla 13).

Tabla 13. Algunos MOx utilizados como sensores de gases.

MOx	Tipo	Estructura física	Ref.
ZnO	n	Nanobarras	[121,122]
		Nanohilos	[123]
		Lámina gruesa	[70,124]
CuO	p	Nanocintas	[125]
		Nanohilos	[126]
TiO ₂	n	Nanopartículas	[124]
		Nanofibras	[127]
WO ₃	n	Nanohilos	[122]
NiO	p	Nanohilos	[128]
In ₂ O ₃	n	Nanohilos	[122]

El planteamiento de un mecanismo de respuesta para los MOx tiene, como objetivo principal, proporcionar una explicación a los cambios de conductividad superficial de los semiconductores cuando entran en contacto con diferentes analitos. Aunque existen numerosas propuestas, la mayor parte de ellos son similares al propuesto para el SnO₂ por ejemplo, para el óxido de indio suele aceptarse el mecanismo de la reacción 17 [122].



Las propiedades físicas y la respuesta de un MOx

La respuesta de un MOx está afectada por numerosas variables, tales como la disposición de la capa activa (e.g., lámina o cilindro), espesor, tamaño de grano, porosidad del semiconductor y dopaje superficial. A continuación, se analizarán algunas de estas propiedades con suficiente detalle para ser utilizadas en modelos de respuesta.

Dopaje superficial

El tipo de dopaje superficial en los MOx es una de las principales características a tener en consideración en la elección de un sensor de gases [107], siendo habitual el uso de metales nobles y óxidos metálicos [109,114]. Mediante la modificación superficial de las propiedades electrónicas y químicas del MOx, se puede aumentar tanto su sensibilidad como su selectividad [109,114,115] además de poder bajar la temperatura de operación [114]. En la Tabla 14 se muestran algunos de los MOx junto con sus dopajes más habituales y los analitos diana para los que se recomiendan. Aunque las causas de esta sensibilización siguen bajo discusión [109], se suele aceptar que existen dos formas en las que los catalizadores afectan a la región de contacto intergranular y, como consecuencia, a la resistencia eléctrica: la primera es el control del nivel de Fermi (i.e., sensibilización electrónica) y la segunda es el *spillover* (i.e., sensibilización química) [114].

Tabla 14. Dopajes de algunos semiconductores y analitos diana más habituales.

<i>MOx (dopante)</i>	<i>Tipo</i>	<i>T^a [°C]</i>	<i>Analitos</i>
ZnO (Al)	<i>n</i>	200	H ₂
ZnO (-)	<i>n</i>	450	CCl ₂ F ₂ , CHClF ₂
ZnO (-)	<i>n</i>	280-470	CO
ZnO (Al, In, Ga)	<i>p</i>	350	NH ₃
WO ₃ (Pt)	<i>n</i>	250-400	N ₂ H ₄ , NH ₃ , H ₂ S
WO ₃ (-)	<i>n</i>	500	CO, CH ₄ , SO ₂
TiO ₂ (Ru)	<i>n</i>	560	(CH ₃) ₃ N
BaTiO ₃ (Ag)	<i>n</i>	300	CO
Cr ₂ O ₃ (Ti)	<i>n</i>	420	(CH ₃) ₃ N
In ₂ O ₃ (Mg, Zn)	<i>n</i>	420	(CH ₃) ₃ N

La **sensibilización electrónica** es un proceso por el que se controla al portador de carga mediante una transferencia electrónica entre dopante y semiconductor, debido a sus diferentes funciones de trabajo. Habitualmente, con el dopaje se produce un aumento de la *depleted region* [114] incrementando la barrera de potencial entre MOx y dopante.

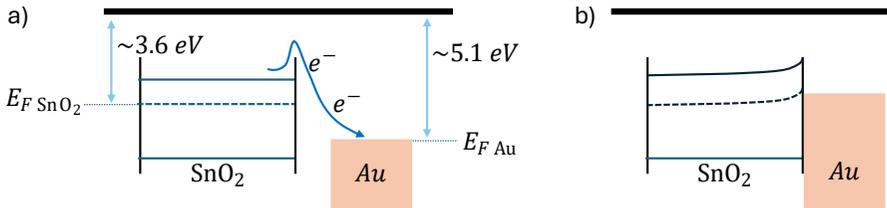
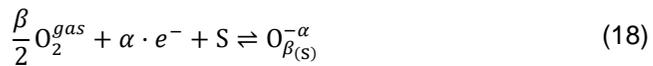


Figura 30. Dopaje con oro, a) transferencia de electrones y b) doblado de bandas [129].

Un ejemplo bien documentado es el dopaje con metales nobles cuyas funciones de trabajo, superiores a la de los óxidos metálicos, provoca un incremento en la resistencia en los semiconductores de tipo-*n* [114]. En la Figura 30 se muestra un esquema de la transferencia electrónica entre el semiconductor de SnO₂ y Au como dopante [114,129].

Por otra parte, la **sensibilización química** es un mecanismo que implica efectos catalíticos sobre la ruptura homolítica de los átomos de O₂ quimisorbidos superficialmente mediante sus respectivos iones [108]. Se ha demostrado que, a temperaturas entre 100 y 500°C los MOx son capaces de interactuar con el oxígeno ambiental, provocando una ionosorción del oxígeno molecular, O₂, como proceso dominante por debajo de 150°C (véase Figura 31) cambiando a temperaturas superiores de 150°C por la ionosorción atómica del oxígeno: O⁻ y O²⁻ [130]. Ambos procesos se representan en la reacción 18 para la quimisorción del oxígeno sobre la superficie del MOx a cualquier temperatura [130,131].



donde S corresponde con una posición vacante en la superficie del MOx, utilizándose como subíndice cuando la sustancia se encuentra adsorbida en la superficie, α y β toman valores de 1 o 2, denotando el nivel de ionización y la naturaleza (i.e., atómica o molecular) de la especie adsorbida.

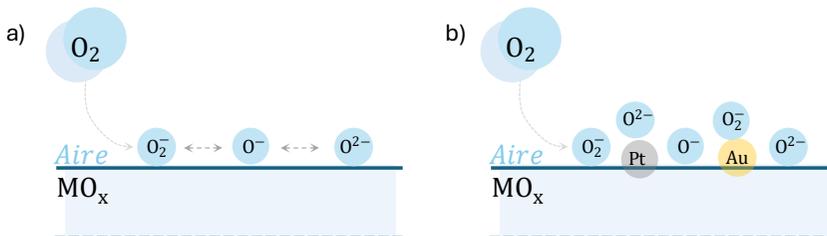


Figura 31. MOx, a) adsorción superficial, b) incremento por dopantes [114].

La sensibilización química es capaz de reducir la energía de activación de la reacción redox, siguiendo una cinética de tipo Arrhenius (ver ecuación 19) [115]. Una posible reducción de la energía de activación facilitaría la adsorción de los iones sobre la superficie del óxido metálico [114], a la vez que aumentaría la tasa de electrones retirados de la banda de conducción del MOx, teniendo como consecuencia un aumento en la sensibilidad del sensor [115]. En la Tabla 15 se presenta una reducción de la energía de activación por dopaje con Au en tres MOx [115].

$$S = e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (19)$$

donde S es la respuesta del sensor, E_a , la energía de activación, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura del sensor.

Tabla 15. Efecto en la E_a por dopaje superficial con Au en tres MOx.

<i>Analito diana</i>	$\Delta E_a^{WO_3-Au}$ [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta E_a^{SnO_2-Au}$ [kJ · mol ⁻¹]	ΔE_a^{NiO-Au} [kJ · mol ⁻¹]
Eter	39.3	9.37	39.6
Tolueno	44.8	12.7	23.7
Amoniaco	54.5	12.1	17.8
Ácido sulfhídrico	226	-11.7	11.1

donde $\Delta E_a^{X-Au} = E_a^X - E_a^{X-Au}$.

El efecto de los dopantes puede llegar a multiplicar por 20 la respuesta del sensor, aunque lo habitual es alcanzar factores multiplicadores de la sensibilidad comprendidos entre 2 y 5 [115]. Los dopantes más utilizados son metales en estado fundamental y sus óxidos: Au, Ag, Pd, CuO, NiO y Co₃O₄ [110,132] en tamaños nanométricos [114]. También destacan por su relevancia los óxidos de tierras raras (e.g., La₂O₃ – SnO₂) provocando un aumento de la densidad de sitios activos, mejora en la eficiencia en la excitación electrónica e incremento en la vida media de los electrones libres. La mayor parte de las justificaciones a todas las mejoras, producidas por las tierras raras, suelen realizarse aludiendo a la disponibilidad de niveles electrónicos 4f de transición en lantánidos y actínidos [110].

Efecto del calentamiento

La mayor parte de los MOx cambian sus propiedades eléctricas con la temperatura [107,115], aumentando su selectividad y sensibilidad a mayor temperatura, ver Figura 32. Por su parte, la sensibilidad, S_a , de los MOx, se suele definir como la relación entre la resistencia eléctrica del sensor al aire, R_{aire} , y en presencia de un analito R_{gas} (ver ecuación 20). Esta sensibilidad, en la mayor parte de los MOx aumenta hasta cerca de los 250°C [107,115,118].

$$S_{reductores} = \frac{R_{aire}}{R_{gas}}, \quad S_{oxidantes} = \frac{R_{gas}}{R_{aire}} \quad (20)$$

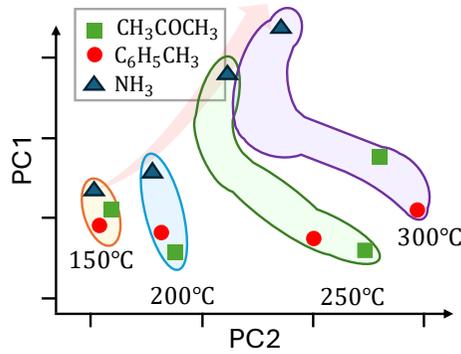


Figura 32. PCA de respuesta para sensores MOx de 150 a 300°C [115].

En particular, la selectividad para el SnO₂, con la mayor parte de los analitos, se incrementa hasta los 300°C, facilitando discernir entre CO y CH₄. A temperaturas más altas, cerca de los 500°C, se pierde esa capacidad [107]. En la Figura 33 se puede observar algunos ejemplos de la respuesta del SnO₂ con diferentes dopantes y analitos [109].

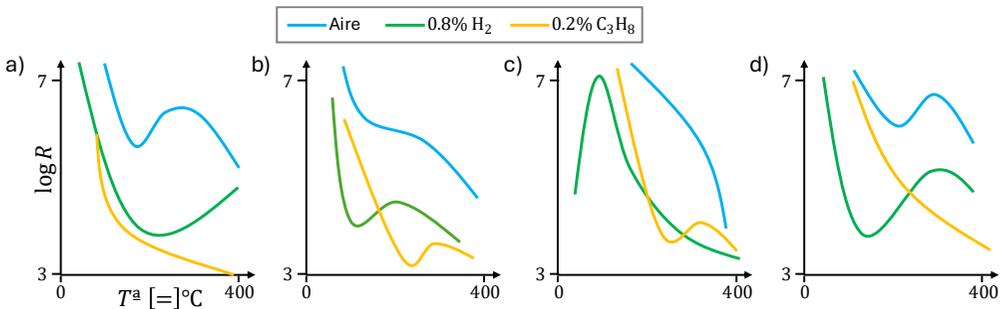


Figura 33. Respuesta eléctrica de a) SnO₂ y con dopantes (0.5%_w) b) Pd, c) Pt y d) Ag [109].

El uso habitual de los sensores MOx suele realizarse a una temperatura elevada y fija, aprovechando el efecto Joule de resistencias de Ni – Cr integradas en su estructura. Sin embargo, resulta interesante conocer la respuesta dinámica del sensor [131] para poder realizar ciclados térmicos (e.g., desorber contaminantes). En la Figura 34 se presentan dos ejemplos de la respuesta dinámica típica de un SnO₂ [118,131].

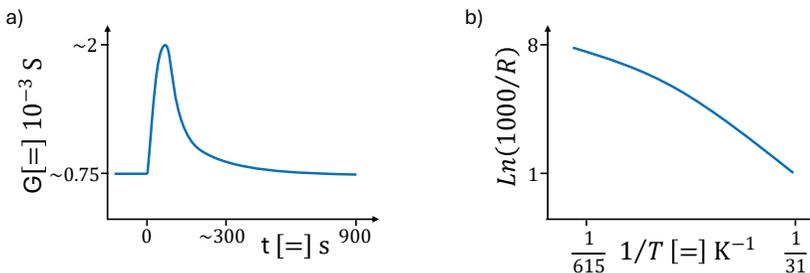


Figura 34. Respuestas dinámicas del SnO₂ a) de 615 a 718 K [131], b) ciclados térmicos [118].

Son habituales las modelizaciones de la respuesta dinámica de los sensores (i.e., cambio superficial de T_1 a T_2) de SnO_2 desde un punto de vista meramente matemático, como por ejemplo mediante la ecuación 21 [131].

$$G(t) = G_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + G_p \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau T}}\right) + G_f \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau T}}\right) \quad (21)$$

dado que $G(T, t)$, tal que $G_1 \equiv G(T_1, \infty)$, $G_p \equiv G(T_2, 0)$ y $G_f \equiv G(T_2, \infty)$

donde T es la temperatura del sensor, t es el tiempo del ensayo, τ es la constante de tiempo (véase Tabla 16) correspondiente al cambio de la conductancia en la temperatura final, T_2 .

Tabla 16. Constantes de tiempo, τ , con energía de activación, E_τ , correspondiente a T_1 [131].

[O ₂]	τ [s]	
10 ⁶ ppm	$\tau \cong 1.22 \cdot 10^{-4} \cdot e^{E_\tau \left(\frac{1}{k_B T_2}\right)}$	$E_\tau \cong 0.79$ eV
5000 ppm	<i>Estado intermedio</i>	
1 ppm	$\tau \cong 180 \cdot e^{E_\tau \left(\frac{1}{k_B T_2} - \frac{1}{k_B T_1}\right)}$	$E_\tau \cong 0.42 \pm 0.1$ eV

Mecanismos y modelos de respuesta en MOx

Los numerosos mecanismos de respuesta para MOx suelen enfocarse hacia la justificación de algún aspecto físico, o químico, relacionado con el hecho experimental de que los MOx sean capaces de cambiar su conductividad en presencia combinada de vapores químicos y oxígeno ambiental. La mayor parte de estos mecanismos se apoyan sobre la teoría de bandas [133] (véase Figura 35) [113], mientras que la elevada sensibilidad de los MOx [131] suele relacionarse con la superficie específica del material sensible, en parte, por el proceso de fabricación (e.g., sinterizado) y, por aumento en los sitios activos (e.g., dopado superficial) [110].

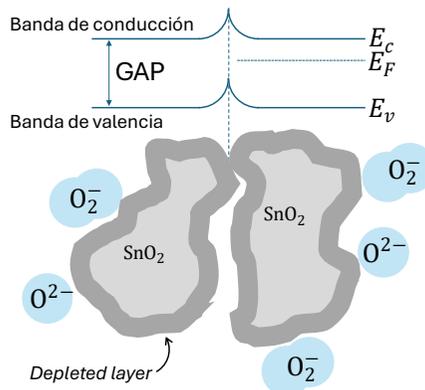


Figura 35. Esquema de bandas en dos granos sinterizados.

Actualmente, se considera que en la respuesta de los MOx deben tenerse en cuenta, al menos, tres procesos físicos [117]:

- 1- Adsorción superficial de los gases sobre el semiconductor, afectando a los portadores de carga en la banda de conducción. Destaca el marcado efecto que provoca el O_2 ambiental que deja iones superficialmente adsorbidos para, posteriormente, reaccionar con el analito de interés.
- 2- Intercambio iónico entre semiconductor y analito, formándose una capa superficial en el semiconductor con una estructura electrónica y conductividad propias, diferentes del material semiconductor más profundo (i.e., *core*).
- 3- Reacciones redox superficiales que alteran la estequiometría del semiconductor.

Por lo tanto, el primer proceso a considerar en cualquier modelo, debería ser la adsorción superficial del O_2 ambiental y, posteriormente, del analito.

Mecanismos de adsorción-desorción superficial

Para el SnO_2 y, por extensión para todos los MOx, suele considerarse un mismo mecanismo de adsorción, tanto para el O_2 ambiental como para el analito, R. Actualmente, el mecanismo más aceptado es el de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [134–137] cumpliendo la ley de Freundlich [135] (ver Figura 36-a). También, pero menos habitualmente, se hace referencia al mecanismo de Eley-Rideal (E-R) [138,139] (véase Figura 36-b). La gran diferencia entre ambos mecanismos de adsorción es que, mientras que en el L-H ambas moléculas se adsorben sobre la superficie del semiconductor, y permanecen adsorbidas hasta que la reacción termina, en el mecanismo E-R la reacción redox se produce entre uno de los reactivos adsorbido y otro en fase gas. Durante todo el proceso de adsorción superficial, los reactivos alteran significativamente los niveles electrónicos del semiconductor lo que ha llevado al desarrollo de diversos modelos de conductancia dependiendo de las características del semiconductor.

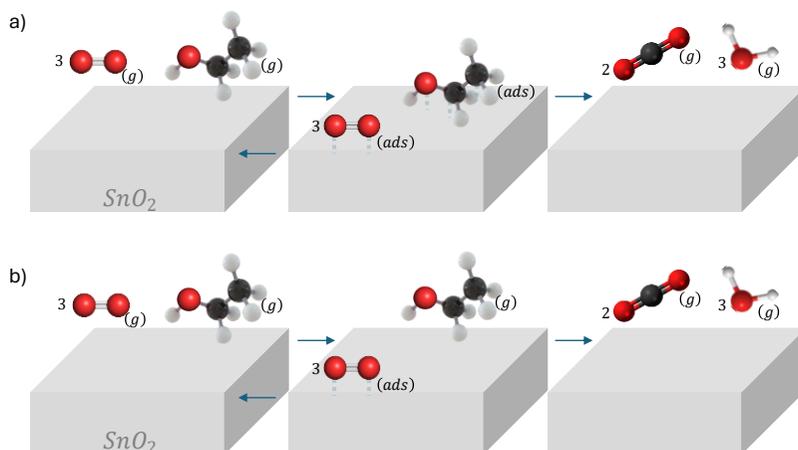


Figura 36. Mecanismos de adsorción, a) Langmuir-Hinshelwood y b) Eley-Rideal [140].

Entre los mecanismos de conductancia más relevantes destacan tres: el de capas porosas, el intrínseco y extrínseco. A continuación, se analizarán con cierto detalle para, posteriormente, poder desarrollar un modelo propio de respuesta para unos sensores MOx particulares.

Modelo de conductancia por capas porosas

En este modelo, desarrollado para analizar la respuesta de los MOx, se busca justificar los cambios de conductividad de la *sensing layer* mediante el estudio de la alteración que se produce en los portadores de carga por parte de los vapores químicos adsorbidos. Para ello, se analizan los cambios en dos barreras de potencial: la debida al contacto entre el electrodo y grano sinterizado, V_c , y la que aparece por un contacto limitado entre la superficie de los granos, V_s . Si se denomina q a la carga del electrón, estas barreras de potencial pueden expresarse como los productos qV_s (barrera energética de contacto entre granos con resistencia R_{gli} en ecuación 22) y qV_c (barrera energética del contacto entre el SnO₂ y los electrodos, ver Figura 37) [116,130], donde x_g es el tamaño de grano, E_b es la energía mínima de la banda de conducción, λ_D es la longitud de Debye, E_F es la energía de Fermi, E_v la máxima energía de la banda de valencia, E_c la mínima energía de la banda de conducción y Φ_B la barrera de Schottky. En todo caso, cualquier modelización de la respuesta implica una fuerte dependencia con la temperatura [108,131] y con la cantidad de oxígeno quimisorbido superficialmente [108,118], véase la Figura 38 con ajustes cuadráticos de la barrera energética en la Tabla 17 [131].

$$q \cdot V_s = \frac{q^2 N_t^2}{2 \epsilon \epsilon_0 N_d} \tag{22}$$

donde $N_t = \sum [O_x^{y-}]$ corresponde con la densidad superficial de especies de oxígeno adsorbidos, el producto $\epsilon \cdot \epsilon_0$ es la permitividad del semiconductor y N_d es la densidad volumétrica de los donadores de electrones [108].

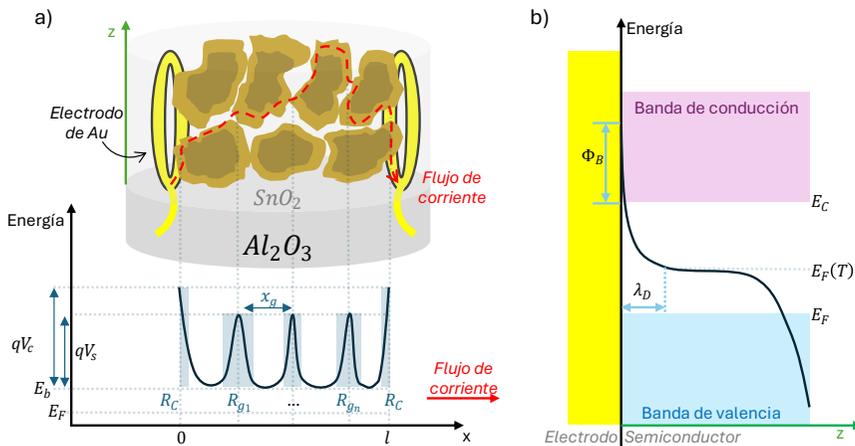


Figura 37. Esquema de capa porosa de granos grandes [116,130].

Dado que las barreras de potencial dificultan la movilidad de los portadores de carga en su recorrido (primero desde electrodo al SnO_2 y, después, entre granos sinterizados), existirá una falta de homogeneidad en la distribución de carga, especialmente en los límites de grano [118]. Esto confiere a los MOx un cierto comportamiento dieléctrico que se utilizarán en importantes modelos de respuesta como el RC, que será analizado en próximos capítulos.

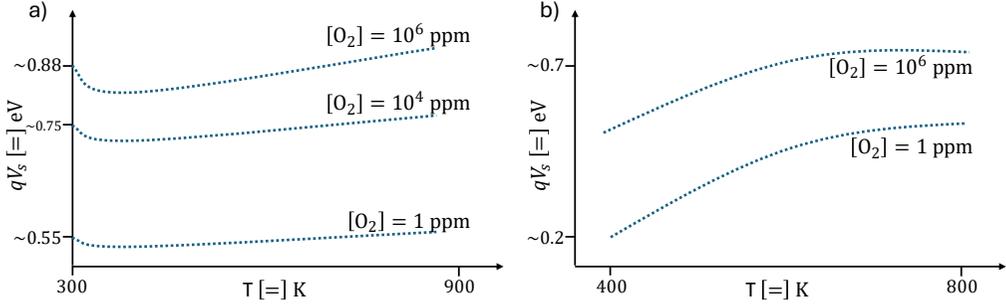


Figura 38. Barreras de potencial del SnO_2 , $f(T, [O_2])$, a) [117], b) [131].

Tabla 17. Valores experimentales de qV_s en SnO_2 (T en K y $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$).

$[O_2]_{desv.est.}$	qV_s
$10^6 \text{ ppm}_{desv.est.=0.015 \text{ eV}}$	$-0.040 + 17.4 k_B T - 112(k_B T)^2$
5000 ppm	$0.33 \text{ eV} \quad \text{si } T < 530 \text{ K}$
	$0.47 \text{ eV} \quad \text{si } T > 530 \text{ K}$
$1 \text{ ppm}_{desv.est.=0.015 \text{ eV}}$	$-0.404 + 22.1 k_B T - 130(k_B T)^2 \quad \text{si } T > 600 \text{ K}$

En este modelo, la conductancia, G , se encuentra influida por las barreras de potencial [131]. Ambas magnitudes pueden relacionarse a través de la energía de activación (ver ecuación 23) [141], permitiendo estimar la sensibilidad del sensor (ver ecuación 20) [142] siempre que se asuma ionización en todos los donadores de carga (i.e., $N_d = cte$). De esta forma, se permite que la densidad de electrones superficiales, n_s , y la conductividad solo dependan de la temperatura (ver ecuación 25) [143].

$$G(T, V_s) = G_o \cdot e^{-\frac{E_{act}}{k_B T}} \quad \therefore \quad G(T, V_s) = G_o \cdot e^{-\frac{qV_s}{k_B T}} \quad (23)$$

$$G_o = g \cdot q \cdot \mu \cdot N_d, \quad G_o \cong p_{O_2}^{-0.15} \quad (24)$$

$$n_s = N_d \cdot e^{-\frac{q^2 N_t^2}{2k_B k_s \cdot \epsilon_o \cdot N_d \cdot T}} \quad (25)$$

donde G_o es la constante preexponencial (conceptualmente relacionada con la conductancia intergranular, véase Tabla 18 [108,131,141], insensible a cambios de la temperatura [108]), k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura del sensor, $k_s \cdot \epsilon_o$ es la permitividad del semiconductor, E_{act} la energía de activación del proceso de conductancia, (sensible a cambios en la barrera de potencial, V_s), N_t es la densidad superficial de oxígeno ionosorbido y N_d la densidad volumétrica de donadores electrónicos [131,141].

Tabla 18. Energías de activación, y G_o para el SnO_2 a 230°C con diversos electrodos [141].

<i>Electrodo</i>	E_{act} [eV]		G_o [$10^{-3}\Omega^{-1}$]	
	Pt	Au	Pt	Au
Aire sintético	0.39	0.54	28.9	270
1000 ppm H_2	0.23	0.61	4.3	1120
1000 ppm CO	0.38	0.51	25.2	176

Una de las formas para calcular la barrera de potencial es mediante ensayos que impliquen cambios súbitos de temperatura en el sensor (i.e., T_1 a T_2), asumiendo la citada insensibilidad del factor preexponencial a la temperatura [108] (ver ecuación 23) y, también, una cinética muy lenta para los cambios en la barrera de potencial, V_s , es decir que $qV_s(T, t) \rightarrow qV_s(T_{2,0}) = qV_s(T_1, \infty)$ [131]. De esta forma, puede deducirse la ecuación 26, linealizable, y cuya pendiente se puede relacionar con la barrera energética del sensor para T_1 .

$$\text{Ln} \left| \frac{G(T_2)}{G(T_1)} \right| \cong -qV_s(T_1, \infty) \cdot \left(\frac{1}{k_B T_2} - \frac{1}{k_B T_1} \right) \quad (26)$$

Modelo intrínseco de conductancia

Este modelo de respuesta se focaliza en explicar el hecho experimental del cambio de conductancia en un MOx que entra en contacto con una única especie de gas inerte. El modelo intrínseco asume que no existen adsorbatos previos, y relaciona la conductancia del semiconductor con el número de posiciones activas ocupadas, N_i , e ionizadas, N_{si} [143] (ver ecuación 27) que se modeliza mediante la ecuación diferencial de primer orden 28.



$$\frac{dN_{si}}{dt} = k_i n_s (N_i - N_{si}) - k_{-i} N_{si} \quad (28)$$

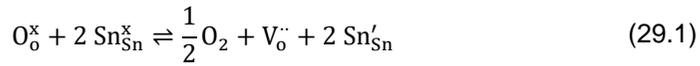
donde k_i y k_{-i} son las constantes de reacción directa e inversa y n_s es la densidad electrónica.

Modelo extrínseco de conductancia

Por otra parte, el modelo extrínseco se dirige a justificar el hecho experimental del cambio de conductancia en los MOx, cuando entran en contacto con, al menos, un gas no inerte capaz de quimisorberse superficialmente [107,116]. Además, si se produce una reacción redox de una especie activa con el oxígeno superficialmente adsorbido, la conductancia del semiconductor sufre una perturbación aún mayor. Experimentalmente, se observa que, para los semiconductores de tipo- n con gases reductores (e.g., CO) se incrementa la conductividad eléctrica, mientras que con gases oxidantes (i.e., NO_2) se reduce [116]. En este modelo, el principal mecanismo que gobierna los cambios

eléctricos del SnO₂ es la modificación de la densidad de portadores libres en la capa superficial por intercambios electrónicos con la banda de conducción [130,144]. Así pues, un correcto análisis del modelo extrínseco requiere de estudiar, por separado, el efecto de un gas reactivo y, después, el de dos.

Con un gas reactivo (O₂): los semiconductores tipo-*n*, en presencia de oxígeno ambiental, sufren reacciones superficiales habitualmente notadas mediante la ecuación de equilibrio 29 y la constante de reacción 30 [145], teniendo como consecuencia la pérdida de átomos de oxígeno en la red cristalina y, por tanto, la generación de defectos [131] a la vez que se produce una movilización de portadores de carga [145]. Aunque en la red cristalina los defectos puedan deberse tanto a una deficiencia de átomos de O, como a un exceso de átomos metálicos (e.g., Sn), se suele aceptar que las vacantes de O son las que afectan de manera más significativa a la conductividad [110,131].



$$K = [V_o^{\cdot\cdot}][e]^{-2}[p_{\text{O}_2}]^{1/2} \quad (30)$$

donde ' es una carga negativa con respecto a la red, · una carga positiva, *x* indica neutralidad, *V* es un hueco de la red y *n'* un electrón.

Asumiendo los equilibrios anteriormente mencionados, puede establecerse una relación matemática entre la conductividad, σ , y la presión parcial de oxígeno, p_{O_2} (ver ecuación 31). Dado que la concentración de vacantes, $[V_o^{\cdot\cdot}]$, es equivalente a 2 veces la concentración de electrones, $[n'] = [e]$, puede deducirse que la cantidad de electrones generados es proporcional a la concentración de oxígeno con una sensibilidad aproximada de $N = 6$ para la mayor parte de los MO_x (ecuación 34). Se denomina sensibilidad a la inversa del exponente de p_{O_2} en la ecuación 31, dependiendo tanto de la estequiometría de la reacción redox como de las impurezas en la red cristalina que puedan realizar una compensación sustitucional en el balance de cargas. Nótese que menores valores de *N* implican mayor sensibilidad de la conductividad a cambios en la p_{O_2} (ver Tabla 19) [107,145].

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \cdot p_{\text{O}_2}^{1/N} \quad (31)$$

$$\sigma = \sigma_o \cdot p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{N}} \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G + E_D + E_\mu}{k_B \cdot T}\right] \quad (32)$$

$$E_A = \Delta G - E_D - E_\mu \quad (33)$$

$$[e] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \rightarrow N = 6 \quad (34)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, σ_o la constante preexponencial, ΔG denota el cambio de la energía de Gibbs en la reacción 29 sobre la creación de defectos, E_A la energía de activación del proceso de conducción, E_D la

energía necesaria para excitar un electrón desde el estado donador hasta la banda de conducción y E_μ se corresponde con la energía de activación para la movilidad de los electrones en la citada banda de conducción.

Tabla 19. Ejemplos de materiales y sensibilidades al oxígeno [107].

MOx	Sensibilidad al oxígeno (N)	Temperatura [°C]
TiO ₂	-4, -6	[700, 800]
Cr ₂ O ₃	+8	900
Nb ₂ O ₅	-4, -8	900
CeO ₂	-6	900
ThO ₂	+2	900
Ga ₂ O ₃	-2, -4	[900, 1000]
SrTiO ₃	+4	700
ZnCr ₂ O ₄	+3	800

Desde la perspectiva de la teoría de bandas, la adsorción superficial del O_{2(g)} genera cargas negativas en la superficie del grano formando la *depleted región* (Figura 39), habitualmente traducida como región de espacios de carga, y cuya densidad electrónica es mayor si el dopaje superficial es el apropiado (e.g., con tierras raras) [110]. A través de la *depleted layer* se produce la transferencia de electrones desde la banda de conducción del SnO₂ hacia las especies adsorbidas (i.e., zona *bulk* hacia la superficie) [110,118,146]. Su anchura, λ , depende de las especies de oxígeno adsorbidas y de la densidad electrónica en la banda de conducción, ver ecuación 35.1 [146]. En la Figura 39 se esquematiza la quimisorción de especies activas (e.g., oxígeno ambiente) que, habitualmente, se considera restringida a una capa unimolecular [137].

$$\lambda = \lambda_D \cdot \left(\frac{2qV_s}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (35.1)$$

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon k_B T}{n_s \cdot q^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (35.2)$$

donde λ_D es la longitud de Debye, qV_s la barrera energética entre granos, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, ϵ la permitividad eléctrica y n_s la densidad electrónica.

La relación experimental entre los cambios en la resistencia eléctrica y la temperatura del semiconductor suele asociarse con dos efectos en las barreras de potencial intergranular, cuando el SnO₂ entra en contacto con O_{2(g)}, proporcionando dos regiones en la respuesta del MOx: una zona estacionaria, y otra transitoria:

- 1- La zona estacionaria se puede explicar teniendo en consideración la transferencia electrónica desde la zona *bulk* del semiconductor hacia la superficie, lo que causaría un incremento en la altura de las barreras de potencial y un aumento de la anchura de la *depleted layer*.

2- La zona transitoria de la respuesta no puede explicarse mediante transferencias electrónicas, por lo que se suele teorizar con una combinación de reacciones superficiales y efectos difusivos del oxígeno hacia el interior de los granos a través de poros [118,147]. Una lenta difusión del oxígeno en la red [118] debería causar cambios en las vacantes de oxígeno que, a su vez, modificarían la anchura de las barreras de Schottky (véase la zona de contacto de los electrodos con el semiconductor, Φ_B , en la Figura 37) cambiando la densidad de electrones y afectando la resistencia eléctrica. Sin embargo, este proceso de difusión de oxígeno hacia el interior de la red continúa bajo debate [118,147] y requiere de temperaturas cercanas a los 400°C con una fuerte dependencia de la porosidad del SnO₂ [118].

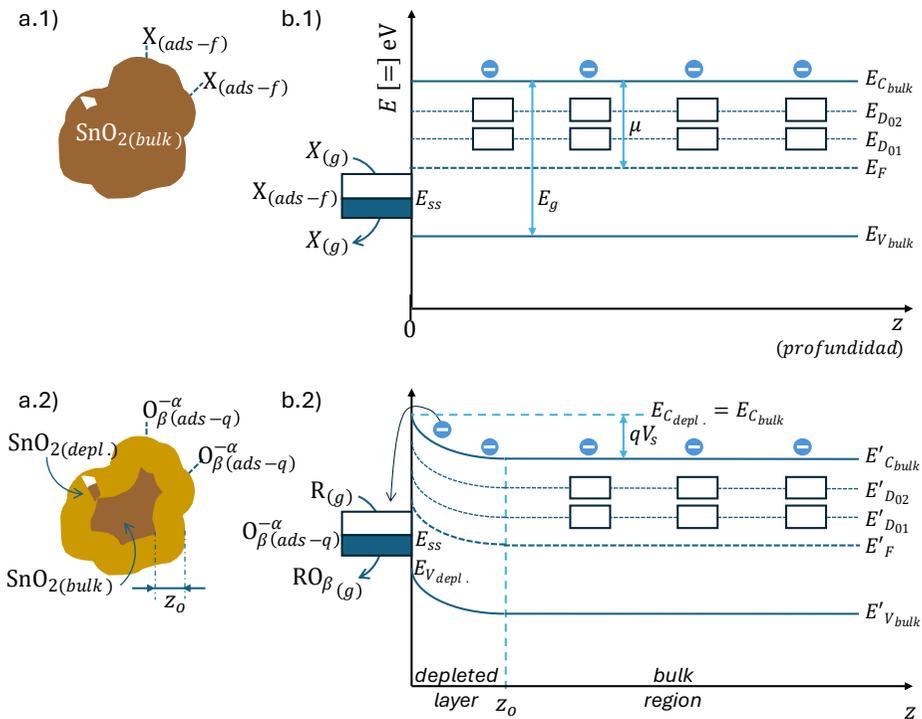
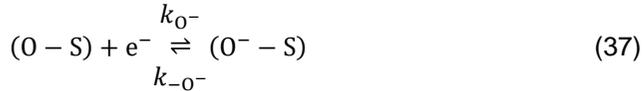


Figura 39. Esquema del proceso de respuesta en un grano de SnO₂, con la depleted layer y bulk zone, a.1) fisisorción de X, a.2) quimisorción superficial de oxígeno, b.1) diagrama de bandas con sustancia fisisorbida y b.2) efecto de un analito quimisorbido [130,144].

Con dos gases reactivos (O₂ + R): Experimentalmente, el cambio de conductividad de los MOx en presencia de vapores combustibles y O_{2(g)} no se explica mediante cambios en la presión parcial del O_{2(g)} (ecuación 29), aunque sí suele apoyarse sobre el modelo de bandas (Figura 39-b), puesto que, al retirar parte del oxígeno adsorbido por reacción con un vapor combustible, debería afectar a las barreras de potencial y, por lo tanto, a la conductividad total del SnO₂, generando algún tipo de señal medible en el sensor [118].

Cuando el sensor entra en contacto con un gas reactivo, una cierta cantidad del analito se quimisorbe superficialmente y los adsorbatos, en estados superficiales extrínsecos, sufren procesos reversibles de ionización (véase las reacciones de equilibrio 36 y 37) cuyas dinámicas deben considerar, al menos, dos fenómenos: la quimisorción y la ionización que, a temperaturas superiores a 250°C presenta al O^- como especie dominante.



donde k_x y k_{-x} representan las constantes de reacción directa e inversa.

Estos dos procesos se pueden describir matemáticamente mediante sendas ecuaciones diferenciales, véase ecuación 38 y 39 [143].

$$\frac{dN_{si}}{dt} = k_i n_s (N_i - N_{si}) - k_{-i} N_{si} \quad (38)$$

$$\frac{d[O - S]}{dt} = k_O ([S] - [O - S] - [O^- - S]) \cdot [O_2]^{\frac{1}{2}} - k_{-O} [O - S] - \frac{d[O^- - S]}{dt} \quad (39.1)$$

$$\frac{d[O^- - S]}{dt} = k_{O^-} [O - S] n_s - k_{-O^-} [O^- - S] \quad (39.2)$$

donde $[O_2]$, $[O - S]$ y $[O^- - S]$ representan la concentración de oxígeno y las densidades de oxígeno quimisorbido e ionizado respectivamente.

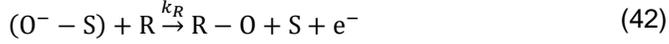
En estas ecuaciones se ha asumido una adsorción de primer orden y es habitual considerar que el proceso de quimisorción sea mucho más rápido que el de ionización. Así pues, la densidad del oxígeno neutro adsorbido, $[O - S]_0$, puede expresarse acorde a la ecuación 40.

$$[O - S]_0 = \frac{[S]}{1 + \frac{k_{-O}}{k_O} [O_2]^{\frac{1}{2}}} \quad (40)$$

De forma similar, las posiciones superficiales ocupadas se pueden presentar como $N_s = N_{si} + [O^- - S]$ y, por tanto, la barrera de potencial entre granos puede modelizarse acorde a la ecuación 41 [143]:

$$V_s = \frac{q(N_{si} + [O^- - S])^2}{2k_s \cdot \epsilon_o \cdot N_d} \quad (41)$$

En el caso de que se presente más de un vapor no inerte, R, de carácter reductor como el CO [143], se puede plantear una reacción simplificada para el proceso superficial con el SnO_2 acorde a la reacción 42 y modelizarse matemáticamente todo el sistema según las ecuaciones 43 y 44.



$$\frac{d[R^+ - S]}{dt} = k_{R^+}[R - S]_0 - k_{-R^+}[R^+ - S]n_s \quad (43)$$

$$\frac{d[O^- - S]}{dt} = k_{O^-}[O - S]_0n_s - k_{-O^-}[O^- - S] - k_{-CO_2}[RO][O^- - S] \quad (44)$$

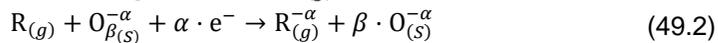
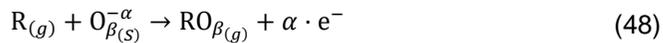
La densidad de ambas especies adsorbidas, en el estado estacionario, pueden ser descritas según las ecuaciones 45 y 46. La barrera de potencial quedaría descrita por la ecuación 47.

$$[O - S]_0 = \frac{[S] \frac{k_{-R}}{k_R[R]}}{\left(1 + \frac{k_{-O}}{k_O}[O_2]^{\frac{1}{2}}\right) \left(1 + \frac{k_{-R}}{k_R}[R]\right) - 1} \quad (45)$$

$$[R - O]_0 = \frac{[S] \frac{k_{-O}}{k_O[O_2]^{\frac{1}{2}}}}{\left(1 + \frac{k_{-O}}{k_O}[O_2]^{\frac{1}{2}}\right) \left(1 + \frac{k_{-R}}{k_R}[R]\right) - 1} \quad (46)$$

$$V_s = \frac{q(N_{si} + [O^- - S] - [RO^+ - S])^2}{2k_s \cdot \varepsilon_o \cdot N_d} \quad (47)$$

Sin embargo, debe tenerse en consideración que ninguno de los procesos, descritos hasta este momento, ha involucrado una reacción redox entre el analito y oxígeno ambiental. Es por lo que, con base en la evidencia experimental de la emisión de productos de degradación, suele considerarse la existencia de una segunda etapa que involucre la reacción entre el analito y el oxígeno ambiental, provocando una reducción de la barrera de potencial en los límites de grano para especies de naturaleza reductora y, de forma análoga, el proceso inverso para oxidantes [108]. Como consecuencia, es de esperar que la resistencia eléctrica descienda en el MOx con analitos reductores (e.g., CO) y aumente para los oxidantes (en semiconductores de tipo-*n*) debido a un previsible descenso en la barrera de Schottky y un incremento en la conductancia [108]. Se suele considerar que los procesos superficiales, en el caso de las moléculas reductoras, implican la neutralización de los iones de oxígeno superficiales (véase reacción 48), mientras que, para los analitos oxidantes, lo que se suele aceptar es que se produce una captura electrónica sobre la banda de conducción (véase reacciones 49) [116].



donde $R_{(g)}$ representa una molécula orgánica en estado gaseoso y $RO_{\beta(g)}$ corresponde con la misma molécula tras incorporar β átomos de oxígeno.

Así pues, se considera que, en semiconductores, la fisiorción superficial de una sustancia no cambia el diagrama de bandas ni la resistencia del material [144]. Por el contrario, la quimisorción de un aceptor de electrones, como el oxígeno ambiente, debería afectar de dos formas: una electrónica y otra química. Al capturarse un electrón superficial que, desde el punto de vista electrónico, no debería encontrarse en esa posición, se crea un factor limitante en la reacción, con un proceso de tipo químico íntimamente relacionado con las energías de activación tanto para el proceso de adsorción como para el de disociación [130]. Estas energías de activación se encuentran consideradas en las constantes de reacción k_{ads} y k_{des} que, mediante la ley de acción de masas (ver ecuación 18) permite plantear la ecuación cinética 50 [130]:

$$k_{ads} \cdot [S] \cdot n_s^\alpha \cdot p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} = k_{des} \cdot [O_{\beta S}^{-\alpha}] \quad (50)$$

donde n_s es la concentración de electrones, $[e^-]$, y $[S]$ es la densidad de sitios activos, y libres, para la adsorción de oxígeno.

Dado que la ocupación de la superficie del MOx por oxígeno quimisorbido, θ , se puede definir como la relación entre los átomos, o moléculas, de oxígeno adsorbidos y los sitios totales $[S_T]$, se plantean las ecuaciones 51 [130].

$$\theta = \frac{[O_{\beta S}^{-\alpha}]}{[S_T]} \quad (51.1)$$

$$[S] = [O_{\beta S}^{-\alpha}] \cdot [S_T] \quad (51.2)$$

La ecuación cinética 50, puede reescribirse como una relación entre la tasa de ocupación de los sitios en la superficie del MOx y la concentración de electrones con suficiente energía para alcanzar la superficie, tal y como se muestra en la ecuación 52 [130].

$$(1 - \theta)k_{ads} \cdot n_s^\alpha \cdot p_{O_2}^{\frac{\beta}{2}} = k_{des} \cdot \theta \quad (52)$$

Nótese que la ecuación 52 es, por sí misma, insuficiente para relacionar la cantidad de electrones implicados en el cambio de corriente dentro del MOx. Para resolver esta situación es habitual asumir la *aproximación de electroneutralidad de Schottky* en la que se teoriza que la superficie del sensor se encuentra a una temperatura suficientemente alta como para poder considerar a todos sus donadores en estado ionizado, es decir, que la concentración de donadores ionizados puede asimilarse con la densidad de electrones n_b del SnO₂ alejado de la superficie (*bulk*) y, por lo tanto, todos los electrones de la capa límite, responsables de la conductividad, se encuentran capturados en los niveles superficiales [130]. En la Figura 39-b se presentan las bandas principales de SnO₂ tras la quimisorción de especies cargadas, donde E_{c_b} y E_{c_s} corresponden con los dos extremos de la banda de conducción

de energía nula ($E_C = 0$ eV) para el interior del material (*b-bulk*) y su superficie (*s-surface*), E_F es la energía de Fermi, $E_g = 3.6$ eV la energía del GAP, E_V la energía del nivel de valencia y, los niveles $E_{D1} = 0.03$ eV y $E_{D2} = 0.15$ eV correspondientes con dos donadores [144]. En la Tabla 20 se presentan algunas determinaciones de las propiedades un monocristal de SnO_2 [130]

Tabla 20. Propiedades de SnO_2 monocristalinos [130].

	T [K]	400	500	600	700
n_b [10^{19}]		1	11	58	260
μ_b [$10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]		178	87	49	31
λ_D [nm]		129	43	21	11
λ [nm]		1.96	1.07	0.66	0.45
$\Delta E/k_B \cdot T _{R=50 \text{ nm}}$		0.34	0.77	1.08	1.49

Sin embargo, a partir de este punto de la deducción, debido al comportamiento experimental observado de que la respuesta eléctrica es dependiente del espesor, se desarrollaron dos formulaciones que tenían en consideración este aspecto. En primer lugar, la **formulación de capas finas**, experimentalmente comprobada con láminas de unos 100 nm depositadas por *sputtering*, considera que los cambios de conductividad están relacionados con procesos superficiales sin equilibrio con el resto del sensor [130]. En segundo lugar, para espesores considerablemente superiores, se ha desarrollado la **formulación de granos grandes**, muy útil en *pellets* porosos sinterizados, donde los cambios de conductividad, además de procesos superficiales implican efectos en profundidad [130]. En la presente tesis se asumirá la denominada formulación de granos grandes, habitualmente aceptada cuando los tamaños de grano son mayores que la distancia de Debye [130] y que, para el SnO_2 suele ser aceptado [116] (i.e., λ_D es del entorno de unos pocos nanómetros [116,130]). En diámetros de grano comparables, o inferiores a $2 \cdot \lambda_D$, la región del espacio de carga se extendería sobre el grano entero, provocando una mayor sensibilidad [116,118] pero peor selectividad [118]. En la Figura 40 puede observarse la influencia principal del tamaño de grano en la banda de conducción para ambas formulaciones [118].

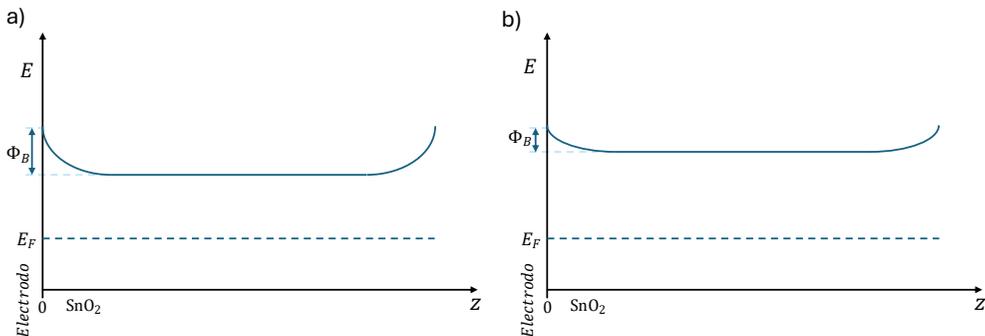


Figura 40. Barrera de Schottky en SnO_2 , a) modelo de granos grandes, b) granos pequeños [118].

Modelo de respuesta de A. Ford

En este modelo [143] tanto la conductividad del SnO_2 , como las constantes de reacción, se basan en componentes intrínsecas y extrínsecas (ecuaciones 23 y 38 a 44, respectivamente). Las expresiones matemáticas son complicadas de utilizar por el elevado número de propiedades físicas implicadas; sin embargo, existen aproximaciones para estimar la conductividad del sensor según la ecuación 53 [143].

$$G(T, V_s) = G_0' T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{N_s'^2}{T}\right) + G_C, \text{ donde } G_0 = G_0' T^{\frac{3}{2}}, N_s' = \frac{q N_s}{\sqrt{2k_b k_s \cdot \epsilon_0 \cdot N_d}} \quad (53)$$

En este modelo se asume que las constantes de reacción tienen un comportamiento del tipo Arrhenius, modelizándose según la ecuación 54.

$$k_x = k_{x_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_x}{k_b \cdot T}\right) = k_{x_0} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_x}{T}\right) \quad (54)$$

donde k_{x_0} es el factor preexponencial, E_x la energía de activación de la reacción considerada y λ_x la energía de activación.

La simplificación de las ecuaciones diferenciales 43 a 46, definen un modelo basado en las ecuaciones 55 a 58.

$$N_s' = N_{si}' - [R^+ - S]' + [O^- - S]' \quad (55)$$

$$\frac{dN_{si}'}{dt} = A_i \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_i}{T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{N_s'^2}{T}\right) (N_i - N_{si}') - B_i \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{-i}}{T}\right) N_{si}' \quad (56)$$

$$\frac{d[R^+ - S]'}{dt} = \frac{A_{RO^+} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{R^+}}{T}\right) \cdot C_O \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_O}{T}\right)}{(1 + C_{RO} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_R}{T}\right)) (1 + C_O \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_O}{T}\right)) - 1} + \left(-B_{R^+} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{-R^+}}{T}\right) [R^+ - S]' \cdot \exp\left(-\frac{N_s'^2}{T}\right)\right) \quad (57)$$

$$\frac{d[O^- - S]'}{dt} = \frac{A_{O^-} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{O^-}}{T}\right) \cdot C_{RO} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_R}{T}\right)}{(1 + C_R \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_R}{T}\right)) (1 + C_O \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_O}{T}\right)) - 1} \cdot \exp\left(-\frac{N_s'^2}{T}\right) + \left(-B_{O^-} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{-O^-}}{T}\right) [O^- - S]' - A_{RO} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{RO}}{T}\right) [O^- - R]\right) \quad (58)$$

donde A_x, B_x, C_x, λ_x y λ_{-x} son constantes independientes de la temperatura.

Además, puede simplificarse la variación de las especies con el tiempo, para la mayor parte de las situaciones en las que el sensor esté lejos de alcanzar la saturación, asumiendo un comportamiento simplificado del vapor reductor R similar al del CO, se pueden plantear las ecuaciones 59 y 60 [143].

$$\frac{d[R^+ - S]'}{dt} \cong A'_{R^+} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda'_{R^+}}{T}\right) - B_{R^+} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda'_{-R^+}}{T}\right) [R^+ - S]' \cdot \exp\left(-\frac{N_s'^2}{T}\right) \quad (59)$$

$$\frac{d[O^- - S]'}{dt} \cong A'_{O^-} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{O^-}}{T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{N_s'^2}{T}\right) - B_{O^-} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{-O^-}}{T}\right) [O^- - S]' \quad (60)$$

Algunas de estas constantes se encuentran normalizadas para el óxido de estaño y se presentan en la Tabla 21 [143], donde $\alpha = q/\sqrt{2k_Bk_s \cdot \varepsilon_o \cdot N_d \cdot T}$.

Tabla 21. Constantes del modelo de A. Ford para SnO₂ [143].

ctes	O	R	R ⁺	RO	
N_i	$N'_i = \alpha N_i$				
A	$A_i = k_{i_o}$	$A_{O^-} = \alpha k_{O_o^-}[S]$	$A_{R^+} = \alpha k_{R_o^+}[S]$	$A_{RO} = k_{RO_o}[RO]$	
B	$B_i = k_{-i_o}$	$B_{O^-} = k_{-O_o^-}$	$B_{R^+} = k_{-R_o^+}$		
C	$C_O = \frac{k_{-O_o^-}}{k_{O_o}[O]^2}$		$C_R = \frac{k_{-R_o^-}}{k_{R_o}[R]}$		
λ	$\lambda_i = \frac{E_i}{k}$	$\lambda_{O^-} = \frac{E_{O^-}}{k}$	$\lambda_R = \frac{E_{-R} - E_R}{k}$	$\lambda_{R^+} = \frac{E_{R^+}}{k}$	$\lambda_{RO} = \frac{E_{RO}}{k}$
	$\lambda_{-i} = \frac{E_{-i}}{k}$	$\lambda_O = \frac{E_{-O} - E_O}{k}$		$\lambda_{-R^+} = \frac{E_{-R^+}}{k}$	$\lambda_{-O^-} = \frac{E_{O^-}}{k}$

Además, en la bibliografía pueden encontrarse validaciones del modelo de A. Ford para sensores similares a los utilizados en la sección experimental de esta tesis, enfrentados a dos condiciones experimentales: corriente de N₂ con un 0.04% de CO y bajo una corriente de aire sintético, véase Tabla 22 [143].

Tabla 22. Parámetros estimados para a) 0.04% de CO en N₂ y c) aire [143].

a) Sensor	$A_{CO^+}[K^{1/2}s^{-1}]$	$B_{CO^+}[s^{-1}]$	$\lambda_{CO^+}[K]$	$\lambda_{-CO^+}[K]$	$C_{CO}[-]$	$\lambda_{CO}[K]$
TGS2442u	748	$824 \cdot 10^3$	918	6130	$369 \cdot 10^3$	4550
TGS2442v	923	$124 \cdot 10^3$	1350	5100	$182 \cdot 10^3$	4230
TGS2620e	83	74	3950	505	$855 \cdot 10^3$	9540
TGS2610g	3390	1090	2640	1270	142	287
TGS2610h	3390	1260	2710	1050	95.1	215
TGS2610f	5940	2480	4620	2180	24.3	197
TGS2620g	148	75.3	3300	231	$456 \cdot 10^3$	9130

b) Sensor	$A_{O^-}[K^{1/2}s^{-1}]$	$B_{O^-}[s^{-1}]$	$\lambda_{O^-}[K]$	$\lambda_{-O^-}[K]$	$C_O[-]$	$\lambda_O[K]$
TGS2442u	$526 \cdot 10^2$	0.227	3960	2560	5690	$221 \cdot 10^2$
TGS2442v	$530 \cdot 10^2$	0.0505	2300	529	1140	$221 \cdot 10^2$
TGS2620e	$712 \cdot 10^5$	0.126	3830	3390	$34.3 \cdot 10^3$	$45.5 \cdot 10^2$
TGS2610g	$589 \cdot 10^5$	0.0623	5380	3080	$56.6 \cdot 10^3$	$53.1 \cdot 10^2$
TGS2610h	$764 \cdot 10^5$	0.216	4000	2860	$132 \cdot 10^3$	$54.0 \cdot 10^2$
TGS2610f	$521 \cdot 10^5$	0.0870	6320	3370	$30.2 \cdot 10^3$	$52.6 \cdot 10^2$
TGS2620g	$431 \cdot 10^5$	0.413	3730	3010	$33.6 \cdot 10^3$	$50.7 \cdot 10^2$

Este modelo está considerado como difícil de validar experimentalmente para la presencia simultánea de un analito y O_{2(g)}. Más aún, algunos autores lo consideran imposible de aplicar en condiciones reales, sobre todo si la concentración de alguno de los analitos fuera variable [106].

Modelo RC

Dado que los modelos basados exclusivamente, en las componentes intrínsecas y extrínsecas del sensor presentan una elevada complejidad y, además, es poco probable que lleguen a poderse validar para el escenario de la presencia combinada de vapor y aire [106], numerosos estudios se han desarrollado empleando otras contribuciones al modelo de respuesta, tales como la influencia de los electrodos [141], el tamaño del grano [118], un comportamiento capacitivo en el sensor [119] o la electrónica utilizada [142], entre otras.

En particular, el modelo RC (i.e., *resistor-capacitor*) se concibió como un primer paso hacia el modelado realista de la respuesta de un MOx por la presencia de vapores, introduciendo una nueva variable: la capacitancia del sensor [119]. Así pues, en este modelo, los sensores MOx se representan por un equivalente eléctrico: un circuito RC con una resistencia y un condensador en paralelo [142] (véase la Figura 41). Desde el punto de vista de este modelo, la *depleted layer* (ver Figura 35) se trata como un dieléctrico en los límites de grano con carga entre sus dos extremos (i.e., superficie del grano y *bulk*), véase Figura 39-b.2.

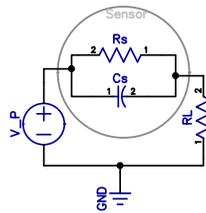


Figura 41. Circuito RC equivalente con sistema de medida sencillo.

Sin embargo, un solo circuito RC es demasiado sencillo para ser equivalente a la respuesta de cualquier sensor MOx [119], aunque pueda utilizarse como una primera tentativa del ajuste matemático a la señal experimental. La electrónica más sencilla para adaptar la señal del sensor se recoge en la Figura 41, transformando la perturbación eléctrica que un analito provoca en el MOx (i.e., cambio de resistividad) como una caída de potencial en la resistencia de carga, R_L . Después, el registro de esta caída de potencial en R_L se suele transformar en un cambio de voltaje mediante un divisor de voltaje. De esta forma, la señal registrada (i.e., función respuesta) es, habitualmente, una función temporal dependiente del tiempo, aun cuando la concentración del analito en la superficie del sensor sea constante (i.e., función escalón). El modelo RC considera que la respuesta ideal de los sensores se asemeja al comportamiento eléctrico de una resistencia (i.e., respuesta en forma de escalón), responsabilizando del retraso en alcanzar el estado estacionario a la atenuación que provoca el reservorio electrónico del condensador situado en paralelo, C_s . De esta forma, se introduce un parámetro de elevada relevancia para los fines buscados en la presente tesis: la *constante de tiempo*, τ .

Una de las ventajas del modelo RC es su capacidad para aplicarse a funciones de entrada no constantes en MOx, aunque para explicar la respuesta a altas frecuencias (e.g., ~ 100 kHz) [119], según este modelo, sea necesario añadir numerosos circuitos RC en serie, cada uno de ellos soportado por alguna hipotética contribución teórica a la respuesta. Destacan la contribución de la *depleted layer* ($R_{gb} - C_{gb}$), la debida al electrodo ($R_e - C_e$) y la debida a la zona *bulk* del SnO₂ ($R_b - C_b$), véase Figura 42-a [119]. Añadir numerosas contribuciones suele provocar serios problemas de convergencia en el ajuste matemático a la señal [119] lo que, a su vez, suele introducir en el modelo elementos no ideales como las *trampas electrónicas* (R_t) y elementos de Fase Constante² (*CPE*) que complican aún más el modelo. Véase en la Tabla 23 los parámetros de la validación experimental del modelo RC de la Figura 42-b.

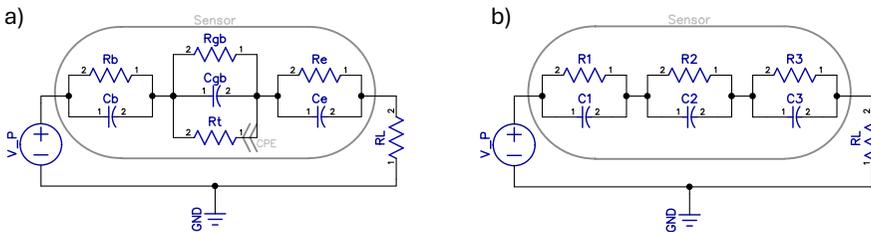


Figura 42. Modelo RC a) tres contribuciones, [119], b) simplificado [148].

Además, la mayor parte de los modelos RC incorporan variaciones térmicas en algunos de sus parámetros:

- R_{gb} decrece a altas temperaturas por favorecerse los mecanismos de transporte de corriente.
- C_{gb} es bastante estable en el rango [100, 425]°C.
- R_t cambia con la temperatura, puesto que los incrementos térmicos facilitan la activación de más trampas electrónicas.

Tabla 23. Componentes del modelo R-C a) con modelo de [119] y b) para tres gases [148].

a)	$T [^{\circ}\text{C}]$	100	250	425	b) $Gas_{200^{\circ}\text{C}}$	Aire _{50%HR}	NO _{2100 ppb}	CO _{500 ppb}
$R_{gb} [\text{k}\Omega]$		$2 \cdot 10^3$	$5.3 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^2$	$R_1 [\text{k}\Omega]$	5.3	9.2	5.4
$C_{gb} [\text{pF}]$		4	5	7	$C_1 [\text{pF}]$	0	0	0
$R_t [\text{k}\Omega]$		$7 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^3$	$R_2 [\text{k}\Omega]$	200	503	198
$CPE_{(A)}$		$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$C_2 [\text{pF}]$	33	27	32
$CPE(1 - \alpha)$		0.2	0.2	0.2	$R_3 [\text{k}\Omega]$	20	43	17
$R_e [\text{k}\Omega]$		1.2	1.1	1.0	$C_3 [\text{pF}]$	$1 \cdot 10^6$	$0.52 \cdot 10^6$	$0.82 \cdot 10^6$
$C_e [\mu\text{F}]$		0.1	0.1	0.1				
$R_b [\text{k}\Omega]$		1.7	1.6	1.5				
$C_b [\text{pF}]$		$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$				

donde $R_2 = R_{gb} [\text{k}\Omega]$ y $C_2 = C_{gb} [\text{pF}]$.

² Un *CPE* o Elemento de Fase Constante se introduce en un circuito cuando quiere hacerse notar que el comportamiento del elemento (e.g., R_t) no es ideal.

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

El objetivo principal de esta tesis es identificar vapores de materiales energéticos que representen algún riesgo para la seguridad ciudadana mediante la aplicación de sensores MOx en las plataformas analíticas conocidas como *narices electrónicas*.

En particular, esta tesis pretende contribuir a la resolución de dos problemas analíticos, relacionados con las pólvoras y los explosivos:

- Estimación de la estabilidad en pólvoras nitrocelulósicas. Mediante la aplicación de sensores MOx en las pruebas de vigilancia sobre pólvoras nitrocelulósicas, se busca aumentar la información obtenida y, por tanto, de manera indirecta, incrementar la seguridad en el almacenamiento de estos materiales a través de un mayor conocimiento de sus procesos degradativos. Además, utilizando los relevantes trabajos de Will en el campo de los ensayos de estabilidad de la NC, se pretende proponer una actualización tecnológica de esta prueba clásica que elimine la dependencia actual de los papeles indicadores que existe en nuestro país.
- Identificación de explosivos en aire. Mediante la aplicación de *enoses* se desea realizar una detección de una forma rápida y robusta algunos explosivos caseros como el TATP, sin contacto directo y a través de los vapores emitidos por el explosivo sólido en condiciones normales.

Para alcanzar los objetivos principales, se han postulado algunos objetivos parciales que se detallan a continuación:

- Desarrollar una plataforma sensórica común para las diferentes *enoses*, de forma que sea lo suficientemente flexible para adaptarse, con pequeños cambios, tanto a las necesidades de las pruebas de estabilidad en pólvoras como a la identificación de explosivos a partir de sus vapores.
- Desarrollar sendos modelos de respuesta para los MOx aplicados a pólvoras y explosivos, que se encuentren adaptados a las condiciones de ensayo, a los analitos objetivo y a las posibles interferencias.
- Validar experimentalmente sendos ensayos con pólvoras y TATP mediante los dos prototipos, Azotic y Belerofonte, cada uno con su modelo de respuesta para determinar el comportamiento autocatalítico de la NC y alcanzar una identificación del TATP, respectivamente.

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

CAPÍTULO 3. EQUIPOS Y MATERIALES

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

Muestras y reactivos

Los materiales energéticos objetivo, y aquellas sustancias relacionadas que han sido utilizadas en la parte experimental de la presente tesis doctoral, se presentarán en dos grupos: primero, las sustancias empleadas para la validación del estudio de estabilidad en pólvoras nitrocelulósicas y, posteriormente, los analitos empleados en la identificación del TATP.

Pólvoras nitrocelulósicas

Un detalle de la granulometría original de las pólvoras estudiadas se muestra en la Figura 43. En el desarrollo de los estudios de estabilidad, mediante la *enose* Azotic, todas las muestras fueron, previamente, trituradas y tamizadas a un tamaño máximo de 100 μm .



Figura 43. Pólvora nitrocelulósica.

El objeto principal de estudio lo han constituido dos propulsores nitrocelulósicos, de uso militar, el primero de DB y el segundo de base simple. Su caracterización química ha permitido presentar algunos de los parámetros más relevantes en la Tabla 24-a [149,150]. Además, se ha estudiado la densidad: la pólvora de DB presentó una densidad $\rho = 1.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, proveniente de una munición $40 \times 53 \text{ mm}$ (lote P06217WS), mientras que la pólvora de base simple mostró una densidad ligeramente inferior $\rho = 1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, proveniente de una munición $30 \times 173 \text{ mm}$ (lote 53-FAG-18).

Estas dos pólvoras, de fabricación reciente, fueron sometidas a envejecimientos acelerados [151] con 5 niveles, en tubos normalizados y 20 g de muestra por tubo (i.e., densidad de carga de 0.4 a $0.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) [27]. De esta forma, se han generado 10 muestras adicionales, mostrando la planificación en Tabla 24-b. A cada una de las muestras se le ha nombrado teniendo en consideración tanto la naturaleza de sus bases como los años de envejecimiento añadidos, de esta forma P1-DB-13.5 corresponde con la pólvora de DB más envejecida.

Tabla 24. Pólvoras, a) composición inicial y b) planificación de los envejecimientos acelerados.

Componente	a)		b)		
	P1-DB-0	P2-SB-0	Consumo de estab.	Duración envej. [días]	Envejec. adic. [años]
Nitrocelulosa	89.18%	92.86%			
Nitroglicerina	8.5%	-	10%	5	1.5
Akardita II	1.23%	-	30%	11	4.5
Difenilamina	-	1.16%	50%	15.7	7.5
Sulfato de K	0.6%	0.93%	70%	26.1	10.5
Dietiléter	< 0.01%	< 0.01%	90%	36.5	13.5
Etanol	0.54%	-			
Humedad	0.61%	-			
Grafito	0.15%	0.25%			
%N	12.2% ± 0.2%	11.8% ± 0.2%			

En la etapa de validación del dispositivo de medida, Azotic, también se ha estudiado la respuesta del equipo a reactivos que, en su mayoría, son componentes presentes en los propulsores y que han sido listados en la Tabla 25. Nótese la ausencia de la nitroglicerina porque, a fecha de la presentación de esta tesis y por restricciones legales, aún, no se ha podido disponer de NG con la pureza necesaria (e.g., compra o síntesis segura).

Tabla 25. Componentes de pólvoras utilizados en la etapa de validación.

# CAS	Nombre IUPAC (común y/o siglas)	Grado (pureza)
9004-70-0	Nitrato de celulosa (NC)	> 11.05% _N purificado
13114-72-2	3-metil-1,1-difenilurea (Akardita II, AKA-II)	≥ 95%
60-29-7	Dietiléter	Para síntesis
64-17-5	Etanol	96% para síntesis
122-39-4	N-Difenilamina (DPA)	Para síntesis
76-22-2	1,7,7-trimetilbicyclo[2,2,1]heptan-2-ona (Alcanfor)	96% para síntesis
7757-79-1	Nitrato de potasio	Para análisis

Una especial atención se ha dedicado a estudiar la NC como base principal de las pólvoras. La mitad de la nitrocelulosa purificada se ha reservado (submuestra NC2) y la otra mitad se ha sometido a un calentamiento de dos días a 80°C, generando la submuestra NC1. La intención de este tratamiento térmico es la de provocarle un envejecimiento acelerado a NC1, acercándola al estado autocatalítico y, de esta forma, poder determinar si el Azotic muestra una respuesta apropiada para la emisión de NO₂ por parte de la NC en diferentes estados de envejecimiento.

Para poder correlacionar los datos experimentales, obtenidos de la nariz electrónica, con el estado de envejecimiento real, todas las muestras de pólvora (incluidas sus submuestras) fueron analizadas por triplicado mediante cromatografía con objeto de determinar el contenido de estabilizante residual. El primer paso de este análisis ha consistido en realizar una extracción en acetonitrilo [35] para, posteriormente, analizar alícuotas por un HPLC [35,152]

con detector diodo-array y columna *Poroshell* 120 EC-C18 (250 × 4 mm con tamaño de partícula 5 μm) la fase móvil utilizada fue de acetonitrilo/agua (60:40) y el caudal de 1 ml/min.

El contenido en estabilizantes se presenta en la Tabla 26 y en la Figura 44 a. Además, el contenido en estabilizantes fue analizado nuevamente 4 años después (véase Tabla 27) [149] observándose que la pérdida de estabilizante era menor de la esperada, al menos en parte, por las buenas condiciones de almacenamiento.

Tabla 26. Estabilizantes en muestras de pólvora en el año 2020.

<i>Envejec. añadido</i>	<i>P1-DB</i>	<i>P2-SB</i>
0 años	Aka-II: 1.23% ± 0.28%	DPA: 1.16% ± 0.07%
		N-NO-DPA: 0.07% ± 0.02%
1.5 años	Aka-II: 1.16% ± 0.28%	DPA: 0.97% ± 0.07%
		N-NO-DPA: 0.14% ± 0.02%
4.5 años	Aka-II: 1.10% ± 0.28%	DPA: 0.83% ± 0.07%
		N-NO-DPA: 0.20% ± 0.02%
7.5 años	Aka-II: 1.07% ± 0.28%	DPA: 0.69% ± 0.07%
		N-NO-DFA: 0.27% ± 0.02%
10.5 años	Aka-II: 1.02% ± 0.28%	DPA: 0.46% ± 0.07%
		N-NO-DPA: 0.27% ± 0.02%
		2-NO ₂ -DPA: 0.14% ± 0.01%
		4-NO ₂ -DPA: 0.13% ± 0.01%
13.5 años	Aka-II: 0.93% ± 0.28%	DPA: 0.35% ± 0.07%
		N-NO-DPA: 0.57% ± 0.02%
		2-NO ₂ -DPA: 0.16% ± 0.01%
		4-NO ₂ -DPA: 0.14% ± 0.01%

Tabla 27. Estabilizantes en muestras de pólvora en el año 2024.

<i>Envejecimiento real</i>	<i>P1-DB</i>	<i>P2-SB</i>
4 años	Aka-II: 1.3% ± 0.2%	DPA: 1.07% ± 0.07%
		N-NO-DPA: 0.09% ± 0.02%
		2-NO ₂ -DPA: 0.05% ± 0.01%

En la Figura 44 se presenta el consumo de estabilizante para ambas pólvoras, observándose resultados de degradación que presentan una tendencia similar a la indicada en la norma AOP-48 (véase Figura 13) [151].

Según los criterios establecidos en la citada norma [151], ambas pólvoras podrían considerarse estables durante un plazo de vida extendida de, al menos, 15 años desde el momento de su análisis (año 2020), con base en el criterio del estabilizante residual, S, por superar la concentración del 0.2%. Además, no se ha observado una reducción superior al 80% en el estabilizante efectivo durante el envejecimiento acelerado más exigente [35] (véase ecuación 8).

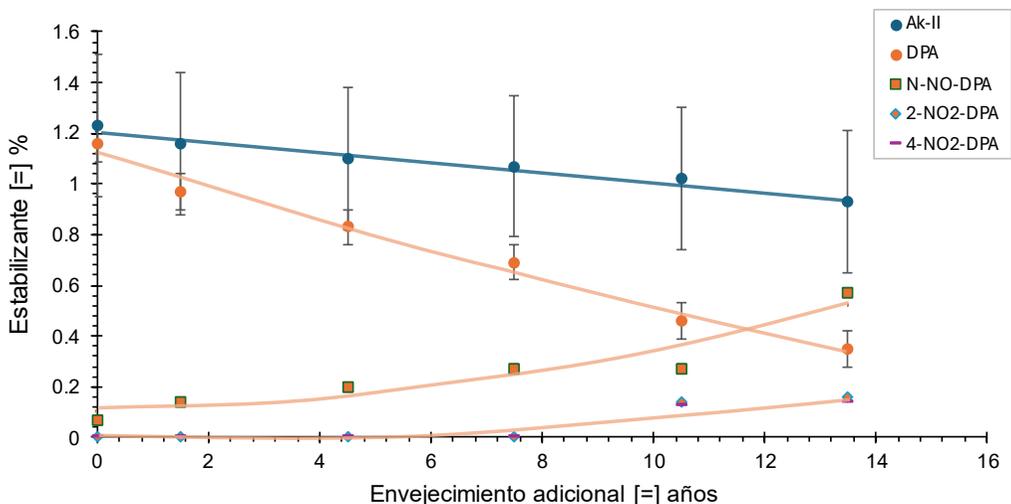


Figura 44. Estimación de estabilizantes por envejecimiento acelerado.

Además, ambas pólvoras fueron analizadas, por duplicado, mediante las tres pruebas clásicas implantadas en nuestro país. Empleando tres papeles indicadores (i.e., yoduro potásico, violeta de metilo y cloroyoduro de cinc) se analizaron las pólvoras P1-DB y P2-SB según indica la normativa para cada grupo de pólvora [153]. El resumen del resultado de las pruebas clásicas (i.e., tiempos de viraje) se muestra en la Tabla 28.

Tabla 28. Resultado de los ensayos clásicos a las pólvoras sin envejecimiento.

Papeles indicadores	P1-DB (Grupo 104)		P2-SB (Grupo 102)	
Yoduro potásico	71°C	54 min ± 5 min	80°C	40 min ± 2 min
Violeta de metilo	120°C	48 min ± 5 min**	134.5°C	100 min ± 20 min
Cloroyoduro de cinc	71°C	> 2 h y 30 min***	80°C	29 min ± 5 min*

Notas del informe de laboratorio:

- * se reporta viraje “por aparición de una línea grisácea difícil de distinguir”.
- ** “tras 2 horas” de calentamiento “no se aprecian vapores rojos”.
- *** se reporta la duración máxima del ensayo sin observar viraje. Además, este ensayo no es recomendado en la norma para el grupo 104.

Debe notarse que, por ejemplo, el ensayo de cloroyoduro de zinc no está recogido en la normativa para la pólvora del grupo 104 [153] y, por tanto, el resultado, no puede ser interpretado acorde a norma. Su realización, sin embargo, se ha considerado de utilidad para comparar los resultados con los del Azotic y porque parece confirmar la esperada menor sensibilidad de esta prueba. Además, podría sospecharse que el resultado del cloroyoduro de zinc para P2-SB como un falso positivo y que, el resultado de violeta de metilo en la P1-DB, no parece encajar con el resto de los resultados. En todo caso, la interpretación acorde a normativa, de estos resultados sería de “pólvoras aptas para el almacenaje” e intentar extraer más información, sin soporte normativo, resulta complicado.

Explosivos caseros

El estudio de validación para el Belerofonte, recogido en el capítulo experimental, se enfoca hacia la identificación de un HME a través de sus vapores. La extensión del estudio ha implicado 15 reactivos con un total de 150 ensayos. Se considera que los analitos diana de este estudio son los HME, en particular el TATP (véase Tabla 29) mientras que, los distractores (i.e., interferentes) elegidos han sido disolventes orgánicos (véase Tabla 30).

Tabla 29. Explosivos utilizados en la validación del Belerofonte.

# CAS	Nombre IUPAC (común y/o siglas)	Grado (pureza)
100-97-0	1,3,5,7-tetrazatriciclo[3.3.1.1 ^{3,7}]decano (hexamina)	Grado ACS
17088-37-8	1,1,4,4,7,7,-hexametil-1,4,7-ciclonona-triperoxano (triperoxido de triacetona, TATP) *	Puro
75-52-5	Nitrometano	Grado ACS
283-66-9	3,4,8,9,12,13-hexaoxa-1,6-diazabicyclo[4.4.4]tetradecano (HMTD) *	Puro
121-82-4	1,3,5-trinitroperidro-1,3,5 triazina (ciclonita, RDX) **	Grado militar
7722-84-1	Peróxido de hidrógeno	35%

* *compuestos químicos sintetizados ad hoc.*

** *comercial (con aditivos de olor presentes).*

Tabla 30. Distractores para el Belerofonte.

# CAS	Nombre IUPAC (común y/o siglas)	Grado (pureza)
67-56-1	Metanol	Grado ACS
64-17-5	Etanol	Grado ACS
115-10-6	Metoximetano (dimetileter)	Grado ACS
67-64-1	Propan-2-one (acetona)	Grado ACS
68-12-2	N,N-dimetilformamida (dimetilformamida, DMF)	Grado ACS
110-54-3	n-Hexano	Grado ACS
50-00-0	Formaldehído	37%
141-78-6	Acetato de etilo	Grado ACS
64-19-7	Ácido acético	Grado ACS

Equipamiento de apoyo y caracterización

SEM-EDX

La caracterización superficial de algunos sensores MOx ha permitido identificar aspectos relevantes de su microestructura y de su estado superficial como, por ejemplo, el tamaño y distribución de sus poros. Todos los sensores analizados en la presente tesis se recogen en el Anexo II del Material Suplementario.

Para ello, se ha utilizado la Microscopía Electrónica de Barrido, SEM, con el dispositivo mostrado en la Figura 45: un equipo Hitachi®, modelo S-3400N trabajando a 15 kV para registrar imagen en electrones secundarios y retrodispersados.



Figura 45. SEM Hitachi S-3400N con microanálisis Bruker Quantax 200.

Adicionalmente, el dopaje superficial ha podido ser analizado mediante el acoplamiento del SEM a un equipo de análisis microelemental que incorpora un EDX de la marca Bruker®, modelo Quantax 200 AXD *Microanalysis*, detector XFlash 5010 y *software* Esprit 1.8. La distancia de trabajo utilizada fue de 10 mm y los ángulos de tilt y azimut han sido 35° y 0°, respectivamente.

Sistema de generación de vapores

La identificación y, en algún caso, cuantificación de vapores provenientes de materiales energéticos, requiere de un estricto control en los flujos de aire, además de sistemas de generación de vapores a partir de sólidos y líquidos que no están disponibles comercialmente. Estos controles son especialmente relevantes con los detectores quimioresistivos por su sensibilidad [68].

Por tanto, ha sido necesario desarrollar un sistema de generación de vapores a partir de muestras sólidas, y líquidas, que se ha construido mediante burbujeadores y controladores de flujo másico, MFC. La metodología utilizada se ha basado en la realización de diluciones a partir de atmósferas saturadas (véase Figura 46). Para ello, partiendo de un ME sólido, o un disolvente líquido, tras una inmovilización y/o dilución, se han sometido a una corriente de aire que arrastre el vapor de interés. La inmovilización, y dilución del material original, puede realizarse de diferentes maneras, pero es especialmente útil el uso de sólidos inertes (e.g., sílica gel [84]) lo que evita el uso de interferentes conocidos en los MOx (e.g., humedad). Los analitos líquidos ofrecen una considerable ventaja, al facilitar el burbujeo directo del aire, tras permitir el equilibrio entre sólido-líquido con la atmósfera circundante. En todo caso, el aire utilizado ha sido de grado industrial (i.e., se ha minimizado el uso de bombas, en particular aquellas que introduzcan aceites) y su dilución ha requerido de MFC tal y como se esquematiza en la Figura 46-a, presentando un detalle constructivo en Figura 46-b.

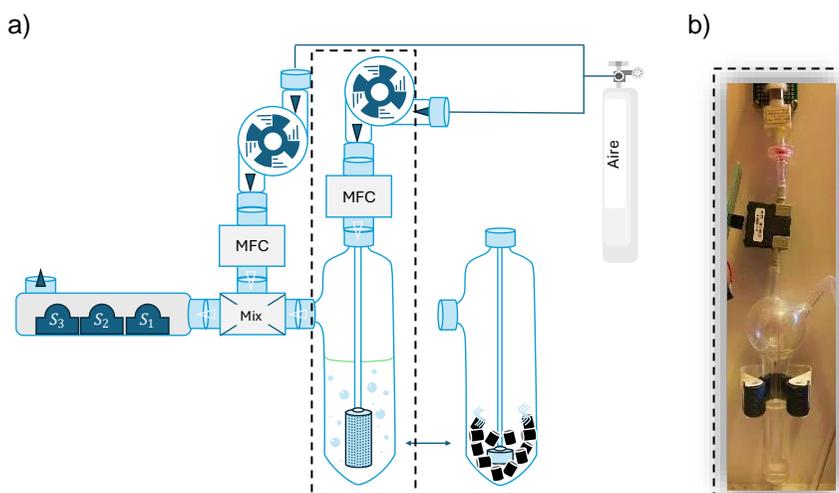


Figura 46. Generación de atmósferas contaminadas, a) esquema, b) detalle de burbujeador.

Uno de los elementos más importantes en este dispositivo son los MFC, habiéndose utilizado tres de la marca *Alicat Scientific*[®], serie MCP y modelo MCP-50SLPM-D-EPDN/5M. También han sido necesarias bombas de gases

SC3101PM y medidores de flujo de Honeywell AWM4000 (véase Figura 47), con sus respectivas electrónicas y controlados en tiempo real en Python.

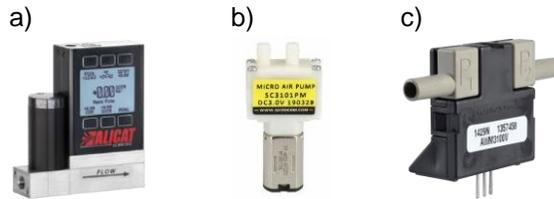


Figura 47. Elementos del generador de vapores a) MFC, b) bomba y c) caudalímetro.

Sensores y narices electrónicas

Sensores MOx

Los únicos sensores de gases que se han utilizado a lo largo de la tesis son los de óxido metálico MOx, en particular los de SnO_2 , sinterizados, porosos y semicristalinos [145]. Su elección se ha basado en la elevada sensibilidad que proporcionan, combinada con un bajo precio y simplicidad de control, características que los convierten en los sensores idóneos para los objetivos de la presente tesis. En la Figura 48-a se presenta una representación esquemática de los sensores de forma tubular conocidos como *Taguchi Gas Sensors* (TGS). También, se muestra un corte de la capa superficial, *sensing film*, mostrando la disposición de los *electrodos*, habitualmente de Au o Pt, con efecto catalítico [141].

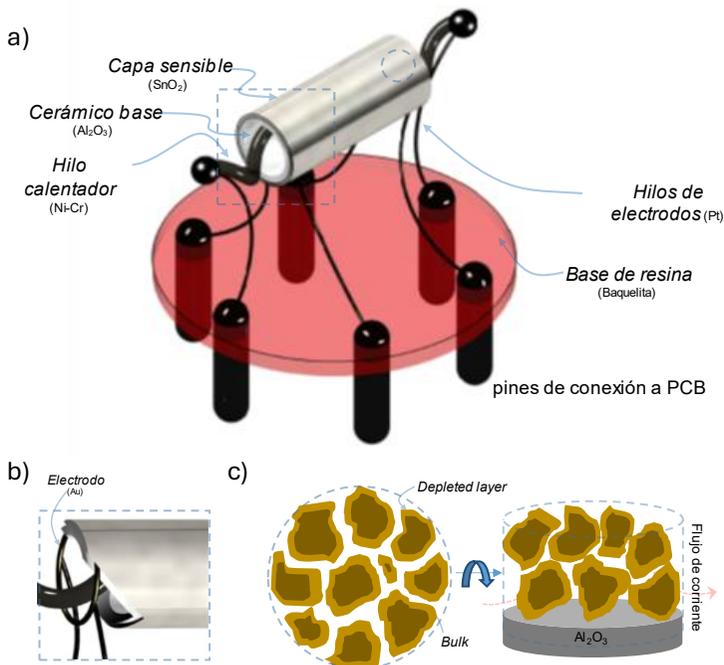


Figura 48. a) TGS, b) electrodos, c) esquema superior, e isométrico, de la zona intergranular.

Narices electrónicas

Las narices electrónicas se han diseñado, construido y validado, utilizando sensores TGS y, en función de su aplicación, se han denominado Azotic y Belerofonte. La primera, Azotic, se ha dirigido a apoyar en las pruebas de vigilancia sobre la estabilidad de pólvoras nitrocelulósicas mientras que, por su parte, Belerofonte, fue diseñada para identificar al TATP a partir de sus vapores. Ambas plataformas comparten gran parte de la electrónica, aunque con diferencias considerables tanto en el diseño del equipo, el análisis de datos y la interpretación de los resultados. En el presente capítulo se describirán aquellos aspectos constructivos más relevantes, partiendo de la electrónica empleada.

En cualquier caso, utilizar MOx en una nariz electrónica, requiere de la implementación de circuitos electrónicos que, necesariamente, afectan la forma de la respuesta registrada. El uso de TGS requiere, al menos, de dos circuitos que afectan a la *sensing layer*: el primero la calienta y el segundo la polariza. Además, es necesario adaptar la respuesta eléctrica del sensor para que sea cuantificable. A continuación, se proporcionan algunos detalles adicionales sobre los circuitos:

- 1- El *calentamiento* de los TGS suele emplear una resistencia de Ni – Cr, dispuesta concéntricamente al sensor cilíndrico. De esta forma, y mediante efecto Joule (véase ecuación 61) y, con un estricto control de la corriente, se alcanza suficiente estabilidad en la temperatura de trabajo del MOx y, por tanto, en condiciones de trabajo isoterma se minimiza la dependencia de la respuesta a la temperatura: $R([\], T) \cong R([\])$.

$$\frac{dP}{dV} = \vec{j} \cdot \vec{E} = j^2 \rho \quad (61)$$

donde \vec{j} es la densidad de corriente, \vec{E} el campo eléctrico, V la diferencia de potencial y ρ la resistividad, inversa de la conductividad σ .

- 2- El circuito de *polarización*, habitualmente se describe junto con la electrónica de *adaptación de señal*. La electrónica de polarización impone una diferencia de potencial controlada entre los dos extremos del MOx para que, en contacto con el analito, cuando el MOx cambie su resistividad, ρ , se pueda obtener una señal de voltaje $dV(t)$ relacionada con $d\rho(t)$, mucho más difícil de registrar desde un punto de vista experimental.

Ambos circuitos se presentan en la Figura 49. Al combinarlos con un microprocesador integrado, se permite un control efectivo de la respuesta de los MOx, que cumplen las ecuaciones 62. Sin embargo, la aplicación de un divisor de voltaje, para registrar la respuesta, tiene como consecuencia un cambio en la función respuesta y, además, de forma no lineal. Todo ello tiene como consecuencia una afectación en la constante de tiempo, τ , y la

introducción de perturbaciones en la señal que pueden llevar a malas interpretaciones [142] (véase Figura 50). Algunos estudios consideran que la influencia dinámica de la resistencia de carga, R_L , puede considerarse despreciable cuando es del orden de los $k\Omega$, mientras que para el entorno de los $M\Omega$, se provocan en el sensor tiempos de recuperación superiores a los 5 min, impidiéndole alcanzar el estado estacionario (véase Figura 50) [142].

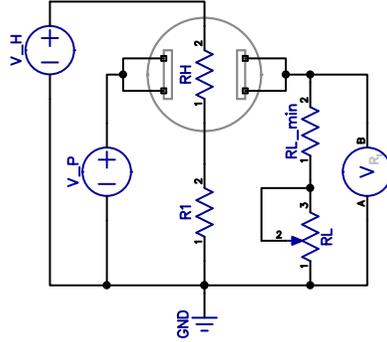


Figura 49. Circuitos de calentamiento y divisor de voltaje.

$$V_S + V_{R_L} = V_P \quad (62.1)$$

$$\frac{V_{R_L}}{R_L} \cdot R_S + V_{R_L} = V_P \quad (62.2)$$

$$R_S = \frac{V_P - V_{R_L}}{V_{R_L}} \cdot R_L \quad \therefore \quad R_S = R_L \left(\frac{V_P}{V_{R_L}} - 1 \right) \quad [142] \quad (62.3)$$

$$V_{R_L} = V_P \left(\frac{R_L}{R_S + R_L} \right) \quad [142] \quad (62.4)$$

donde V_S y V_{R_L} corresponden a las caídas de potencial en el sensor y en la resistencia de carga respectivamente, mientras que V_P es la tensión de polarización, R_L la resistencia de carga y R_S la resistencia del sensor.

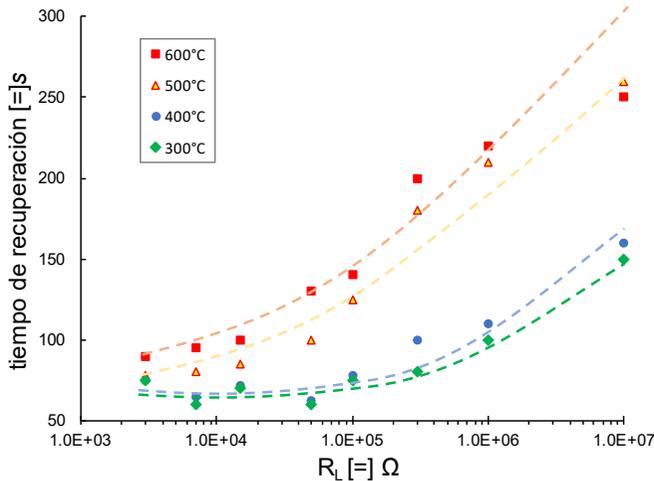


Figura 50. Variación en el tiempo de recuperación debido a R_L con divisor de voltaje [142].

Dada la habitual necesidad de trabajar con bajas concentraciones de analito, es recomendable complementar el circuito básico de medida de la Figura 49 con etapas de amplificación. En la Figura 51 se introducen dos amplificadores operacionales que, además, permiten aislar la rama de medida de cualquier perturbación que pudiera producir un sistema de adquisición (i.e., microprocesador) mediante un circuito de alta impedancia. La capacidad de amplificar la señal se controla mediante un potenciómetro, de forma que la señal, V_{amp} , tiene una relación lineal con la resistencia del sensor y el voltaje de polarización (véase ecuación 63), siempre y cuando se utilicen resistencias de carga muy altas (e.g., $R_L \gg 1 \text{ G}\Omega$).

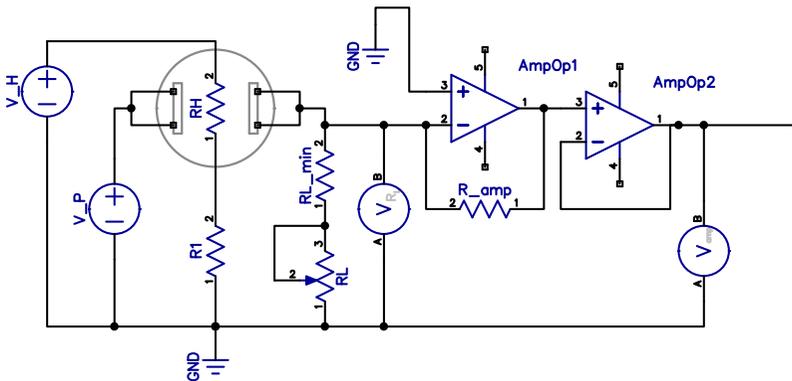


Figura 51. Circuito amplificado.

$$V_{amp} = -V_P \cdot \frac{R_{amp}}{R_S} \quad (63)$$

El circuito presentado proporciona una señal invertida que es necesario adaptar antes de registrarla por el microprocesador que, además de gestionar el registro de datos, es capaz de imponer condiciones de trabajo al MOx esenciales en la función respuesta, tales como el factor de amplificación, la temperatura de trabajo y el nivel de polarización de los sensores.

Ajustes de valores en componentes de la electrónica

El ajuste de algunos elementos del circuito (e.g., V_{R_L}) es diferente para cada aplicación puesto que, en algunos casos, se deseará la máxima sensibilidad (e.g, identificación de explosivos) mientras que, en otras ocasiones se buscará la máxima robustez de la señal frente a interferentes (e.g., cuantificación de NO_2). En todo caso, es posible acotar valores para los principales parámetros constructivos de las *enoses*, para ello resulta conveniente introducir el concepto de *línea de carga* que, en los MOx, se refiere a una representación gráfica, habitualmente no lineal, entre la resistencia del sensor, R_S , y la concentración de gas a través de una representación $I - V$ (ver ecuación 64)

[154]. En el circuito base de los MOx, presentado en la Figura 49, se cumple la ecuación empírica 65 (ver en Tabla 31 los parámetros C y α) [142].

$$I = \frac{V_P}{R_L} - \frac{V_S}{R_L} \tag{64}$$

$$I = C \cdot V^\alpha \tag{65}$$

donde I es la corriente que circula a través del sensor, C una constante de proporcionalidad y α un coeficiente de no linealidad (i.e., $\alpha \neq 1$).

Tabla 31. Estimación de los parámetros C y α para diferentes T^{as} de sinterización [142].

T^{as} SnO ₂	<i>I-V en aire</i>		<i>I-V en un gas</i>	
	C	α	C	α
300°C	$1.5 \cdot 10^{-7}$	1.236	$9.3 \cdot 10^{-7}$	1.248
400°C	$1.3 \cdot 10^{-7}$	1.784	$1.0 \cdot 10^{-6}$	1.519
500°C	$9.9 \cdot 10^{-7}$	1.218	$5.6 \cdot 10^{-6}$	1.833
600°C	$3.9 \cdot 10^{-7}$	1.780	$2.3 \cdot 10^{-6}$	2.461

Dado que las ecuaciones 64 y 65 deben satisfacerse al mismo tiempo, en una representación $I - V$, la intersección entre ambas ecuaciones se conoce como punto de operación, Q , donde la pendiente de la recta tangente es la inversa de la resistencia del sensor R_s (véase Figura 52)

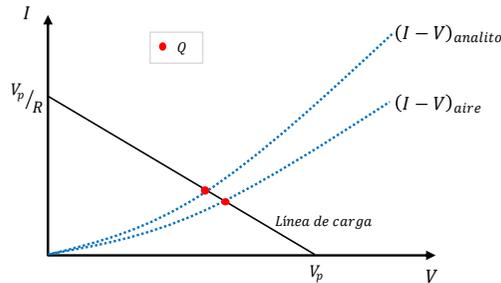


Figura 52. Caracterización del sensor y línea de carga para el circuito de la Figura 49 [142].

Una optimización de parámetros con estas curvas puede presentar dos situaciones de especial interés: variaciones en el voltaje de polarización y variaciones de la resistencia de carga (véase Figura 53) [154].

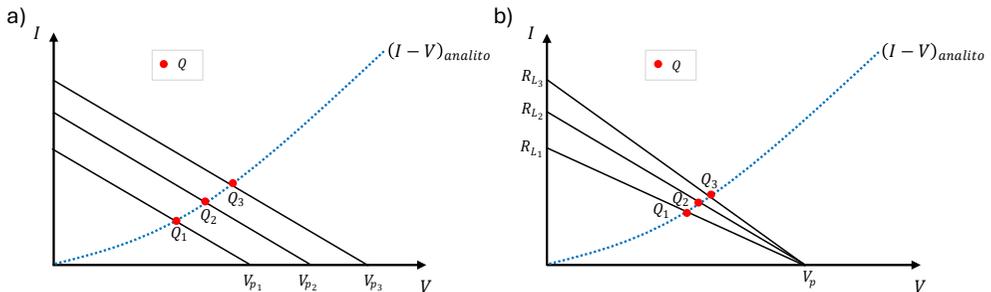


Figura 53. Puntos de operación para una caracterización I-V, variando a) V_P y b) R_L [142].

De esta forma visual, además, se justifica que debido a la falta de linealidad en la curva $I - V$ del sensor, en los diversos puntos de operación, Q , no se observe una relación lineal entre la resistencia del sensor, R_s , y la concentración del analito. Este asunto es importante a la hora de intentar reproducir resultados de la bibliografía, puesto que dificulta alcanzar la misma sensibilidad que fue reportada, incluso, teniendo el mismo sensor, si no se disponen de las mismas condiciones de operación [142,154].

Azotic: equipo para estabilidad de pólvoras

El equipo Azotic [155] se ha diseñado para realizar ensayos de estabilidad en pólvoras nitrocelulósicas con dos versiones: la primera para uso en laboratorio, con control térmico y, la segunda versión para uso en campo sin calentamiento, pero con capacidad para controlar dos sensores (Figura 54). Compuesto por dos módulos, el primer módulo es el responsable de canalizar los vapores hasta el sensor, adquirir la señal, y transmitirla al módulo 2. Por su parte, el módulo 2 recibe la señal del módulo 1 para mostrarla en una pantalla y guardarla en un medio físico (i.e., tarjeta SD). La arquitectura de los módulos es muy similar a la del Belerofonte y en su capítulo se realizará una descripción más detallada (ver esquema descrito en la Figura 55)

La construcción del equipo para uso en laboratorio ha requerido de un bloque calefactor marca Stuart y modelo SBH200D (véase Figura 56-a) de 300 W y temperatura máxima de 200°C, la estabilidad declarada por fabricante es de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ pero ha subido hasta $\pm 1^\circ\text{C}$ en la validación. Se han mecanizado los bloques de aluminio a las medidas de los viales que contendrán la pólvora (ver Figura 56-b). El sensor elegido ha sido un MQ135 y los elementos principales se presentan en la Figura 57.



Figura 54. Azotic para uso en campo.

En el diseño de campo, presentados en la Figura 54, se utilizan dos sensores: MQ3 y MQ135.

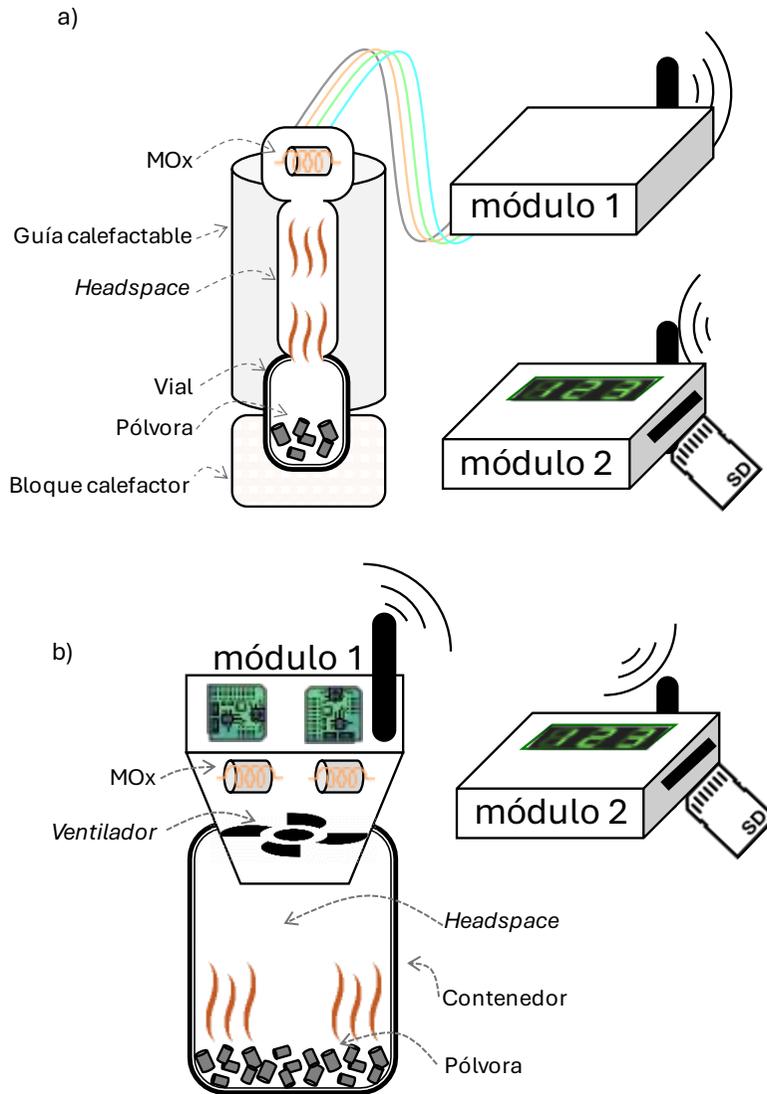


Figura 55. Esquema del Azotic, a) equipo de laboratorio, b) equipo de medida en campo.

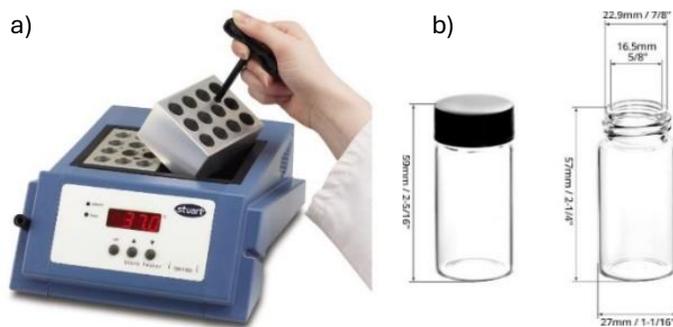


Figura 56. Elementos del Azotic: a) calefactor Stuart SBH200D y b) viales de 20 ml.

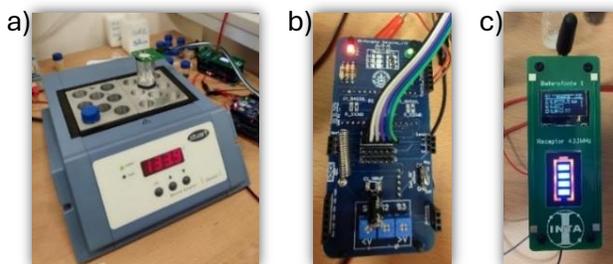


Figura 57. Elementos del Azotic (uso en laboratorio), a) montaje, b) módulo 1 y c) módulo 2.

Belerofonte: equipo para la identificación de HME

El equipo para la identificación de explosivos a partir de sus vapores se ha denominado Belerofonte (logo en Figura 58). Su electrónica se encuentra descrita con detalle en los trabajos Fin de Master [156] y de Postgrado [157] del autor de la presente tesis, por lo que se considera apropiado no reiterar la circuitería.



Figura 58. Logo del Belerofonte.

El Belerofonte versión 3 presenta un diseño portátil (i.e., < 500 g incluidas baterías) diseñado para la identificación de HME a través de sus vapores. La arquitectura del módulo 1 se esquematiza en la Figura 59, enviando la información, inalámbricamente, al módulo 2 descrito en el equipo Azotic.

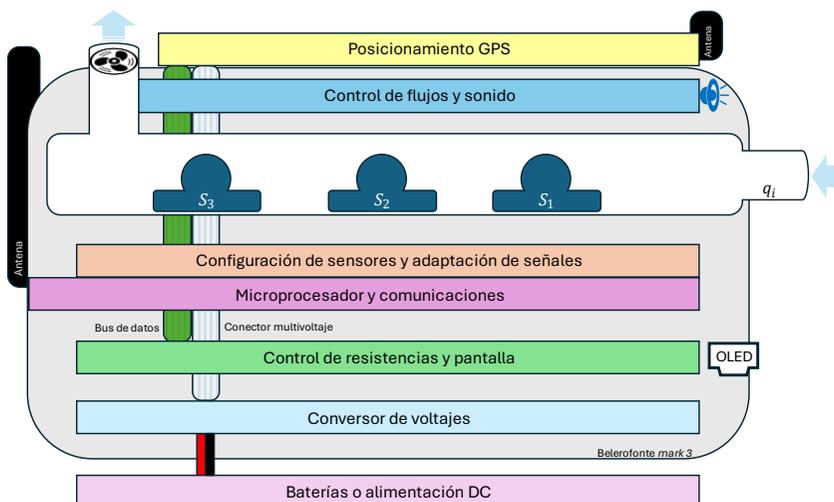


Figura 59. Esquema de diseño del Belerofonte versión 3.

A continuación, se describen todos los módulos, su relación y funcionamiento.

Módulo de baterías o alimentación DC. Este módulo está diseñado para trabajar con baterías LIPO y utiliza un circuito de estabilización que permite acondicionar la corriente principal: tensión estable de 12 V y corriente máxima de 2 A. En un diseño de enose portátil, los 300 g de baterías proporcionan capacidad para operar hasta 30 min. Este módulo se conecta directamente al módulo *conversor de voltajes*.

Módulo conversor de voltajes. Es el responsable principal de la adaptación de voltajes y corrientes que alimentará al resto de módulos. Construido mediante módulos *step-down* (i.e., eficiencia > 95% y sin refrigeración) permite una línea de corriente a través del denominado *conector multivoltaje*. Este módulo estabiliza los voltajes de 9,6 y 3 V, para soportar un consumo mantenido de 500 mA por cada una de las líneas, salvo en la línea de 9 V donde el consumo puede alcanzar los 1000 mA.

Módulo de microprocesador, comunicaciones, configuración de sensores y adaptación de señales. El Belerofonte, en sus versiones anteriores, tenía todas estas funciones separadas en diferentes módulos. En la última versión, utilizada en la presente tesis, se han integrado todas las funciones en una misma PCB. Recibiendo la alimentación, a través del conector multivoltaje, en esta PCB se encuentra el microprocesador que controla el resto de los módulos a través de puertos *I2C* y protocolos de comunicación *serial*, principalmente.

El microprocesador integrado, un ATmega328p sobre un módulo Arduino® Nano, controla todo el funcionamiento de la nariz además de recoger las señales amplificadas provenientes de los sensores. También facilita las comunicaciones, enviando la información procesada y encriptada a través de un módulo de comunicaciones *bluetooth* HC-05. Este módulo, opcional, utiliza comunicación *serial*, transmitiendo en la banda de 2.4 GHz hasta 2.1 Mbps con un rango máximo de 5 m. En los paquetes de datos, encriptados, principalmente se transmiten los tres voltajes de cada uno de los sensores, una marca de tiempo y la posición GPS del sensor, si está disponible. La frecuencia de datos enviados, normalmente, está configurada a 0.5 Hz aunque se han alcanzado comunicaciones mantenidas hasta de 5 Hz.

Además, el diseño compacto de la versión 3 del Belerofonte permite que los tres sensores MOx (habitualmente *MQ3*, *MQ135* y *MQ131*) se encuentren unidos físicamente a esta PCB y bajo las órdenes del módulo de control, completan su configuración con resistencias fijas y variables, así como amplificadores operacionales.

Módulo de control de resistencias y pantalla: contiene tanto los potenciómetros analógicos de regulación (i.e., manuales) para la calibración

de la sensibilidad como los potenciómetros digitales controlados por el microprocesador, de forma que autónomamente (i.e., por software) se pueden cambiar los voltajes de polarización y de calentamiento para adaptar el evento de detección a situaciones extremas como las de saturación y baja concentración de analito. Además, se incorpora una pantalla *oled* que puede mostrar en tiempo real los datos de medida.

Módulo de control de flujos y sonido: contiene filtros sobre la alimentación del ventilador, de forma que este no introduzca ruido en la línea de voltaje. Además, existe una configuración manual mediante potenciómetros analógicos que facilita trabajar en un amplio rango de flujos (de 1 a 5 L/min). La configuración automática del caudal se está estudiando para versiones posteriores del Belerofonte, de forma que se puedan obtener *features* dinámicos basados en caudales cambiantes. El módulo también incorpora un pequeño altavoz que puede utilizarse para avisar de posibles eventos (e.g. detección de un explosivo o intencionalidad en la saturación con interferentes).

Módulo de posicionamiento por GPS. Este módulo, cuando es posible la recepción de señal (i.e., exteriores), aporta la posición GPS del equipo. El microprocesador puede, por tanto, construir un paquete de datos para enviarlos al módulo 2. Se está estudiando la sustitución por un módulo Galileo y destaca la utilidad de esta información en plataformas autónomas móviles, tales como drones.

En la Figura 60 se muestra la implementación preferente del Belerofonte versión 3 con sus módulos, tal y como se esquematiza en la Figura 59.



Figura 60. Implementación del Belerofonte, versión 3, en su configuración con baterías.

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

CAPÍTULO 4. EXPERIMENTACIÓN

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

Generación de vapores

La generación de vapores es una etapa relevante en la preparación de muestras puesto que la mayor parte de los analitos, en C.N., se encuentran en estado líquido o sólido. Adquirir una respuesta reproducible, en un sensor de gases especialmente sensible, desde un punto de vista experimental, requiere de un riguroso control en la preparación de muestras y, en la presente tesis, se ha realizado según el esquema presentado en la Figura 46-a mediante tres etapas consecutivas:

- 1- Generación de una atmósfera primaria, saturada en el vapor del analito, mediante un equilibrio con la fase condensada, si es posible, implicando una etapa de burbujeo.
- 2- Adecuación de la concentración del vapor a la corriente de aire principal, mediante la dilución de la atmósfera primaria, con aire sintético.
- 3- Registro de la señal, por comparación con la estimación de concentraciones que fueron introducidas en el equipo de medida.

Generación de atmósfera primaria

La primera etapa consiste en disponer de una atmósfera saturada en el vapor de interés, a la que denominaremos *atmósfera primaria*. En esta etapa, el ME que se encuentra en fase líquida, o sólida, establece un equilibrio con su entorno gaseoso. El arrastre del vapor, si es posible implicando un burbujeo, aumenta el caudal de la atmósfera primaria, al aumentar la superficie de contacto entre el aire y el analito en fase condensada, aunque también introduzca una problemática con micropartículas en suspensión. El control del flujo en esta primera etapa puede realizarse mediante un MFC o, en las primeras etapas de la tesis que no se disponía de MFC, se utilizaba la combinación de la bomba de gases SC3101PM con el caudalímetro Honeywell AWM4000, véase la implementación ingenieril en la Figura 46-b.

Optimización con bomba

El uso de bombas de gases es indeseable frente al uso de aire comprimido, principalmente porque introduce fluctuaciones en el caudal de la atmósfera primaria, dificultando una medida precisa. En el presente estudio no se ha requerido de una alta frecuencia de cambio en los caudales, por lo que es posible promediar la señal oscilante del caudal mediante un *hardware* consistente en un filtro pasa bajo RC, situado entre el caudalímetro y el sistema de adquisición. El funcionamiento del filtro RC se observa en la Figura 61 y su importancia radica en que minimiza el error sistemático en la medida del caudal por acoplamiento entre las frecuencias de adquisición del microprocesador y la propia de la oscilación en el flujo (i.e., frecuencia de rotación del pistón).

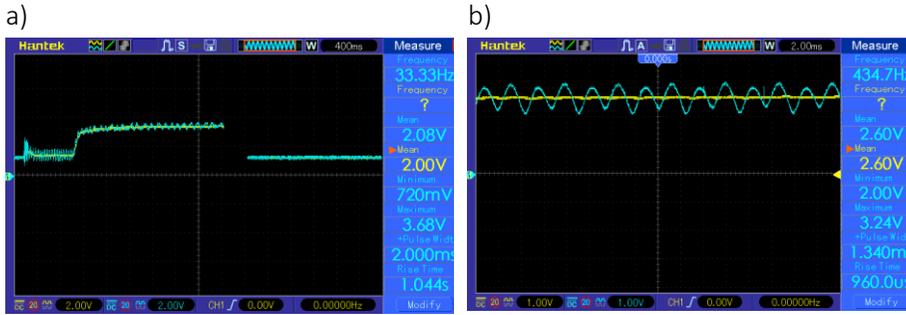


Figura 61. Medida del caudal sin filtros (azul) y filtrado (amarillo) a) señal y b) detalle.

Es conocido que la reactancia del condensador varía inversamente con la frecuencia y, a bajas frecuencias, puede estimarse según la ecuación 66. De igual forma, la reactancia capacitiva del condensador en corrientes fluctuantes, medida en ohmios, viene definida por la ecuación 67.

$$V_{out} = V_{in} \cdot \frac{X_C}{\sqrt{R^2 + X_C^2}} = V_{in} \cdot \frac{X_C}{Z} \quad (66)$$

$$X_C = \frac{1}{2\pi f C} \quad (67)$$

donde V_{out} es el voltaje filtrado, V_{in} el voltaje sin filtrar, X_C la capacitancia reactiva del condensador frente a una corriente oscilante, Z la impedancia, f la frecuencia de la señal y C la capacitancia del condensador.

De esta forma, si asimilamos las fluctuaciones en la señal de entrada (i.e., fluctuaciones de la bomba) a una onda PWM con un pico máximo de 5 V y una frecuencia de 500 Hz, el filtro RC más apropiado sería una resistencia de 10 k Ω y un condensador de 1 μ F. De esta forma, se consigue suavizar la señal eléctrica que le llega al microprocesador que, con un ciclo de reloj de adquisición máxima de 10 kHz, no cometería un error sistemático en la medida del flujo primario.

Dilución de muestra y medida de caudales

Las atmósferas primarias que se han diluido con aire sintético, cuando ha sido posible, facilitan la obtención de una muestra de vapor con una concentración precisa. Para ello, se requiere conocer la presión de vapor del compuesto inicial en estado sólido o líquido. En la Tabla 32 se detallan algunas de las estimaciones de las presiones de vapor para todos los analitos empleados, además, se ha presentado su dependencia de la temperatura expresada mediante la relación de Antoine (ver ecuación 68) o, de forma simplificada, mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 69). De esta forma, se puede calcular la concentración del compuesto químico en aire para las condiciones normales, C.N., (i.e., 25°C y 1 atm), mediante la ley de gases ideales expresada en la ecuación 70.

$$\log_{10} \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (68)$$

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{T} \quad (69)$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \xrightarrow{C=\frac{m}{V}, m=n \cdot M} C = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \cdot 10^{-3} \quad (70)$$

donde ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización en J/mol, T la temperatura absoluta en K, P es la presión en Pa, V el volumen en litros, n la cantidad de materia en mol, R la constante de gases ideales $\sim 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, C la concentración en g/L y M la masa molar del compuesto en g/mol.

Desde un punto de vista experimental, realizar diluciones de analitos en fase gas requiere de sistemas de control capaces de proporcionar caudales precisos y reproducibles. Para esta función, se han considerado idóneos los controladores de flujo másico, MFC. Estos dispositivos pueden construirse utilizando diferentes tecnologías, destacando los MFC con sensores térmicos, de presión diferencial, efecto Coriolis, conductividad térmica, ultrasonidos y MEMS. En nuestro caso, se ha decidido utilizar MFC con sensores de presión diferencial, capaces de ser utilizados para gases a los que no fueron calibrados y que permiten estimar el flujo volumétrico mediante la caída de presión que se produce entre los dos extremos del denominado Elemento de Flujo Laminar, LFE (véase Figura 62).

El diseño del LFE fuerza las trayectorias de las moléculas de gas para que fluyan a su través de forma paralela. Este flujo pseudolaminar cumple la ecuación de Poiseuille (ver ecuación 71), la cual establece una relación lineal entre la caída de presión y el caudal. Además, es conocido que la viscosidad absoluta del fluido, η , se rige por la ley de Sutherland (ver ecuación 72). Es relevante aclarar que, habitualmente, se denomina viscosidad, η , a la *viscosidad dinámica* o absoluta, expresada en micropoises, μP ($1 \mu\text{P} = 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) mientras que, la *viscosidad cinemática*, ν o μ , es una

propiedad específica de los gases y se expresa en centistokes, cSt ($1 \text{ cSt} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), habitualmente obtenida como cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad del fluido (véase ecuación 73).

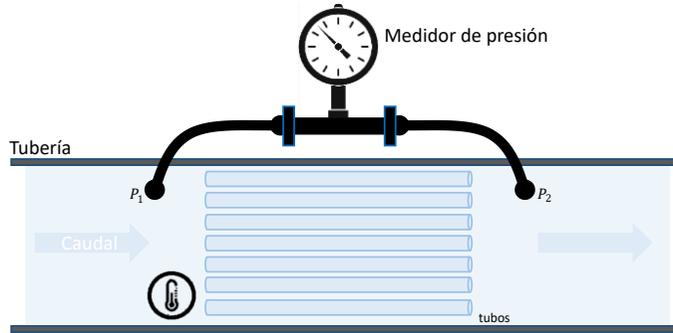


Figura 62. Elemento de flujo laminar.

$$Q = (P_1 - P_2) \frac{\pi r^4}{8\eta L} = K \frac{\Delta P}{\eta} \quad (71)$$

$$\mu = \mu_{ref} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T_{ref} + S}{T + S} \quad (72)$$

$$\mu = \frac{\eta}{\rho} \quad (73)$$

donde P_1 y P_2 son las presiones estáticas a la entrada y a la salida del LFE respectivamente, ΔP la caída de presión, Q es el flujo volumétrico, r el radio de la restricción, L la longitud de la restricción, K una agrupación de todas las constantes relacionadas con la geometría del LFE [158], μ y μ_{ref} son las viscosidades cinemáticas a una temperatura, T , cualquiera y a una temperatura de referencia, T_{ref} , S es la denominada temperatura de Sutherland [159] y η es la viscosidad absoluta.

En todas las tecnologías empleadas en los MFC, una medida precisa del flujo volumétrico suele requerir de una calibración al gas considerado y, además, la medida presenta una fuerte dependencia de la temperatura. Es decir, el caudal, Q , depende de $\eta(T)$, aunque es habitual despreciar cambios en la presión de trabajo, dentro del rango de seguridad (i.e., 1 a 10 bar) [158] (ver Figura 63). Sin embargo, para gases de uso poco común, o vapores peligrosos, es habitual que el MFC no se encuentre calibrado, y en ese sentido se suelen asumir imprecisiones en el resultado debido a, por ejemplo, humedad en la corriente de aire o problemas con la pureza del gas (e.g., vapores de explosivo mezclados con aditivos de olor). Sin embargo, en los MFC que emplean tecnología basada en LFE, pueden realizarse estimaciones del error cometido en el caudal, si el equipo no está calibrado, y suele realizarse a partir de una estimación de la viscosidad del vapor. Un ejemplo bien documentado es el uso

de MFC calibrados con metano para cuantificar caudales de gas natural (i.e., ~90% de CH₄, ~2% de C₂H₆ y < 8% de CO₂, O₂, N₂ y H₂S), habiéndose estimado que la desviación en la medida es cercana al 0.6% [158]. Es por ello por lo que habitualmente se considera que los MFC de presión diferencial pueden utilizarse en el control de gases para los que no fueron calibrados mediante la aplicación de un factor de conversión, aprovechando la relación lineal entre caudales y viscosidades (ver ecuación 74).

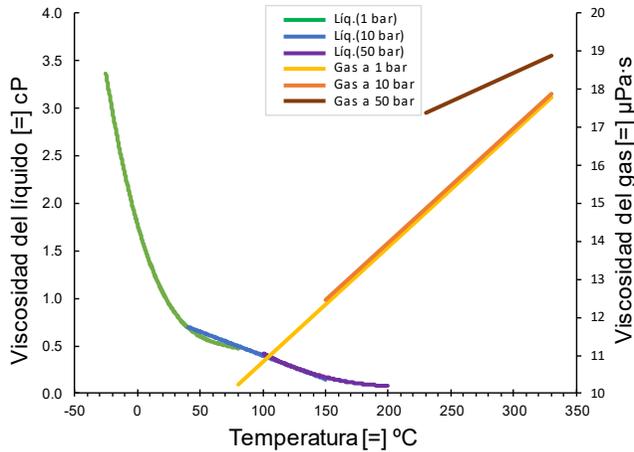


Figura 63. Efecto de la presión sobre la viscosidad en etanol líquido y gas.

$$\frac{Q_{ag}}{Q_{cal}} = \frac{\eta_{cal}}{\eta_{ag}} \quad (74.1)$$

$$E_s^{Q_{ag}} = \frac{\eta_{cal}}{\eta_{ag}} - 1 \quad (74.2)$$

donde Q representa el caudal, η la viscosidad absoluta y los subíndices *cal* y *ag* se refieren al gas calibrado y alternativo respectivamente, finalmente, $E_s^{Q_{ag}}$ es el error sistemático en la estimación del caudal del gas alternativo.

Así pues, en nuestro caso, se pueden realizar diluciones a partir de la *atmósfera primaria* que, para los analitos de interés se muestra en la Tabla 32. De esta forma, se puede estimar la afectación en los MFC, por los cambios en la viscosidad del fluido debidos a una falta de calibración del equipo al vapor generado. Para ello, a continuación, se describirá el proceso seguido.

Resolver el problema de conocer la viscosidad de los vapores, a través de una medida directa, es complicado, puesto que la viscosidad de la mayor parte de los vapores es muy baja. En la bibliografía, son escasos los datos disponibles salvo para algunos compuestos muy utilizados en la industria, tales como el etanol [90, 110] μP [160], metanol [80, 100] μP [161] y acetona [100, 120] μP . No se han encontrado datos fiables para vapores de explosivos. La vía de resolución de este problema ha sido la de realizar una estimación de la

viscosidad de los vapores utilizando la teoría de Chapman-Enskog [162] (ver ecuación 75) y el modelo de esferas rígidas (Figura 64).

$$\eta_{C-E} = \frac{5}{16} \cdot \frac{\sqrt{M \cdot k_B \cdot T}}{\pi^{1/2} \cdot \sigma^2} \quad (75)$$

donde η_{C-E} es la viscosidad estimada por el modelo de Chapman-Enskog, M la masa molar del vapor, k_B la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), T la temperatura absoluta y σ el diámetro de colisión de las moléculas de gas (medidas o estimando su radio mediante el método de Lennard-Jones [163] (véase r_i^{L-J} en la Tabla 33) cuyo valor representa la distancia más corta de aproximación entre moléculas que, en su cálculo más sencillo, se aproxima a la suma de los radios de las moléculas).

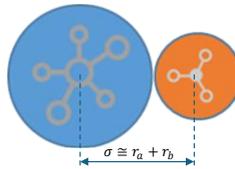


Figura 64. Diámetro de colisión, σ , para moléculas mediante el modelo de esferas rígidas.

La precisión de esta aproximación se encuentra fijada, por algunos estudios experimentales, en la tercera cifra decimal, siempre que no existan campos de fuerza relevantes entre las moléculas, y se considera una estimación apropiada para los vapores empleados en la presente tesis [164]. El siguiente paso consiste en estimar la viscosidad de la mezcla η_{mix} , para lo cual pueden utilizarse diversos modelos [165]. Los dos métodos más relevantes son:

- Suma de viscosidades parciales: también denominada aproximación de Graham [166] (ecuación 76), en la que se determina la viscosidad de mezcla, η_{mix} , como la suma de los productos de las viscosidades individuales, η_i , y sus fracciones molares, X_i .

$$\eta_{mix} = \sum_i (X_i \cdot \eta_i) \quad (76)$$

Este modelo es el más utilizado, por su simplicidad, cuando los pesos moleculares de los componentes individuales son similares. En el caso de que la relación de pesos moleculares se aleje significativamente de la unidad, suele utilizarse la variante de Herning y Zipperer [165,167] (ver ecuación 77), donde se introduce un término de peso relacionado con la raíz cuadrada de la masa molar. Se ha estimado una desviación de este cálculo inferior al 5%, excepto para mezclas con H_2 debido a problemas con los diámetros efectivos.

$$\eta_{mix} = \frac{\sum_i (X_i \cdot \eta_i \cdot \sqrt{M_i})}{\sum_i (X_i \cdot \sqrt{M_i})} \quad (77)$$

- Viscosidad de la interacción: utilizando ecuaciones de tipo empírico, su aplicación es habitual en mezclas de gases que interactúan químicamente. Suelen considerar términos de peso relacionados con la viscosidad efectiva de la interacción η_{ij} (ver ecuación 78) [168].

$$\eta_{mix} = \eta_1 \cdot X_1^2 + \eta_2 \cdot X_2^2 + \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot X_1 X_2 \quad (78)$$

Atmósferas generadas

Con la metodología anteriormente expuesta, se han generado caudales crecientes de los analitos de interés. A continuación, se presentará un ejemplo utilizando con NO_2 como analito diana, generando una atmósfera primaria por reacción de cobre con ácido nítrico (véase reacción 79). De esta forma, con el HNO_3 (aq), actuando como reactivo limitante, se puede saturar una atmósfera de NO_2 a 21°C , alcanzando una concentración aproximada de 1 g/L en un espacio en cabeza de 100 ml. Posteriormente, se arrastra este gas y se diluye con aire comprimido, regulando con el MFC la cantidad de NO_2 que llega a los sensores. Véase la Figura 65-a y la señal de tres sensores en Figura 65-b. Un detalle de las señales se muestra en la Figura 66.

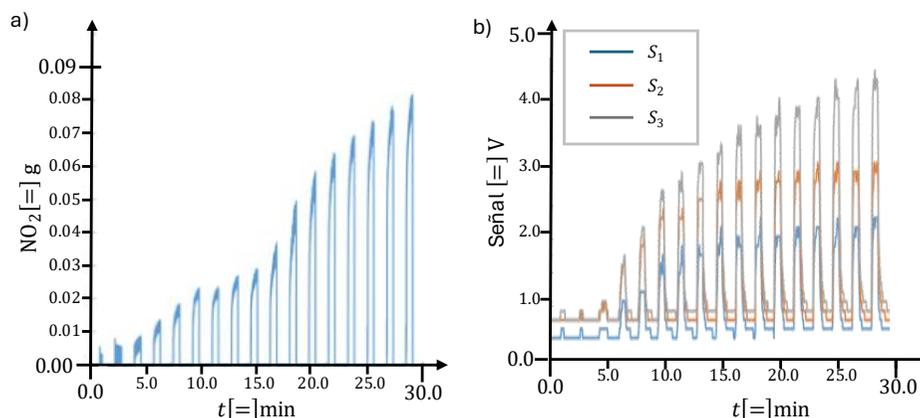
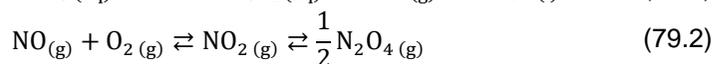
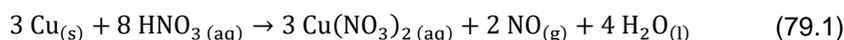


Figura 65. Ensayo con a) atmósfera contaminada con NO_2 y b) registros.

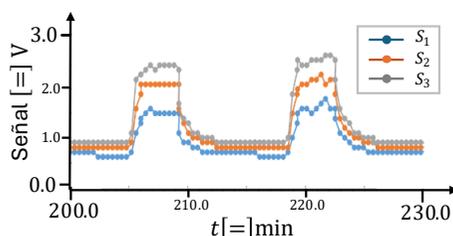


Figura 66. Detalle del registro de Figura 65-b.

Finalmente, se muestran 150 puntos experimentales correspondientes a las diferentes zonas estacionarias de la señal, para el sensor MQ135, observándose un buen ajuste a una función logarítmica en la Figura 67.

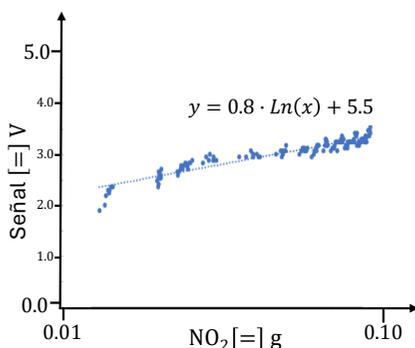


Figura 67. Comportamiento logarítmico del sensor MQ135 frente a NO₂.

Este ejemplo, detallado paso por paso para el NO₂, es muy similar al realizado con todos los analitos, e interferentes, cambiando el sistema de generación de atmósfera primaria según la situación. Los cálculos de la concentración del vapor, *C*, han requerido de las leyes de Raoult [169] y Dalton (ecuaciones 80 y 81 respectivamente) [170], alcanzándose la Tabla 32 de resultados.

$$P_i = X_i \cdot P_i^* \tag{80}$$

$$P_i = Y_i \cdot P_{total} \tag{81}$$

donde *P_i* es la presión parcial del componente *i* en la fase vapor, *P_i^{*}* es la presión del vapor puro, *X_i* y *Y_i* son las fracciones molares del componente *i* en las fases condensada y gaseosa respectivamente.

Tabla 32. Presiones de vapor de los analitos, a) explosivos y precursores, b) disolventes.

Explosivos	<i>M</i> [g/mol]	<i>V.P.</i> (<i>C.N.</i>) [Pa]	<i>C.</i> (<i>C.N.</i>) [g/L]	ΔH_{sub} [kJ/mol]	$\log_{10} P[\text{Pa}]$		Ref.
					<i>A</i>	$= A - \frac{B}{T(K)}$	
TATP	222.24	6.94	$6 \cdot 10^{-4}$	–	19.79	5708	[171]
HMTD	208.17	$33 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-9}$	95.2	–	–	[84]
		$5.3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-8}$	–	20.60	7145	[171]
TNT	227.13	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$	–	17.55	6180	[172]
		$7.3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-8}$	114.1	–	–	[173]
RDX	222.13	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-11}$	–	16.30	6796	[172]
		$4.4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-11}$	127.1	–	–	[173]
HMX	296.17	$1.2 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-17}$	–	18.30	9154	[172]
		$4.0 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-17}$	174.7	–	–	[173]
PETN	316.15	$8.0 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$	–	16.56	6352	[172]
Nitroguanidina	104.07	$1.9 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-14}$	139.7	–	–	[173]
Hexamina	140.19	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-6}$	–	12.1	3940	[174]
Nitrometano	61.04	$3.3 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^{-2}$	38.3	–	–	[175]
H ₂ O ₂	34.01	$3.7 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^{-3}$	44	–	–	[176]

b)	<i>M</i>	<i>V.P.</i> _(C.N.)	<i>C.</i> _(C.N.)	ΔH_{vap}	<i>Ref.</i>
<i>Disolventes</i>	[g/mol]	[Pa]	[g/L]	[kJ/mol]	
Etanol	46.07	$5.9 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^{-1}$	38.6	[177]
Metanol	32.04	$1.3 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	35.2	[177]
Formaldehido	30.03	$5.2 \cdot 10^2$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	23.3	[177]
Dimetil éter	46.07	$5.9 \cdot 10^4$	1.12	26.5	[177]
Acetona	58.08	$2.5 \cdot 10^4$	$6.0 \cdot 10^{-1}$	29.1	[177]
DMF	73.03	$3.5 \cdot 10^2$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	38.4	[177]
Hexano	86.08	$1.6 \cdot 10^4$	$5.6 \cdot 10^{-1}$	28.9	[177]
Acetato de etilo	88.11	$9.7 \cdot 10^3$	$3.5 \cdot 10^{-1}$	31.9	[177]
Ácido acético	60.05	$1.5 \cdot 10^3$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	23.7	[177]
Acetonitrilo	41.05	$1.2 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	29.8	[177]

Finalmente, en la Tabla 33 se presentan las estimaciones en la desviación del caudal (i.e., error sistemático: $\varepsilon_s^{Q_{ag}}$ o $\varepsilon_{sL-J}^{Q_{ag}}$) debido a la falta de calibración del MFC al analito (calibración de aire limpio). La viscosidad de la mezcla, estimada mediante el método de Graham, (ver ecuación 76) ha requerido de parámetros sobre aire limpio: viscosidad $\eta_{aire}^{25^\circ C} = 184.918 \mu P$, $M \cong 28.97$ g/mol, diámetro estimado $\sigma \cong 4 \cdot 10^{-10}$ m y, en C.N., 24.5 L/mol. Se observa que, para todos los analitos, los errores sistemáticos se encuentran por debajo del 1^o/₀₀ por lo que, en lo sucesivo, se despreciara esta fuente de error

Tabla 33. Desviación en el MFC para los analitos, a) explosivos y precursores, b) disolventes.

a)

<i>Explosivos</i>	<i>M</i>	<i>C.</i> _(C.N.)	<i>X_i</i>	r_i^{L-J}	$\eta_{i-J}^{25^\circ C}$	$\eta_{mezcla_{L-J}}^{25^\circ C}$	$\varepsilon_{sL-J}^{Q_{ag}}$
	[g/mol]	[g/L]	[-]	[Å]	[μP]	[μP]	[-]
TATP	222.24	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	3.5	230	184.918	$-3 \cdot 10^{-8}$
HMTD	208.17	$3 \cdot 10^{-9}$	$5.9 \cdot 10^{-13}$	4.0	187	184.918	$-6 \cdot 10^{-15}$
TNT	227.13	$5 \cdot 10^{-8}$	$9.0 \cdot 10^{-12}$	3.3	248	184.918	$-3 \cdot 10^{-12}$
RDX	222.13	$1 \cdot 10^{-11}$	$1.8 \cdot 10^{-15}$	3.3	250	184.918	$< 1 \cdot 10^{-15}$
HMX	296.17	$1 \cdot 10^{-17}$	$1.4 \cdot 10^{-21}$	3.5	265	184.918	$< 1 \cdot 10^{-15}$
PETN	316.15	$1 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-13}$	3.5	274	184.918	$-6 \cdot 10^{-14}$
NGu	104.07	$8 \cdot 10^{-14}$	$3.1 \cdot 10^{-17}$	2.7	211	184.918	$< 1 \cdot 10^{-15}$
Hexamina	140.19	$3 \cdot 10^{-6}$	$8.7 \cdot 10^{-10}$	3.0	221	184.918	$-2 \cdot 10^{-10}$
Nitrometano	61.04	$8 \cdot 10^{-2}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	2.0	223	184.920	$-1 \cdot 10^{-5}$
H ₂ O ₂	34.01	$5 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	1.8	193	184.918	$-3 \cdot 10^{-7}$

b)

Disolventes	M [g/mol]	C.(C.N.) [g/L]	X _i [-]	r _i ^{L-J} [Å]	η _{puro} ^{25°C} η _{L-J} ^{25°C} [μP]	η _{mezcla} ^{25°C} η _{mezclaL-J} ^{25°C} [μP]	ε _s ^{Qag} ε _{sL-J} ^{Qag} [-]	Ref _η
Etanol	46.07	1.1 · 10 ⁻¹	9.7 · 10 ⁻⁵	2.2	88.29 177	184.909 184.917	5 · 10 ⁻⁵ 4 · 10 ⁻⁶	[160]
Metanol	32.04	1.7 · 10 ⁻¹	2.2 · 10 ⁻⁴	2.0	96.53 169	185.899 184.915	1 · 10 ⁻⁴ 2 · 10 ⁻⁵	[161]
Formaldehido	30.03	6.4 · 10 ⁻³	8.7 · 10 ⁻⁶	1.8	- 174	- 184.918	- 5 · 10 ⁻⁷	-
Dimetil Éter	46.07	1.12	9.9 · 10 ⁻⁴	2.4	- 167	- 184.900	- 9 · 10 ⁻⁵	-
Acetona	58.08	6.0 · 10 ⁻¹	4.2 · 10 ⁻⁴	2.3	- 189	- 184.920	- -1 · 10 ⁻⁵	-
DMF	73.03	1.0 · 10 ⁻²	5.6 · 10 ⁻⁶	2.6	- 185	- 184.918	- 8 · 10 ⁻⁹	-
Hexano	86.08	5.6 · 10 ⁻¹	2.7 · 10 ⁻⁴	2.8	- 186	- 184.918	- -1 · 10 ⁻⁶	-
Acetato de etilo	88.11	3.5 · 10 ⁻¹	1.6 · 10 ⁻⁴	2.4	- 223	- 184.927	- -3 · 10 ⁻⁵	-
Ácido acético	60.05	3.7 · 10 ⁻²	2.5 · 10 ⁻⁵	2.3	- 199	- 184.918	- -2 · 10 ⁻⁶	-
Acetonitrilo	41.05	2.0 · 10 ⁻¹	2.0 · 10 ⁻⁴	2.0	- 189	- 184.919	- -4 · 10 ⁻⁶	-

donde X_i representa la fracción molar y los subíndices L-J corresponden a estimaciones mediante el método de Lennard-Jones [163].

De manera más intuitiva, el rango de concentraciones, para cada uno de los analitos utilizados en la validación del Belerofonte, se observa en la Figura 68.

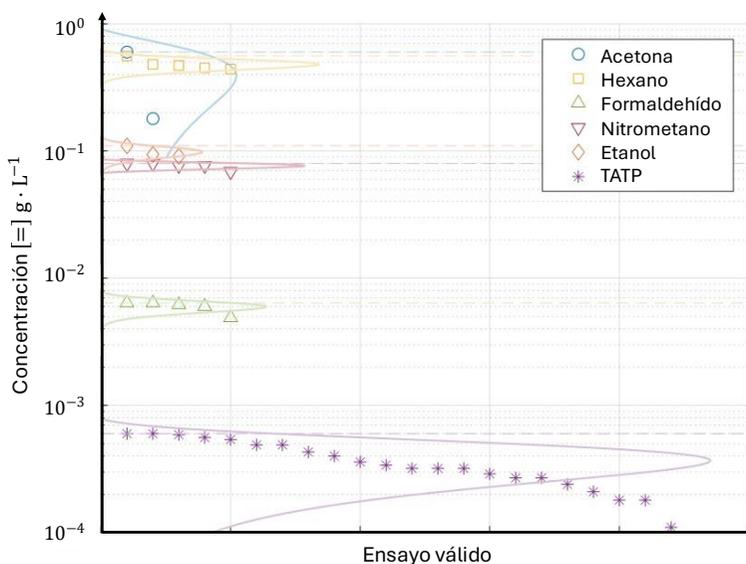


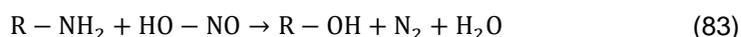
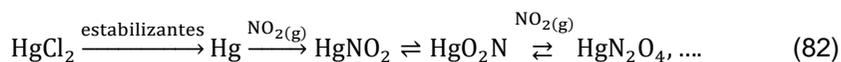
Figura 68. Rango de concentraciones de analitos e interferentes para el estudio de explosivos.

Procesado y modelización de respuestas

Las señales experimentales de los sensores MOx se registran como voltajes en una resistencia de carga, V_{RL} (ver Figura 51), con resultados habitualmente comprendidos entre 0 y 5 V. Esta respuesta tiene una relación de proporcionalidad, no lineal, con la concentración de los analitos. Sin embargo, dependiendo de si se analizan pólvoras o explosivos, se ha considerado necesario realizar un diferente procesado y modelización de la respuesta.

Pólvoras nitrocelulósicas

El principal avance que supondría el uso de sensores MOx, en vez de los actuales papeles indicadores, es la robustez en la medida frente a sustancias que, hoy en día, afectan al viraje de los papeles indicadores en las pruebas clásicas. En este sentido, destaca el efecto que producen las sales de mercurio (e.g. $\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{Hg}$) [37] cuya adición al grano busca moderar la combustión. Sin embargo, a alta temperatura, reaccionan con los óxidos de nitrógeno [178] (ver ecuación 82) en cualquier medio que facilite la reacción (e.g., glicerina del papel indicador). Si esta reacción se produce, la respuesta de los papeles indicadores se retrasa [29]. Es bastante probable que, al retirar el papel indicador e introducir sensores en estado sólido, la reacción se produzca en menor medida.



De igual forma, sustituir el papel indicador eliminaría el problema logístico que requiere su fabricación homogénea durante décadas con reactivos que pueden sufrir afectaciones severas por condiciones ambientales como la luz, o la humedad (e.g., una baja humedad relativa reduce la sensibilidad de algunos papeles indicadores [56]). Por estas razones, Alemania ya dejó de fabricar papeles indicadores para pólvoras en los años 30 [179] sin embargo, mantuvo el suministro de materias primas (e.g., papel base de alta pureza) para países como Francia [55] y España [50]. Sin embargo, ese suministro, actualmente está interrumpido, y pueden verse comprometidas las capacidades nacionales para continuar la fabricación de papeles indicadores en los próximos años, sin alternativa viable en los ensayos clásicos.

Por todo lo anterior, y dado que la mayor parte de las actualizaciones de los ensayos clásicos de la bibliografía se focalizan en mejorar el detector (i.e., papel indicador combinado con un operador humano) [29,40,42], se estudia una nueva metodología que sustituye al papel por sensores MOx. Se consideraría un avance de relevancia siempre y cuando se continúe

determinando el comportamiento fenomenológico de la pólvora y cumpla con las siguientes premisas:

- 1- Especificidad y robustez [29,42]. La señal debería relacionarse con los óxidos de nitrógeno, aun cuando se emitan interferentes [42] y numerosos productos de descomposición.
- 2- Sencillo de desarrollar [29]. Facilitaría su implantación en zona de operaciones.
- 3- Capacidad cuantitativa [29]. Permitiría obtener información muy relevante del ensayo de estabilidad.

Para ello, con sensores MOx dirigidos a detectar el óxido nítrico NO_2 (g) como analito diana, se realiza una validación experimental con dos pólvoras nitrocelulósicas: una primera, de base simple y la segunda de doble base, ambas a diferentes niveles de envejecimiento (i.e., acelerados a 70.0°C [35] desde 60 a 120 días) hasta un máximo equivalente a 15 años (ver ecuación 11) [151]. Además, se han estudiado posibles interferentes, mediante el análisis de los vapores que puedan proporcionar algún tipo de respuesta, indeseada, en los sensores. Así pues, la parte experimental del análisis de pólvoras con el Azotic de laboratorio se divide en dos etapas:

- Una primera etapa, denominada *validación del equipamiento*, corresponde con el estudio del espectro de emisión de vapores que se registra con el Azotic, principalmente debido a la descomposición de la nitrocelulosa (i.e., emisión de NO_2), así como de las interferencias de otros componentes que pudieran encontrarse en el grano.
- La segunda etapa, denominada *modelado de la respuesta*, ha consistido en realizar una deconvolución de la señal de interés, para reducir, aún más, aquellas posibles interferencias en la señal del sensor. De esta forma, se busca obtener una mejor relación, y correlación, entre la señal registrada y el estado de degradación de las pólvoras estimado en función del NO_2 emitido.

Validación y verificación del equipamiento

El equipo Azotic se ha configurado en dos formatos diferentes, el primero para su uso en laboratorio y, una segunda configuración para su uso en campo (e.g., polvorines y santabárbaras). Estos equipos se encuentran descritos en el *Capítulo 3. Equipos y Materiales*.

Validación del Azotic de uso en laboratorio

El proceso de validación del Azotic consiste, principalmente, en la determinación de la contribución a la señal del sensor MQ135 por parte de cada uno de los componentes de la pólvora, partiendo del análisis de los componentes individuales presentes en las pólvoras P1-DB y P2-SB descritas

en la Tabla 24. Para ello, se han fabricado 7 muestras de pólvora simulada, PS, basadas en una masa inerte (i.e., sílica gel, SG) dopada con cada uno de los analitos (ver Tabla 34).

Además, se ha estudiado el fondo del detector, mediante la masa inerte y aplicando todo el proceso de ensayo (véase Figura 69-a), observándose una buena estabilidad en la medida (i.e., ± 0.2 V). La respuesta a cada uno de los componentes individuales se presentará con más detalle en el capítulo de deconvolución (ver Figura 74) sin embargo, con fines ilustrativos, en la Figura 69-b se muestra la señal a etanol, muy similar al resto de los componentes estudiados.

Tabla 34. Muestras de pólvoras simuladas.

Muestra	Componente activo/sílica gel
PS1	NC : SG 0.090 g/0.010 g \cong 90%
PS2	AKA-II : SG 0.020 g/1.000 g \cong 2.0%
PS3	Éter : SG 0.010 g/1.000 g \cong 1.0%
PS4	Etanol : SG 0.010 g/1.000 g \cong 1.0%
PS5	DPA : SG 0.010 g/1.000 g \cong 1.0%
PS6	Alcanfor : SG 0.050 g/1.000 g \cong 0.5%
PS7	KNO ₃ : SG 0.010 g/1.000 g \cong 1.0%

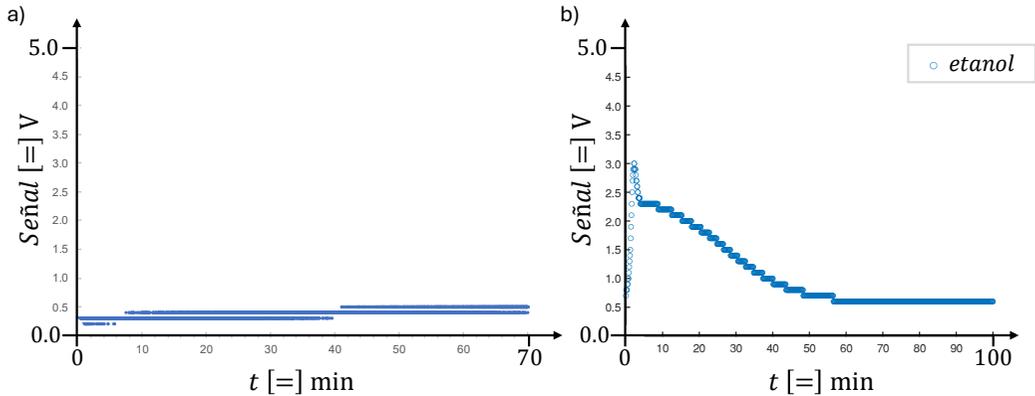


Figura 69. Respuesta del Azotic, a) fondo, b) etanol.

Verificación del equipo de uso en campo

Con intención de aumentar la robustez de la señal adquirida en el equipo de campo, se ha configurado un Azotic basado en dos sensores: *MQ3* y el *MQ135*. En este apartado, se presentará una demostración del funcionamiento, mediante la verificación del comportamiento del equipo. Para ello, se ha comprobado que se obtenía señal frente a más de 20 diferentes pólvoras nitrocelulósicas disponibles en el registro de pólvoras del Área de Materiales Energéticos del INTA, sin que se haya observado un comportamiento anómalo. En la Figura 70 se presenta una señal de una DB almacenada desde hace una

década. Se puede observar la respuesta de los dos sensores y la resta digital que elimina, casi por completo, la influencia de los picos iniciales debido, principalmente, a disolventes.

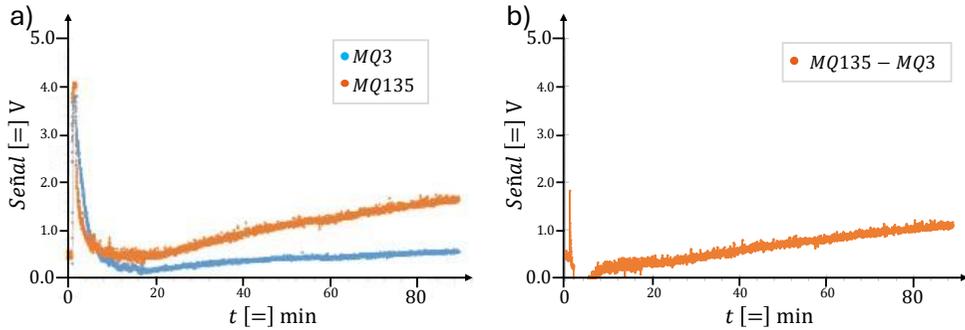


Figura 70. Señal de Azotic de uso en campo, a) con dos sensores y b) resta digital.

Modelo de respuesta para pólvoras

El tratamiento de la señal del Azotic se ha inspirado en los trabajos de Will [31], buscando una cuantificación de la curvatura en la emisión de los NO_2 emitidos, puesto que Will relacionó la curvatura de los registros con el grado de estabilidad de la pólvora en una escala temporal de minutos. Como diferencia relevante, al usar sensores MO_x , la señal cuantificable se expresará en voltios y se ha considerado necesario realizar un proceso previo de deconvolución de señales. Para ello, se asume la existencia de tres curvas superpuestas: la primera, α , debida a compuestos volátiles, una segunda, β , por emisión de óxidos de nitrógeno y, la γ se considerará el fondo de señal (véase Figura 71).

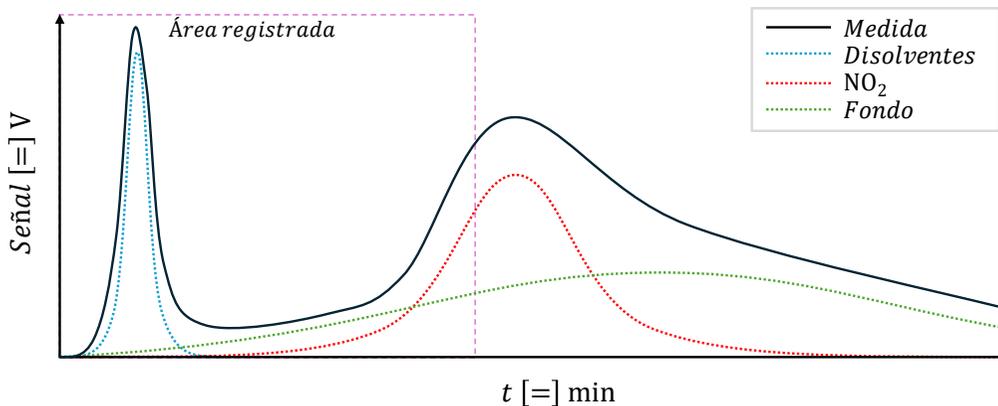


Figura 71. Modelo de respuesta del Azotic a pólvoras nitrocelulósicas.

La deconvolución ha implicado asumir funciones de respuesta gaussianas para, posteriormente, utilizar como parámetro principal, el radio, $\rho(t)$, de la curva deconvolucionada β .

Ajustes gaussianos

La deconvolución no considerará efecto concomitante entre señales, es decir, se suponen independientes y aleatorios los efectos entre los gases y el sensor, creando una distribución gaussiana (ecuación 84.1). Sin embargo, desde el punto de vista experimental, no se ha observado simetría temporal en las señales, aspecto que habitualmente se relaciona con la existencia de procesos disipativos energéticos relacionados con el proceso de medida (e.g., emisión de calor en la superficie del sensor y competencia por los centros activos del sensor). Matemáticamente, estos efectos disipativos suelen describirse como curvas de relajación, representadas como funciones exponencialmente decrecientes (ecuación 84.2). En propulsantes, estos procesos disipativos suelen describirse como distribuciones gaussianas exponencialmente modificadas (EMG) [180], mediante un modelo que suma n distribuciones EMG individuales (ver ecuación 85).

$$s_i(t) = \frac{A}{w \cdot \sqrt{2}} \cdot \exp \left[-0.5 \cdot \left(\frac{t - t_c}{w} \right)^2 \right] \quad (84.1)$$

$$f_E(t) = \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \quad (84.2)$$

$$S(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \cdot \frac{A_i}{\tau_i} \cdot \exp \left[0.5 \cdot \left(\frac{w_i}{\tau_i} \right)^2 - \frac{t - t_{c_i}}{\tau_i} \right] \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[-\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{t - t_{c_i}}{\tau_i} - \frac{w_i}{\tau_i} \right) \right] \right\} \quad (85)$$

donde t es el tiempo en min, S es la señal experimental, A_i es el área individual equivalente al pico gaussiano individual, w_i es la anchura a la semialtura de la parte gaussiana, t_{c_i} el tiempo en el máximo de la parte gaussiana, τ_i el parámetro de relajación de la parte exponencial y erf la función error.

Determinación del radio de curvatura

Actualmente, la determinación del radio de curvatura $\rho(t)$, en una serie de puntos experimentales, continúa siendo un reto científico bajo investigación [181]. Sin embargo, una forma sencilla para abordar este cálculo consiste en realizar un ajuste de los datos experimentales a una curva (e.g., gaussiana o cuadrática), alcanzando una función temporal parametrizada, $f(t)$, cuyo $\rho(t)$ puede estimarse según la ecuación 86 [182].

$$\rho(t) = \frac{1}{\chi(t)} = \left| \frac{\{1 + [f'(t)]^2\}^{3/2}}{f''(t)} \right| \quad (86)$$

donde se denomina curvatura a $\chi(t)$, la inversa del radio de curvatura $\rho(t)$.

Mediante un estudio sobre NC purificada (i.e., sin estabilizantes), se observó que el ajuste cuadrático era una función apropiada para estimar la curvatura de una serie de puntos, ver Figura 72-b y -d. Así pues, en el intervalo $t \in [60, 300]$ min se obtiene una función temporal parametrizada (e.g., para NC1

en ecuación 87.1) donde puede calcularse el radio de curvatura (ecuación 87.2 para NC1) de forma sencilla. Además, en ese intervalo, se puede obtener el valor mínimo y máximo para $\rho(t)$ (ecuación 87.3 para NC1) que, por simplicidad, se presentará como como un valor medio y su incertidumbre.

$$S(V) = -9.4 \cdot 10^{-6}t^2 + 6.8 \cdot 10^{-3}t - 7.6 \cdot 10^{-2} \quad (87.1)$$

$$\rho(t) = \left| \frac{\{1 + [-1.9 \cdot 10^{-5} \cdot t + 6.8 \cdot 10^{-3}]^2\}^{\frac{3}{2}}}{-2 \cdot 9.4 \cdot 10^{-6}} \right|, t \in [60, 300] \text{ min} \quad (87.2)$$

$$\rho(60 < t < 300) = 5.34 \pm 0.52 [=] 10^3 \text{ min}^2 \cdot V \quad (87.3)$$

De forma similar, se pueden deconvolucionar tres gaussianas de la señal de la NC, mediante el modelo descrito por la ecuación 85. Los parámetros de las deconvoluciones se resumen en la Tabla 35 y los radios de curvatura, calculados para ambos tipos de deconvolución, muestran que el radio de curvatura de la NC1 es dos órdenes de magnitud inferior a la de NC2.

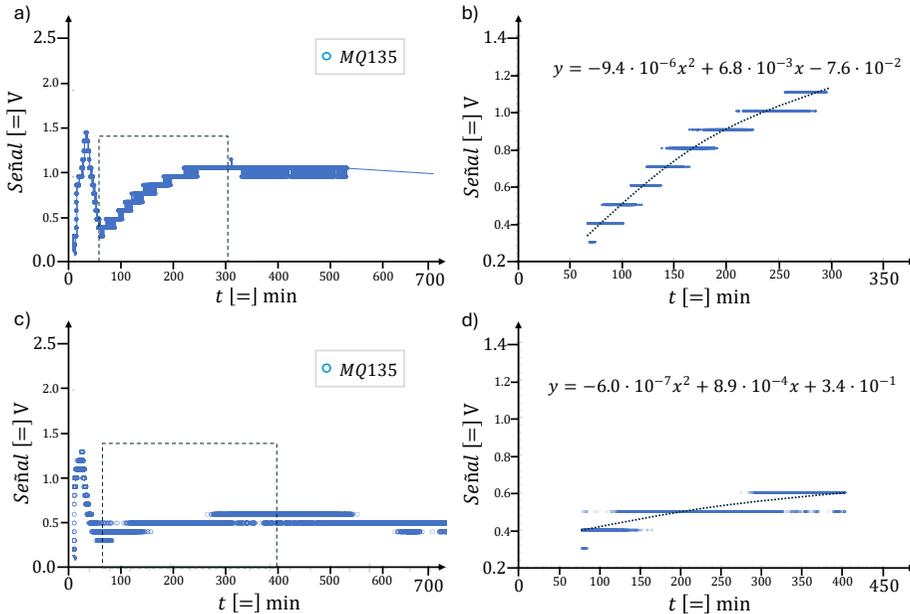


Figura 72. Espectros completos (a y c) de NC purificada e inicio de la emisión de NO_2 (b y d) para NC1 y NC2 respectivamente.

La manipulación de las gaussianas asimétricas implica expresiones complejas (ver derivadas en ecuación 88) y, además, el radio de curvatura es un parámetro que, calculado de esta forma, proporciona un resultado cuantitativo muy variable a lo largo de intervalos pequeños. Por ello, se considera un método más robusto el cálculo de la curvatura a través de un ajuste cuadrático, que permita obtener estimaciones con baja desviación estándar (i.e., $u < 1\%$ para $u = 2\sigma$) en un intervalo temporal amplio (ver Tabla 36).

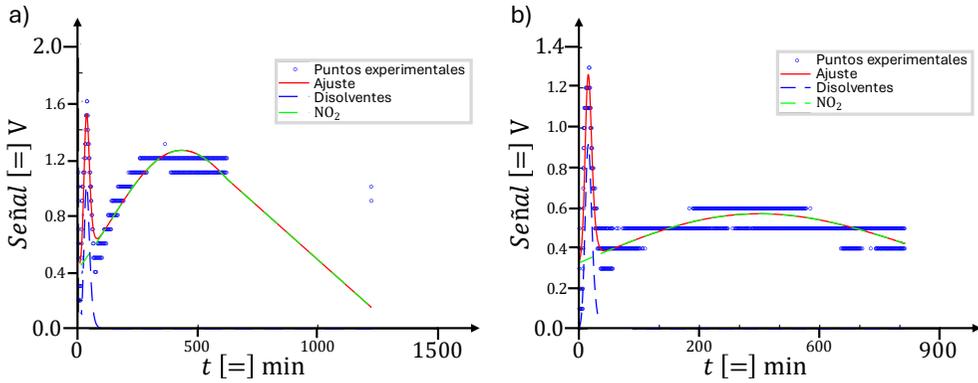


Figura 73. Deconvolución con gaussianas a señal de, a) NC1, b) NC2.

Tabla 35. Resultados del ajuste de gaussianas a NC purificada.

Muestra	A_1	τ_1	w_1	t_{c_1}	A_2	τ_2	w_2	t_{c_2}
NC1	29.8	9.24	9.23	28.1	626	257	0.05	509
NC2	18.6	6.74	9.14	15.7	539	408	4.76	570

$$S'_i(t) = \frac{A_i}{2 \cdot \tau_i^2} \cdot \exp \left[0.5 \left(\frac{w_i}{\tau_i} \right)^2 - \frac{t - t_{c_i}}{\tau_i} \right] \left\{ \operatorname{erf} \left[-\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{t - t_{c_i}}{\tau_i} - \frac{w_i}{\tau_i} \right) \right] + 1 \right\} + \frac{\sqrt{2} A_i}{2\sqrt{\pi} \cdot \tau_i^2} \cdot \epsilon \cdot \epsilon \quad (88.1)$$

$$S'_i(t) = \frac{\sqrt{2} A_i}{2\sqrt{\pi} \tau_i^3} \left(\frac{t - t_{c_i}}{\tau_i} - \frac{w_i}{\tau_i} \right) \cdot \epsilon \cdot \epsilon + \frac{A_i}{2\tau_i^3} \cdot \epsilon \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{t - t_{c_i}}{\tau_i} - \frac{w_i}{\tau_i} \right) \right] + 1 \right\} - \frac{\sqrt{2} A_i}{\sqrt{\pi} \tau_i^3} \cdot \epsilon \cdot \epsilon \quad (88.2)$$

donde, $\epsilon = \exp \left[-\frac{t - t_{c_i}}{\tau_i} + 0.5 \cdot \left(-\frac{w_i}{\tau_i} \right)^2 \right]$ y $\epsilon = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t - t_{c_i}}{\tau_i} - \frac{w_i}{\tau_i} \right)^2 \right]$.

 Tabla 36. Radios de curvatura ρ para NC1 y NC2.

Muestra	$[t_{min}, t_{max}]$	$\rho_{cuadratico}$	$\rho_{gaussiano}$
NC1	[60, 300]	$5.34 \cdot 10^3 \pm 0.52 \cdot 10^3$	$\rho_{60m} = 5.31 \cdot 10^5$
			$\rho_{300m} = 2.29 \cdot 10^6$
NC2	[80, 400]	$4.16 \cdot 10^5 \pm 0.01 \cdot 10^5$	$\rho_{80m} = 8.36 \cdot 10^7$
			$\rho_{400m} = 3.45 \cdot 10^6$

Las deconvoluciones gaussianas proporcionan dos parámetros muy relevantes: el área bajo la curva β , A , y su tiempo de relajación, τ . Este último parámetro toma valores pequeños para gaussianas estrechas (nótese los menores valores del primer τ en la Tabla 35 para compuestos altamente volátiles). Además, ambos parámetros nos proporcionan valores promediados para todo el espectro, con una respuesta desasistida (i.e., no necesita de un operador que, de manera subjetiva, fije un intervalo de ajuste).

Tras la validación de la medida del NO_2 en nitrocelulosa purificada, se realizan las medidas individuales, mostrando las deconvoluciones en la Figura 74 y los parámetros obtenidos en la Tabla 37.

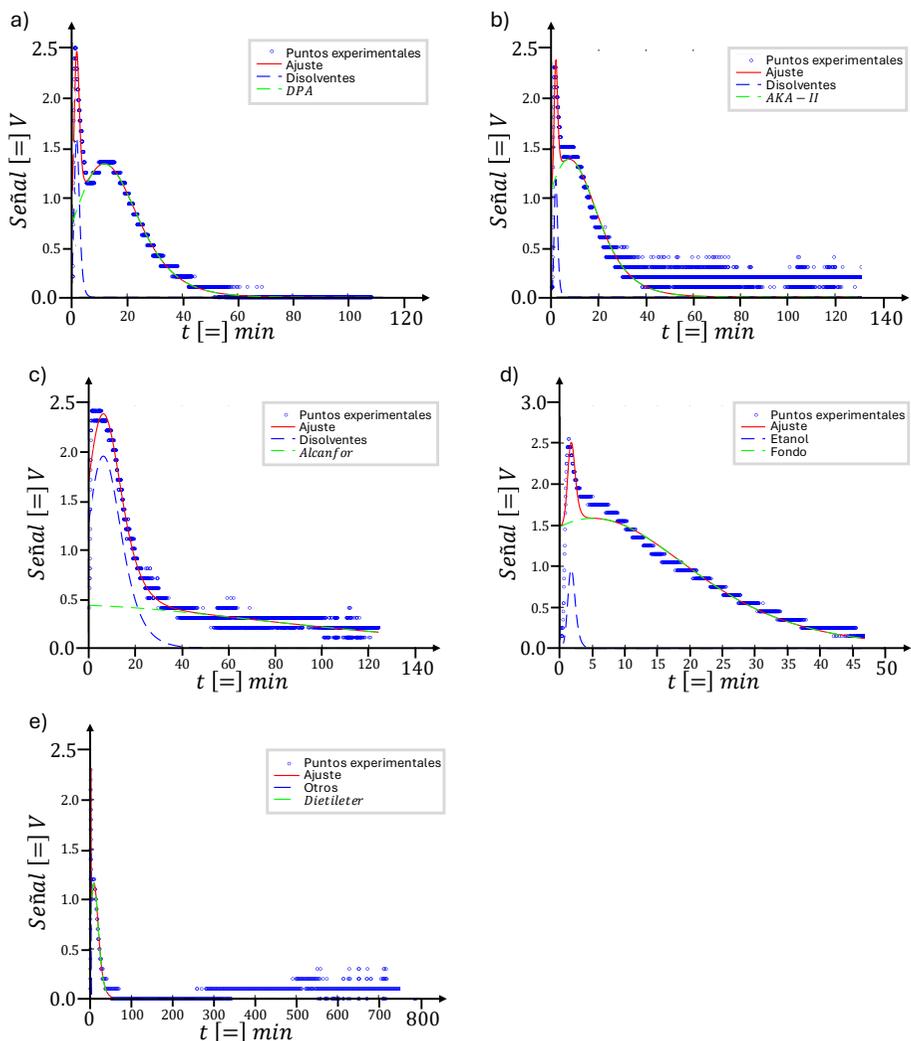


Figura 74. Respuestas deconvolucionadas, a) DPA, b) AKA-II, c) alcanfor, d) etanol, e) dietiléter.

Tabla 37. Parámetros de deconvolución gaussiana sobre componentes de pólvoras.

Muestra	A_1	τ_1	w_1	t_{c_1}	A_2	τ_2	w_2	t_{c_2}
DPA	2.96	0.77	1.30	0.60	25.7	9.37	0.96	13.6
AKA	2.21	0.59	0.57	1.43	24.8	9.16	0.11	10.1
Alcanfor	36.6	5.87	5.67	2.46	63.8	72.8	1.57	5.93
Etanol	1.31	0.46	0.66	1.19	48.1	11.9	4.03	4.59
Dietiléter	1.60	0.42	0.16	1.40	30.6	8.27	7.67	3.80

Por todo ello, se considera al Azotic un sistema robusto para determinar NO_2 en pruebas de estabilidad con pólvoras nitrocelulósicas, incluso en presencia de algunos interferentes utilizando, como parámetros el radio de curvatura del ajuste cuadrático y, por otra parte, el área bajo la curva y el tiempo de relajación de la deconvolución de curva β con ajuste a función EMG.

Explosivos

El diseño de *enoses* basadas en MOx para la detección de IED, es algo que ya se ha estudiado en la bibliografía [70]. Sin embargo, habitualmente se suele plantear en función de los productos de descomposición [70] o a marcadores de olor, no siendo habitual afrontar este reto a través de los vapores del propio explosivo sin calentamiento. La señal que se registra es la de concentración frente al tiempo, pero utilizando la zona transitoria de la respuesta de los MOx.

Preprocesado de la señal

Nuevamente, los datos experimentales, obtenidos de los MOx, requieren de un tratamiento matemático previo a su uso, ahora, de tipo cualitativo. Para ello, pueden encontrarse en la bibliografía dos procesos diferentes: *normalización* y *preprocesado* de la señal experimental.

La normalización consiste en la aplicación de herramientas matemáticas con intención de eliminar, o al menos minimizar, algún aspecto de la naturaleza de la señal que nos puede dificultar un procesado posterior [183]. En los MOx destacan la linealización de la señal, la reducción del efecto de la concentración o la compensación de cambios térmicos en el sensor. Matemáticamente, una normalización se puede realizar de diversas maneras, algunas de ellas recogidas en la Tabla 38 [184,185]. Destaca el modelo de diferencia fraccional para la linealización de los cambios de concentración que se producen en los sensores quimioresistivos [185] aunque, como aspecto negativo, este método suele incrementar el ruido en señales débiles [87]

Tabla 38. Algoritmos utilizados para la normalización de señales en MOx.

Denominación	Modelo	Ref.
Diferencial	$x_{ij} = V_{ij}^{max} - V_{ij}^{min}$	
Relativo	$x_{ij} = \frac{V_{ij}^{max}}{V_{ij}^{min}}$	
Diferencia fraccional	$x_{ij} = \frac{V_{ij}^{max} - V_{ij}^{min}}{V_{ij}^{max}}$	[90]
Logaritmo	$x_{ij} = \log \left \frac{V_{ij}^{max}}{V_{ij}^{min}} \right $	
Normalización de sensores	$x'_{ij} = \frac{x_{ij}}{x_{ij}^{max} - x_{ij}^{min}}$	
Normalización del array	$x'_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sum_i x_{ij}^2}$	

donde la respuesta de un array de n sensores se presenta: $\bar{X}_j = \{x_{1j}, x_{2j}, \dots, x_{nj}\}$.

Por otra parte, el *preprocesado de la señal* suele considerarse como un tratamiento matemático que no está dirigido, de manera intencionada, a la eliminación de información, sino que resalta algún aspecto de la señal

(i.e., *features* que traduciremos como *parámetros*). Habitualmente, el preprocesado se utiliza como paso previo a la identificación de compuestos químicos y puede realizarse indistintamente mediante *hardware* o *software* [184]. En el Belerofonte, para la identificación de explosivos, se ha planteado en dos etapas: la primera se encuentra implementada en el *hardware* y *firmware* del equipo, mientras que la segunda etapa, por flexibilidad, se realiza por *software* para, posteriormente, obtener los parámetros que alimentarán los métodos de reconocimiento de patrones, PARC.

Preprocesado por hardware. En esta primera etapa se realiza una adquisición de la información mediante el ADC del microprocesador, en el Belerofonte, mediante tres V_{RL} correspondientes a tres sensores. La frecuencia de adquisición es superior a 20 Hz (i.e., $\Delta t < 50$ ms), permitiendo realizar un promediado de medidas individuales. Se descartarán aquellas señales que superen una disparidad del 2% entre repetición, habiéndose obtenido una tasa de rechazo inferior a $1 \cdot 10^{-6}$.

Preprocesado por software. La segunda etapa del preprocesado se realiza por *software*, y se inicia con el corte de la señal (i.e., trimado) y desplazado de la misma (i.e., *shift*), ilustrado con un ejemplo en la Figura 75. Para ello, son de utilidad los *filtros paso alto* y los *filtros paso bajo* con intención de eliminar el fondo de la señal y su posible saturación, respectivamente [186]. Además, estos filtros reducen la dimensionalidad de la matriz de datos experimentales, R , acelerando, y simplificando los cálculos posteriores.

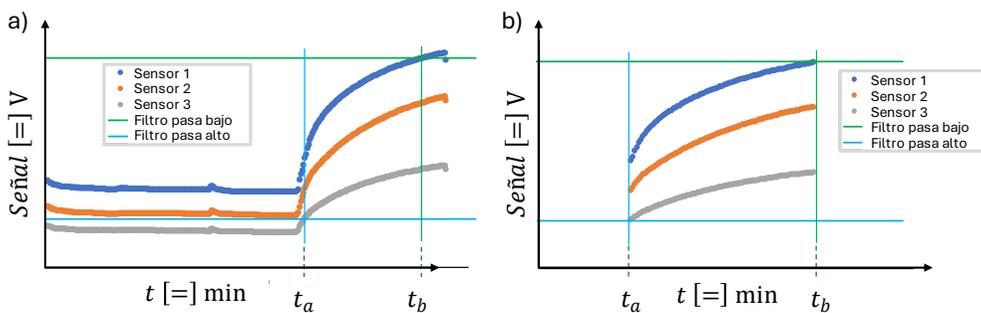


Figura 75. Señal a) antes y b) después de la aplicación de los filtros paso alto y paso bajo.

Nótese, en la Figura 75 que la introducción de un corte horizontal sobre la señal de un sensor, S_n , provoca a su vez un corte vertical. Esto afecta a todos los sensores del *array*. La aplicación de todas las cotas horizontales y verticales determina los instantes t_a y t_b . Matemáticamente, la aplicación de los filtros paso alto y paso bajo puede expresarse, sobre la matriz temporal de datos R como se describe en la ecuación 89.

$$R = \begin{pmatrix} r_{11} & \dots & r_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{t1} & \dots & r_{tn} \end{pmatrix}, \mathbf{t} = \begin{pmatrix} t_1 \\ \vdots \\ t_t \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{filtros}} R_{filt} = \begin{pmatrix} r_{t_a 1} & \dots & r_{t_a n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{t_b 1} & \dots & r_{t_b n} \end{pmatrix}, \mathbf{t}_{filt} = \begin{pmatrix} t_a \\ \vdots \\ t_b \end{pmatrix} \quad (89)$$

De esta forma se obtiene la señal experimental filtrada, \mathbf{R}_{filt} , con una disposición arbitraria. Estos desplazamientos se denominarán *offsets* y se ha comprobado que, dentro de valores razonables, no introducen complicaciones en los modelos de identificación. Existen dos *offsets* sobre la señal:

- 1- Horizontal. Desde un punto de vista matemático, sobre la respuesta ideal del sensor, puede interpretarse como la aplicación de una función de Heaviside. Su magnitud influye en el inicio del ensayo y su eliminación tiene como consecuencia la aparición de un parámetro denominado *retardo del sistema*, θ .
- 2- Vertical. Este desplazamiento se considera que no afecta, de manera relevante, a la forma de la curva en el dominio del tiempo, $\tau = cte$, pero tiene como consecuencia que todos los sensores (i.e., $\forall S_n$) registren voltajes superiores al teórico, véase ecuación 90.

$$h_{exp_{S_n}}(t) = h_{S_n}(t) + \Delta h_{S_n}(t) \quad (90)$$

donde $\Delta h(t)$ corresponde con el desplazamiento vertical de la señal del sensor, S_n , debido al denominado *offset vertical*.

De no corregirse el desplazamiento vertical, se observarían *retardos aparentes* para cada uno de los sensores, θ'_{S_n} (véase Figura 76 donde todos los θ'_{S_n} , obtenidos de los ajustes, se adelantan al inicio del ensayo, $\theta'_{S_n} < \theta, \forall n$) y provocarían una sobreestimación en las concentraciones del vapor.

Para eliminar la influencia de ambos *offsets* en los PARC, se realizan desplazamientos horizontales y verticales que, matemáticamente, proporciona las matrices \mathbf{t}_{filt} y \mathbf{R}_{filt} . En primer lugar, el desplazamiento horizontal, se aplica, restando a la matriz de tiempos, \mathbf{t}_{filt} , el valor correspondiente al inicio de los registros t_a , es decir $\mathbf{t}_{PARC} = \mathbf{t}_{filt} - t_a$. Dada la subjetividad y sobreestimación de t_a , se debe considerar que el inicio de la detección, θ , se desplazará a un instante temporal negativo (i.e., $\theta < 0$ s). Además, el desplazamiento vertical a las señales requiere de la denominada matriz de fondos, \mathbf{b}_{S_n} , que toma diferentes valores para cada sensor y cuya utilidad principal es la de restarse a la matriz de datos filtrada (i.e., $\mathbf{R}_{PARC} = \mathbf{R}_{filt} - \mathbf{b}_{S_n}$). Matemáticamente, estas operaciones se pueden expresar como se indica en la ecuación 91 y, gráficamente se presentan en la Figura 77.

$$\mathbf{R}_{filt} = \begin{pmatrix} r_{t_{a1}} & \cdots & r_{t_{a^n}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{t_{b1}} & \cdots & r_{t_{b^n}} \end{pmatrix}, \mathbf{t}_{filt} = \begin{pmatrix} t_a \\ \vdots \\ t_b \end{pmatrix} \xrightarrow[D.V.:S_n \rightarrow \mathbf{R}_{PARC} = \mathbf{R}_{filt} - \mathbf{b}_{S_n}]{} \begin{matrix} D.H. \rightarrow t_{D.H.} = t_{filt} - t_a \\ \mathbf{R}_{PARC} = \mathbf{R}_{filt} - \mathbf{b}_{S_n} \end{matrix} \quad (91.1)$$

$$\rightarrow \mathbf{R}_{PARC} = \begin{pmatrix} r_{t_{01}} - b_{S_1} & \cdots & r_{t_{0n}} - b_{S_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{t_{b-a1}} - b_{S_1} & \cdots & r_{t_{b-a^n}} - b_{S_n} \end{pmatrix}, \mathbf{t}_{PARC} = \begin{pmatrix} t_0 \\ \vdots \\ t_{b-a} \end{pmatrix} \quad (91.2)$$

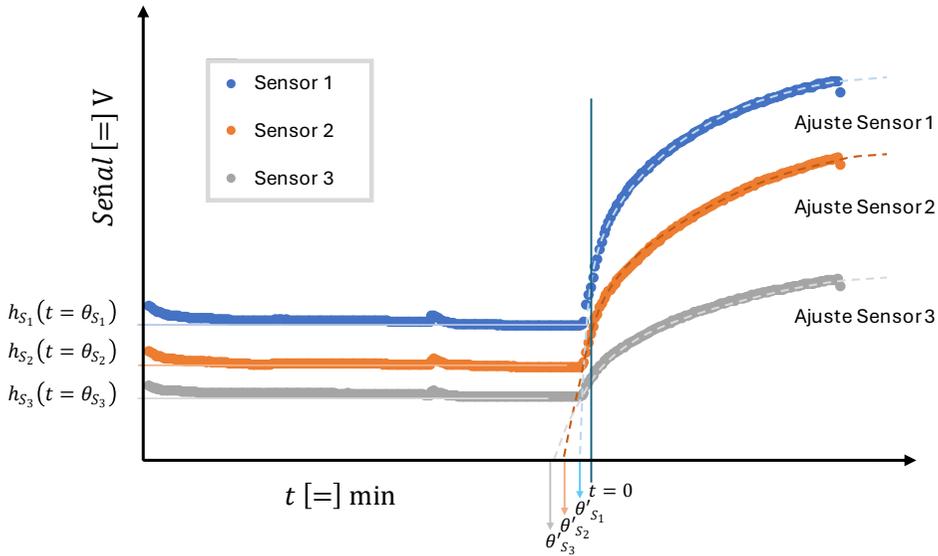


Figura 76. Aplicación de preprocesado sobre señales experimentales con offset.

Adicionalmente, el procesado de una señal se somete a la aplicación de ciertos criterios de aceptación y rechazo. En particular, el más relevante consiste en que un R_{PARC} no será analizado por el PARC, aunque se considere que el evento de detección se ha producido (i.e., $r_{t_{mn}} - b_{S_n} > 0 \forall m, n$) si se observa una inversión en el orden esperado de los voltajes del analito principal (i.e., $r_{t_{m1}} - b_{S_1} > r_{t_{m2}} - b_{S_2} > r_{t_{m3}} - b_{S_3} \forall m$).

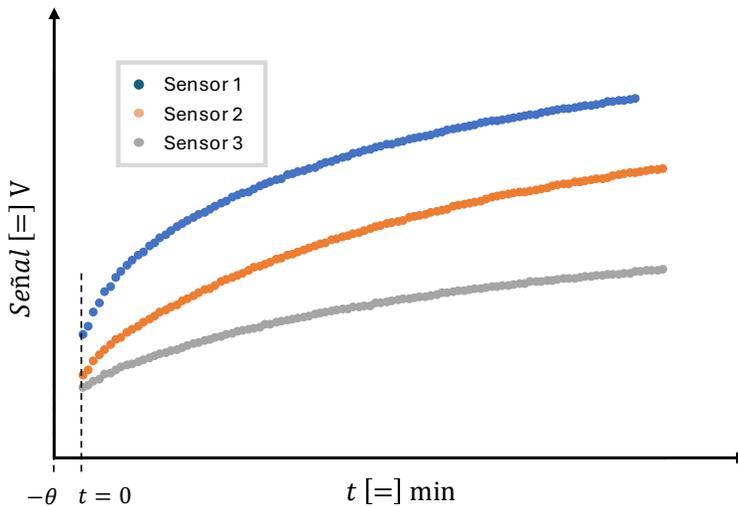


Figura 77. Señales experimentales de tres sensores tras ser sometidas al preprocesado.

Modelo de respuesta para TATP

La aplicación de un modelo de respuesta a la señal registrada busca obtener *parámetros* (i.e., *features*) que contengan la información más relevante en la región transitoria de la señal del MOx [106]. Además, este proceso elimina gran parte del ruido en la señal y reduce la dimensionalidad de la matriz de datos experimentales original. En la bibliografía pueden encontrarse numerosos trabajos que abordan el modelado matemático de la respuesta olfativa en los seres vivos [88] y, por biomímesis, también la respuesta de los sensores de óxido de estaño a diferentes compuestos [117,143]. Actualmente, no se ha alcanzado un amplio consenso en el modelo teórico más apropiado para la región transitoria de la respuesta [143,187–189] puesto que, muchos de los modelos, no proporcionan parámetros con información relevante sobre la sustancia. Otra manera, más sencilla y ampliamente utilizada, para ajustar la respuesta experimental es por similitud con alguna función matemática, en particular las logarítmicas y potenciales [190–192] (véase la Figura 67).

La zona transitoria de la señal representa una región de intensa investigación para los sensores MOx [106] y, en los trabajos realizados a lo largo de esta tesis, empleando los modelos de respuesta más habituales, no se obtuvieron parámetros con información suficiente para alcanzar una identificación de los vapores (véanse los resultados del *Modelo RC* en el *Capítulo 5. Resultados y discusión*). Por ello, se ha desarrollado un modelo difusivo propio dividido en dos partes: una primera que utiliza modelos de la bibliografía y una segunda parte centrada en estudiar la influencia de la difusión del analito en la respuesta obtenida por el Belerofonte.

1ª parte: efecto de la difusión sobre la concentración disponible

En este apartado se busca postular un modelo de respuesta para un sensor MOx en la zona transitoria (ver Figura 78). Para ello, se busca una función matemática para la respuesta del MOx en función del tiempo, $C(x, t)$.

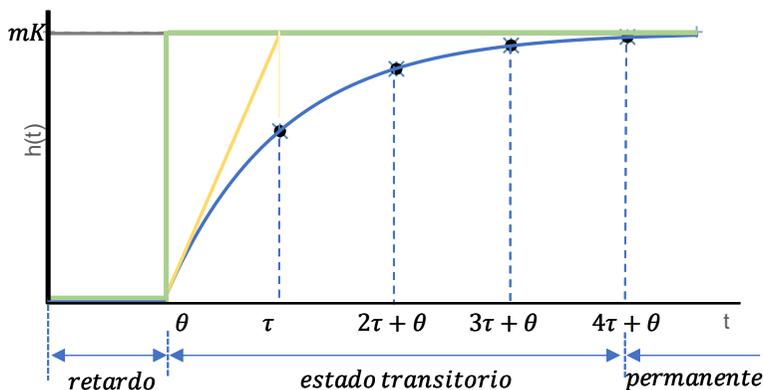


Figura 78. Respuesta de un sistema de primer orden con retardo y su tangente en el origen.

En materiales porosos, suele aceptarse el modelo de difusión-reacción que combine la ley de Fick para la difusión (primer término de la ecuación 92) con la ley experimental de Freundlich de adsorción superficial y el mecanismo de L-H para la reacción (segundo término de la ecuación 92, mecanismo modelizado por la ecuación 93) [135], proporcionando la ecuación diferencial 92 [135,193,194]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial t} (kc^\gamma) \cong \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R \cdot k \cdot C^\gamma \quad (92)$$

$$\frac{m_{\text{adsorbato}}}{m_{\text{adsorbente}}} = kc^{\frac{1}{n}} \quad (93)$$

donde D es el coeficiente de difusión, C es la concentración del analito, $m_{\text{adsorbato}}/m_{\text{adsorbente}}$ la relación de masas del gas adsorbido y del adsorbente, k y n constantes experimentales conocidas como la constante y el exponente de Freundlich, donde $1/n = 0$ para altas presiones, R es la constante de velocidad del proceso de adsorción y c es la presión de equilibrio del gas adsorbido.

Además, en sensores de SnO_2 , hay que tener en consideración el proceso de difusión hacia el interior del material, tanto del O_2 como del analito, proceso regido por la constante de difusión D . Además, la difusión de gases dentro de solidos se suele considerar regida por dos procesos: la *difusión ordinaria*, con coeficiente D_o (ver ecuación 94) y la *difusión de Knudsen*, con un coeficiente D_K (ver ecuación 95). Como habitualmente $D_K \gg D_o$, suele considerarse que prevalece la difusión de Knudsen, más aún en SnO_2 con poros de radios comprendidos entre 1 y 100 nm [193] (i.e., *mesoporos*). En la difusión de Knudsen, la forma de los poros suele considerarse cilíndrica de radio r y longitud L [118,193].

$$D_o = D \cdot \frac{\theta}{\tau} \quad (94)$$

$$D_K = \frac{4r}{3} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (95)$$

donde θ es la porosidad, τ el factor de tortuosidad, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, r el radio de poro y M el peso molecular del gas.

De esta forma, se puede reescribir el modelo de difusión-reacción, dentro del semiconductor (ver ecuación 92) obteniendo una ecuación que, en su formulación es similar a la segunda ley de Fick, cuando la cobertura de los sitios activos en el semiconductor sea pequeña (i.e., $\gamma \cong 1$), ver ecuación 96. Para esta reformulación, resulta conveniente definir el coeficiente de difusión, D , mediante el coeficiente de difusión efectivo, D_e , introduciéndose un nuevo término, α , que representa el efecto relativo del proceso de adsorción [135] (ver ecuación 96).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R \cdot k \cdot C \xrightarrow{\nu \cong 1} \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R \cdot k \cdot C \rightarrow \quad (96.1)$$

$$\rightarrow R = \frac{1}{k \cdot C} \left(D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial t} \right) \rightarrow \quad (96.2)$$

$$\text{definimos } \begin{cases} \alpha = \frac{R}{D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}} \\ D_e = \frac{D}{1 + R \cdot k} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \alpha = \frac{1}{k \cdot C} \left(D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial t} \right) \\ D = \frac{\frac{\partial C}{\partial t}}{\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \alpha k \cdot C} \end{cases} \quad (96.3)$$

$$D = \frac{\frac{\partial C}{\partial t}}{\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \alpha k \cdot C} \xrightarrow{\frac{1}{1+R \cdot k}} \frac{D}{1 + R \cdot k} = \frac{1}{1 + R \cdot k} \cdot \frac{\frac{\partial C}{\partial t}}{\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \alpha k \cdot C} \rightarrow \quad (96.4)$$

$$\xrightarrow{D_e = \frac{D}{1+R \cdot k}} D_e = \frac{1}{1 + R \cdot k} \cdot \frac{\frac{\partial C}{\partial t}}{\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \alpha k \cdot C} \quad (96.5)$$

Esta reformulación del modelo, sin embargo, se limita a la región estacionaria $\partial C / \partial t = 0$ [193], como puede verse las soluciones en la ecuación 97 y, por tanto, con escasa validez en la región transitoria de la señal, a pesar de que algunos autores, a falta de un mejor modelo, la utilicen [135]. Además, se confirma que, en la región estacionaria y dentro del semiconductor, se debería producir un perfil lineal, tal y como impone la ley de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \xrightarrow{D_e = \frac{1}{1+R \cdot k} \frac{\frac{\partial C}{\partial t}}{\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \alpha k \cdot C}} \quad (97.1)$$

$$\rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{1 + R \cdot k} \cdot \frac{\frac{\partial C}{\partial t}}{\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \alpha k \cdot C} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \rightarrow \quad (97.2)$$

$$\rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{1 + R \cdot k} \cdot \frac{\frac{\partial C}{\partial t}}{1 - \alpha k \cdot C} \xrightarrow{\alpha = \frac{R}{D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}}} \quad (97.3)$$

$$\rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{1 + R \cdot k} \cdot \frac{\frac{\partial C}{\partial t}}{1 - \frac{R}{D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}} k \cdot C} \rightarrow \quad (97.4)$$

$$\rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{1}{1 + R \cdot k} \cdot \frac{\frac{\partial C}{\partial t}}{1 - \frac{R}{D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}} k \cdot C} = 0 \rightarrow \quad (97.5)$$

$$\rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} \left(1 - \frac{1}{1 + R \cdot k} \cdot \frac{1}{1 - \frac{R}{D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}} k \cdot C} \right) = 0 \rightarrow \quad (97.6)$$

$$\rightarrow \begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \\ 1 - \frac{1}{1 + R \cdot k} \cdot \frac{1}{1 - \frac{R}{D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}} k \cdot C} = 0 \rightarrow \end{cases} \quad (97.7)$$

$$\rightarrow C = \frac{D}{1 + R \cdot k} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \xrightarrow{D_e = \frac{D}{1+R \cdot k}} \boxed{C = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}} \quad (97.8)$$

De esta forma, y solo para la región estacionaria de la curva, el modelo de difusión-reacción se definiría como se indica en la ecuación 98.

$$D_e \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - C = 0 \quad (98)$$

donde x es la profundidad desde la superficie del SnO_2 , t es el instante considerado, k a constante de velocidad y C la concentración del gas para x .

La resolución de esta ecuación diferencial puede realizarse mediante el método de separación de variables, requiriendo de tres condiciones de contorno [118] que, para el estado estacionario (i.e., $\partial C_A / \partial t = 0$), proporciona una solución general recogida en la ecuación 99.

$$C_{(x)} = C_1 \cdot e^{\left(x \cdot \sqrt{\frac{1}{D_e}}\right)} + C_2 \cdot e^{\left(-x \cdot \sqrt{\frac{1}{D_e}}\right)} \quad (99)$$

donde C_1 y C_2 son constantes de integración y dependen de las condiciones de contorno.

Si se asume que la concentración del analito, en la atmósfera circundante al sensor, es la misma que la presente en superficie (i.e., $C = C_s$) y, además, que la variación de la concentración es nula en la parte más profunda del sensor (i.e., $\partial C_{x=l} / \partial x = 0$), el perfil de la concentración del analito dentro del sensor, $C_{(x)}$, puede relacionarse con la concentración en superficie, C_s , mediante la solución presentada en la ecuación 100. En la simulación de esta solución para un espesor de sensor de 0.1 mm, presentada en la Figura 79, permite observar la influencia de los coeficientes de difusión en el perfil de concentraciones,

además de que valores bajos del coeficiente de difusión efectivo, D_e , dificultan la penetración del analito dentro del sensor [193].

$$C_{(x)} = C_s \cdot \frac{\cosh \left[(L - x) \cdot \sqrt{\frac{1}{D_e}} \right]}{\cosh \left[L \cdot \sqrt{\frac{1}{D_e}} \right]} \quad (100)$$

Desde el punto de vista experimental, este modelo ha sido validado mediante los estudios de Lu *et al.* [135], para un sensor encerrado en una campana, en tres escenarios muy diferentes: con un perfil de concentración creciente (i.e., se inyecta un gas), perfil estacionario (i.e., sin inyección ni salida del vapor, solo con un consumo, despreciable, del sensor) y, finalmente, en una extracción forzada del gas.

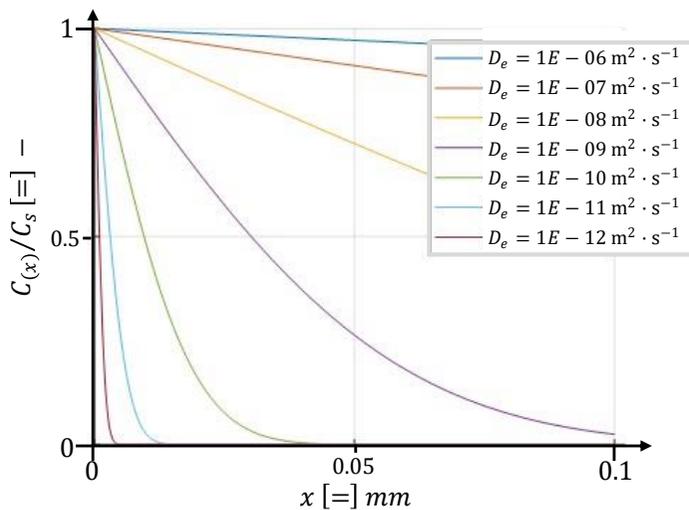


Figura 79. Simulación del perfil de concentración de gases dentro del SnO_2 con profundidad máxima de $x = 0.1$ mm y algunos D_e [193].

Los escenarios de introducción, permanencia y extracción del gas requieren de condiciones de contorno muy diferentes y, a continuación, se describirán con cierto detalle:

- 1- Durante la inyección del gas, la concentración inicial del gas se considera nula para cualquier punto del sensor y se desprecian los efectos de transporte de masa en la fase gaseosa, permitiendo considerar que la concentración de gas en la superficie del sensor es la misma a la del resto de atmósfera: $C_A = C_{A,s}$ en $x = l$, donde $C_{A,s}$ es la concentración del gas A (ver ecuación 101.1). En segundo lugar, también se considera que la concentración en la parte más profunda del sensor no cambia (ver ecuación 101.2) y, finalmente, se considera constante la concentración en la superficie del sensor, $x = l$, siendo su valor C_o (ver ecuación 101.3).

- 2- En la segunda etapa, la de permanencia del gas, no se permite la salida del analito y, por lo tanto, siguen siendo válidas las dos primeras condiciones de contorno de la inyección (ver ecuaciones 101.1 y 101.2), pero la concentración en superficie se considerará inferior a la de la atmósfera, por consumirse, en una cantidad definida por un modelo exponencial negativo, descrito por la ecuación 101.4.
- 3- Finalmente, durante el proceso de expulsión del gas, siguen siendo válidas las condiciones de contorno descritas por las ecuaciones 101.1 y 101.2, pero la concentración en superficie, al final del proceso, será nula ver ecuación 101.5.

Estas condiciones de contorno se ilustran en la Figura 80. Debe notarse que la ecuación 101.4 no se encuentra justificada en la publicación de Lu *et al.* [135] y corresponde con haber asumido un modelo de respuesta de tipo RC lo que, como se demostrará más adelante, puede proporcionar un buen ajuste, pero reduce la información disponible en los *parámetros* tales como τ_b .

$$C(x, 0) = 0 \quad (101.1)$$

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = 0 \quad (101.2)$$

$$C(l, t) = C_o \quad (101.3)$$

$$C(l, t) = C_o - C'_o(1 - e^{-t/\tau_b}) \quad (101.4)$$

$$C(l, t) = 0 \quad (101.5)$$

donde C'_o es dependiente de la temperatura, τ_b está asociado con el modo de reacción, la temperatura de ensayo y la estructura del contenedor cerrado.

La resolución de la ecuación diferencial 98 con las citadas condiciones de contorno, nos proporciona tres soluciones diferentes para la concentración en cualquier punto del sensor, $C(x, t)$. En primer lugar, para la inyección de gas (ecuación 102.1), para un estado sin entrada ni salida de gas, solo consumo por parte del sensor (ecuación 102.2) y, finalmente, para ausencia de gas de entrada y solo salida de la atmósfera contaminada (ecuación 102.3).

$$C(x, t) = C_o \left[1 - \frac{4}{\pi} \cos\left(\frac{\pi x}{2l}\right) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{res}}} \right] \quad (102.1)$$

$$C(x, t) = C_o \frac{4}{\pi} \cos\left(\frac{\pi x}{2l}\right) e^{-\frac{t}{\tau_{res}}} \quad (102.2)$$

$$C(x, t) = C_o \left[1 - \frac{4}{\pi} \cos\left(\frac{\pi x}{2l}\right) e^{-\frac{t}{\tau_{res}}} \right] - C'_o \left\{ 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{res}}} \frac{\cos\left[\left(\frac{1}{\tau_b D_e}\right)^{\frac{1}{2}} x\right]}{\cos\left[\left(\frac{1}{\tau_b D_e}\right)^{\frac{1}{2}} l\right]} \right\} \quad (102.3)$$

$$- C'_o \left[\frac{\tau_{res}}{\tau_b - \tau_{res}} \cdot \frac{4}{\pi} \cdot \cos\left(\frac{\pi x}{2l}\right) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{res}}} \right]$$

donde $\tau_{res} = \left(\frac{2l}{\pi}\right)^2 \frac{1+k}{D}$

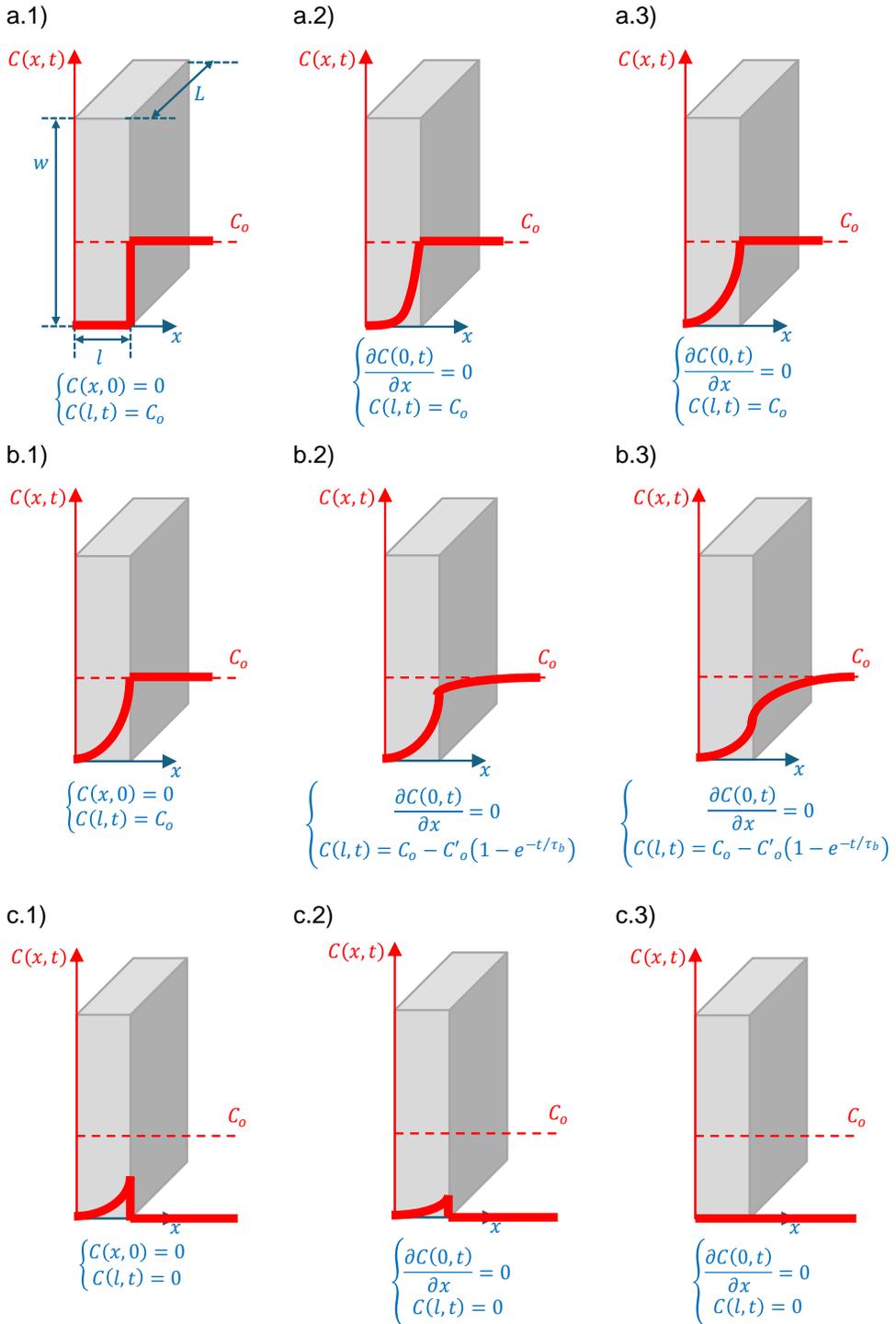


Figura 80. Condiciones de contorno en el ensayo [135] a) inyección de gas, b) ausencia de flujo, c) expulsión del gas, 1) condiciones iniciales, 2) evolución, 3) condiciones finales.

Experimentalmente, también se ha demostrado que para sensores de SnO₂ con un cierto espesor (véase Figura 81 y Tabla 39), existe una relación de proporcionalidad entre el cuadrado del espesor del sensor, l^2 , y la constante de tiempo para la respuesta del sensor, τ_{rec}^G , ver ecuación 103 [135].

$$\tau_{rec}^G \propto l^2 \quad (103.1)$$

$$\tau_{rec}^G = \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \frac{C_o^{Y-1} l^2 \gamma}{D} \quad (103.2)$$

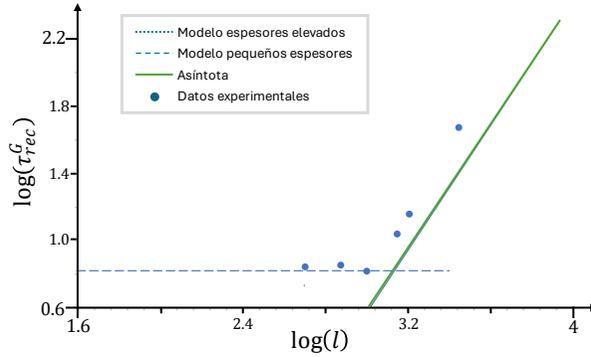


Figura 81. Dependencia de τ con el espesor, l , para el SnO₂ [135].

De una forma similar, se puede calcular la cantidad de oxígeno, M_T , transferida al SnO₂ mediante la integración a lo largo de todo el espesor (véase ecuación 105) y una supuesta convergencia de la función para $t \rightarrow \infty$, permitiendo estimar la duración del estado transitorio (ver ecuación 106) y la tasa relativa de oxígeno incorporado a la red (ver ecuación 107).

$$\frac{C_A - C_{A,0}}{C_{A,s} - C_{A,0}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \cdot \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right] \cdot \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_e t}{4L^2}\right] \quad (104)$$

$$M_t = 2 \cdot (C_{A,s} - C_{A,0})L \cdot \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_e t}{4L^2}\right] \right\} \quad (105)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} M_t = 2 \cdot L(C_{A,s} - C_{A,0}) \quad (106)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_e t}{4L^2}\right] \quad (107)$$

Tabla 39. Constante de tiempo y espesor en SnO₂ dopados con Pt [135].

l [10 ⁻¹⁰ m]	$\log l$	τ_{rec}^G [s]	$\log \tau_{rec}^G$
500	2.69897	7.0	0.84510
750	2.87506	7.2	0.85733
1000	3.00000	6.6	0.81954
1400	3.14613	11.0	1.04139
1600	3.20412	14.5	1.16137
2800	3.44716	47.3	1.67456

donde $C_o = 1250$ ppm de CO, $T = 160^\circ\text{C}$ y $\tau_{rec}^G = 90\%$ del tiempo de recuperación.

Además, debe tenerse en consideración que la duración de la fase transitoria, en la ecuación 106, se relaciona exponencialmente con el factor $D_e \cdot t/L^2$. Experimentalmente, esta relación ha sido demostrada para sensores de SnO_2 [118], comprobándose que un sensor, con espesor de capa de $L = 440 \mu\text{m}$ tarda en alcanzar el estado estacionario 20 veces más que cuando el espesor es de $100 \mu\text{m}$. Adicionalmente, se considera de relevancia indicar que algunos autores [193] han propuesto mecanismos de difusión, dentro del SnO_2 para gases inflamables, controlados por la difusión de Knudsen, mediante reacciones con cinéticas de primer orden [118].

2ª parte: concentración disponible para el MOx

En la segunda etapa del modelo se introduce la influencia que tiene en la señal del MOx la estructura de la *enose* Belerofonte, así como la afectación a la función respuesta de la electrónica. Para ello, se esquematiza la estructura de un único sensor en la Figura 82.

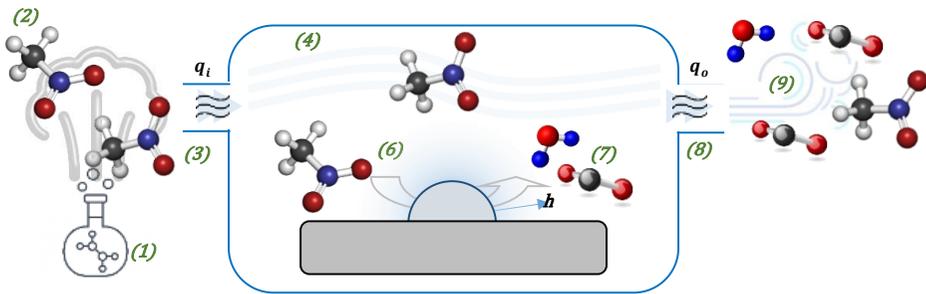


Figura 82. Esquema del modelo difusivo para un único sensor.

En la Figura 82 se muestra que el analito en estado líquido, o sólido, (1) es capaz de emitir vapores (2) para los cuales el sensor MOx puede proporcionar señal. Estos vapores, son sometidos a una convección forzada por el sistema de toma de muestra, siendo conducidos a través del orificio de entrada (3) hacia la cámara de detectores (4) mediante un caudal de entrada, q_i . Después, el vapor difunde de manera natural hasta la superficie del sensor (5) debido, principalmente, al gradiente de concentración y a la convección forzada. El volumen de aire, a través del cual se debe producir la difusión natural, idealmente, constituirá una esfera de radio h denominada *capa límite del sensor* (6). Una vez, el analito se sitúe cerca de la superficie del semiconductor, se adsorberá superficialmente, tras lo cual reaccionará (i.e., redox) y se generarán los productos de reacción (7), que serán expulsados a través del orificio de salida (8) mediante un caudal, q_o (9). Matemáticamente, este modelo de funcionamiento puede ser descrito por la ecuación diferencial 108.

$$A \frac{dh(t)}{dt} = q_i - q_o \quad (108)$$

donde q_i es el caudal de entrada en unidades de concentración, q_o el caudal de salida, A la inversa del volumen y, finalmente, $dh(t)/t$ la variación de la cantidad de materia por unidad de tiempo en el volumen de la capa límite del sensor. Las dimensiones que, preferentemente, utilizaremos serán para q_i y q_o [=]g · L⁻¹ · s⁻¹, A [=]L⁻¹ y $dh(t)/dt$ [=]g · s⁻¹.

Consecuentemente, la ecuación diferencial 108 puede desarrollarse en función de los parámetros de cada sensor, tal y como se presenta en la ecuación 109.

$$A \frac{dh(t)}{dt} = k_1 H(t - \theta) \alpha(t - \theta) - k_2 h(t) \quad (109)$$

donde k_1 es la constante de la válvula de entrada, α función temporal de la cantidad de materia que entra al sistema, θ el tiempo que el analito se retrasa en llegar a la superficie del detecto por difusión en la capa límite, H la función de Heaviside, k_2 es la constante de la salida y $h(t)$ es la cantidad de materia disponible dentro de la cámara de sensores. Las unidades que utilizaremos en este modelo serán para k_1 y k_2 [=]L⁻¹ · s⁻¹, θ [=]s, α y $h(t)$ [=]g.

Aplicando la transformada de Laplace obtenemos la ecuación diferencial 110.1, que nos lleva a la función de transferencia de la ecuación 110.6.

$$A \cdot s \cdot H(s) = k_1 e^{-\theta s} \alpha(s) - k_2 H(s) \quad (110.1)$$

$$A \cdot s \cdot H(s) + k_2 H(s) = k_1 e^{-\theta s} \alpha(s) \quad (110.2)$$

$$(A \cdot s + k_2) H(s) = k_1 e^{-\theta s} \alpha(s) \quad (110.3)$$

$$\frac{H(s)}{\alpha(s)} = \frac{k_1}{A \cdot s + k_2} e^{-\theta s} \quad (110.4)$$

$$\frac{H(s)}{\alpha(s)} = \frac{\frac{k_1}{k_2}}{\frac{A}{k_2} s + 1} e^{-\theta s} \quad (110.5)$$

$$\boxed{\frac{H(s)}{\alpha(s)} = \frac{K}{\tau s + 1} e^{-\theta s}} \quad (110.6)$$

donde el término $H(s)$ y $\alpha(s)$ son, respectivamente, la respuesta del sistema y la cantidad de sustancia de entrada al sistema, ambas, en el espacio transformado de Laplace, por su parte K es una agrupación de constantes, habitualmente denominada *ganancia estática del sistema*, τ la constante de tiempo del sistema, θ el *retardo* del sistema y s es la variable compleja en el espacio transformado de Laplace, cuyo exponente dará el orden del sistema.

Debe tenerse en consideración que, en este punto de la deducción, la respuesta de nuestra nariz electrónica, $H(s)$, sigue dependiendo del tipo de entrada que se produzca por el orificio de la cámara de los detectores $\alpha(s)$, algo altamente indeseable en una situación real [106]. Por ello, es obligatorio considerar una función de entrada, presentándose las más relevantes en la Tabla 40. Para continuar con la deducción, la que resulta más realista en un escenario de análisis en laboratorio, es la función escalón, por lo que $\alpha(t)$ se

puede considerar como la masa de entrada m independiente del tiempo. De esta forma, se puede plantear la ecuación 111.1 que, operada mediante fracciones parciales (ecuación 111.2), se resuelve mediante la aplicación de una transformada inversa de Laplace, ver ecuación 111.4.

Tabla 40. Diferentes funciones de entrada en el sistema.

<i>Entrada</i>	$\alpha(t)$	$\alpha(s)$
<i>Impulso (delta de Dirac)</i>	$\delta(t)$	1
<i>Escalón (constante)</i>	m	m/s
<i>Rampa creciente</i>	$t(t)$	$1/s^2$

$$H(s) = \frac{K}{\tau s + 1} \frac{m}{s} e^{-\theta s} \tag{111.1}$$

$$H(s) = \left(\frac{mK}{s} - \frac{mK\tau}{\tau s + 1} \right) e^{-\theta s} \tag{111.2}$$

$$H(s) = mK \left(\frac{1}{s} - \frac{\tau}{\tau s + 1} \right) e^{-\theta s} \tag{111.3}$$

$$h(t) = mK \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}} \right) H(t - \theta) \tag{111.4}$$

donde $h(t)$ es la función respuesta que, en el proceso de identificación se comporta como una concentración equivalente.

Consecuencias sobre la función respuesta

En la Figura 78 se presentó tanto la función entrada (función escalón en verde) como la respuesta de salida (línea azul) modelizada por la función de transferencia deducida en la ecuación 111.4. Se considera que el sistema tiene una respuesta estable cuando existe una asíntota horizontal en $h(t)$ y, en ese caso, suelen establecerse tres intervalos temporales: $[0, \theta)$, $[\theta, 4\tau + \theta]$ y $[4\tau + \theta, \infty]$, denominados *retardo*, *estado transitorio* y *estado permanente* respectivamente. El instante temporal que separa los estados transitorio y permanente suele denominarse *tiempo de establecimiento*, siendo habitualmente fijado en $4\tau + \theta$. Debe hacerse notar que la forma de la respuesta, $h(t)$, en la zona transitoria, muestra una elevada similitud con las funciones utilizadas en el análisis por el método de Prony [195], ampliamente implantadas en diversos campos para el modelado de funciones respuesta que impliquen procesos disipativos cuando el sistema es *estable*, sin embargo, esto es una tentación para realizar ajustes de la señal a funciones matemáticas por similitud visual.

Una función respuesta, así presentada, ofrece algunas propiedades interesantes para los sensores MOx. La principal se refiere a la derivada de la respuesta $h(t)$, evaluada en el instante inicial del evento, $t = \theta$, puesto que es no nula (véase línea amarilla en Figura 78) y su expresión matemática se recoge en la ecuación 112. Esta asíntota toma el valor mK en el instante $t = \tau - \theta$, lo que suele utilizarse para su determinación gráfica. Así mismo, a partir de la expresión en la ecuación 111.4, puede determinarse mediante el *teorema*

del valor final que ese valor, mK , corresponde con la asíntota del estado estacionario (véase ecuación 113).

$$\left. \frac{dh(t)}{dt} \right|_{t=\theta} = \frac{mK}{\tau} e^{-\frac{t-\theta}{\tau}} H(t-\theta) \quad (112)$$

$$h_{ee} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[mK \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}} \right) H(t-\theta) \right] = mK \quad (113)$$

No debe perderse de vista que el principal parámetro de interés, en la función de transferencia, es la constante de tiempo del sistema, τ , de forma similar a la que aparecía en el modelo RC. Conceptualmente, τ nos ofrece información sobre la velocidad del sistema para alcanzar el estado estacionario de la señal y cuanto menor sea su valor, mayor será la velocidad con la que se alcanza la asíntota $h(t) = mK$. Es por ello por lo que, en este modelo, τ , se puede asociar con la sensibilidad del sensor a un determinado analito y su valor es independiente de la cantidad de masa que provoca la señal, aunque sí puede reducir la duración del estado transitorio por alcanzarse saturación en el sensor. Además de τ , también deben considerarse relevantes dos parámetros más: el retardo, θ , y la masa del analito, m , pudiendo deducirse matemáticamente según las ecuaciones 114.

$$h_{exp_{S_n}}(t) = mK_{S_n} \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau_{S_n}}} \right) + \Delta h_{S_n} \quad (114.1)$$

$$\rightarrow \theta = \tau_{S_n} \cdot \text{Ln} \left| 1 - \frac{h_{exp_{S_n}}(t) - \Delta h_{S_n}}{mK_{S_n}} \right| + t \quad (114.2)$$

$$\rightarrow m = \frac{h_{exp_{S_n}}(t) - \Delta h_{S_n}}{K_{S_n} \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau_{S_n}}} \right)} \quad (114.3)$$

Uno de los principales retos que presenta la aplicación directa de una función de transferencia como la 114.1 consiste en poder determinar el valor del retardo para cada sensor (ecuación 114.2). En la presente tesis se ha realizado gráficamente, sin embargo, estas ecuaciones abren la puerta a una automatización de esta tarea en un futuro equipo portátil y automatizado. Para ello, se pueden establecer relaciones entre los parámetros de las señales para diferentes sensores, primero con los retardos de dos señales (ecuación 115) y, después, aproximando a un mismo valor la masa, m , que provoca respuesta en dos sensores diferentes (ver ecuación 116). De esta forma, existirá un instante en el que se cumpla que $t = \theta - \tau_{S_2}$ y, por tanto, la ecuación 117 sea válida.

$$\tau_{S_1} \cdot \text{Ln} \left| 1 - \frac{h_{exp_{S_1}}(t) - \Delta h_{S_1}}{mK_{S_1}} \right| + t = \tau_{S_2} \cdot \text{Ln} \left| 1 - \frac{h_{exp_{S_2}}(t) - \Delta h_{S_2}}{mK_{S_2}} \right| + t \rightarrow \quad (115.1)$$

$$\rightarrow \tau_{S_1} \cdot \text{Ln} \left| 1 - \frac{h_{exp_{S_1}}(t) - \Delta h_{S_1}}{mK_{S_1}} \right| = \tau_{S_2} \cdot \text{Ln} \left| 1 - \frac{h_{exp_2}(t) - \Delta h_{S_2}}{mK_{S_2}} \right| \rightarrow \quad (115.2)$$

$$\rightarrow \left(1 - \frac{h_{exp_{S_1}}(t) - \Delta h_{S_1}}{mK_{S_1}} \right)^{\tau_{S_1}} = \left(1 - \frac{h_{exp_2}(t) - \Delta h_{S_2}}{mK_{S_2}} \right)^{\tau_{S_2}} \quad (115.3)$$

$$\frac{h_{exp_{S_1}}(t) - \Delta h_{S_1}}{K_{S_1} \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau_{S_1}}} \right)} = \frac{h_{exp_{S_2}}(t) - \Delta h_{S_2}}{K_{S_2} \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau_{S_2}}} \right)} \rightarrow \frac{1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau_{S_2}}}}{1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau_{S_1}}}} = \frac{K_{S_1} [h_{exp_{S_2}}(t) - \Delta h_{S_2}]}{K_{S_2} [h_{exp_{S_1}}(t) - \Delta h_{S_1}]} \rightarrow \quad (116)$$

$$\frac{t-\theta-\tau_{S_2}}{1 - e^{-\frac{\tau_{S_2}}{\tau_{S_1}}}} = \frac{K_{S_1} [h_{exp_{S_2}}(t) - \Delta h_{S_2}]}{K_{S_2} [h_{exp_{S_1}}(t) - \Delta h_{S_1}]} \rightarrow \frac{K_{S_2}(1-e)}{K_{S_1} \left(1 - e^{-\frac{\tau_{S_2}}{\tau_{S_1}}} \right)} = \frac{h_{exp_{S_2}}(t) - \Delta h_{S_2}}{h_{exp_{S_1}}(t) - \Delta h_{S_1}} \quad (117.1)$$

$$\rightarrow \Delta h_{S_2} = - \frac{K_{S_2}(1-e)}{K_{S_1} \left(1 - e^{-\frac{\tau_{S_2}}{\tau_{S_1}}} \right)} \Delta h_{S_1} + h_{exp_{S_2}}(t) - \frac{K_{S_2}(1-e)}{K_{S_1} \left(1 - e^{-\frac{\tau_{S_2}}{\tau_{S_1}}} \right)} h_{exp_{S_1}}(t) \quad (117.2)$$

Es posible reorganizar los términos de la ecuación 117.2 para obtener una línea recta (ver ecuación 118) que relacione los *offsets* de ambas señales, quedando automatizada la tarea de la búsqueda de un retardo común, θ , para varias señales, S_1, S_2, \dots, S_n por iteración hasta convergencia con una desviación máxima preestablecida.

$$\Delta h_{S_2} = a \cdot \Delta h_{S_1} + b, \quad \text{donde} \begin{cases} a = - \frac{K_{S_2}(1-e)}{K_{S_1} \left(1 - e^{-\frac{\tau_{S_2}}{\tau_{S_1}}} \right)} \\ b = h_{exp_{S_2}}(t) - \frac{K_{S_2}(1-e)}{K_{S_1} \left(1 - e^{-\frac{\tau_{S_2}}{\tau_{S_1}}} \right)} h_{exp_{S_1}}(t) \end{cases} \quad (118)$$

En todo caso, debe reconocerse que la ecuación 118 es solo una aproximación y que su valor depende de asumir que la masa, m , responsable de la señal de dos sensores, sea la misma, lo que implica que el analito tenga parámetros difusivos similares en sensores diferentes. Asumiendo esa condición, se obtendría un retardo, θ , común para ambos sensores.

Además de obtener *parámetros estáticos*, tal y como son τ , θ y m , algunos autores afirman que resulta apropiado trabajar con la relación entre funciones de transferencia de varios de los sensores. Estas relaciones, asumiendo un mismo caudal de entrada [106] se expresan matemáticamente en las ecuaciones 119.

$$h_{S_n}(t) = mK_{S_n} \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau_{S_n}}} \right) H(t - \theta), \quad \forall n \in [1,3] \quad (119.1)$$

$$\frac{h_{S_n}(t)}{h_{S_{\max n}}(t)} = \frac{K_{S_n} \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau_{S_n}}}\right)}{K_{S_{\max n}} \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau_{S_{\max n}}}}\right)}, \quad \forall n \in [1,3] \quad (119.2)$$

$$\frac{h_{S_n}(t)}{h_{S_{\max n}}(t)} = \frac{K_{S_n}}{K_{S_{\max n}}} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau_{S_n}}}}{1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau_{S_{\max n}}}}}, |e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots \quad (119.3)$$

$$\frac{h_{S_n}(t)}{h_{S_{\max n}}(t)} = \frac{K_{S_n}}{K_{S_{\max n}}} \cdot \frac{1 - \left(1 - \frac{t-\theta}{\tau_{S_n}} + \frac{\left(\frac{t-\theta}{\tau_{S_n}}\right)^2}{2!} - \frac{\left(\frac{t-\theta}{\tau_{S_n}}\right)^3}{3!} + \dots\right)}{1 - \left(1 - \frac{t-\theta}{\tau_{S_{\max n}}} + \frac{\left(\frac{t-\theta}{\tau_{S_{\max n}}}\right)^2}{2!} - \frac{\left(\frac{t-\theta}{\tau_{S_{\max n}}}\right)^3}{3!} + \dots\right)} \quad (119.4)$$

$$\frac{h_{S_n}(t)}{h_{S_{\max n}}(t)} = \frac{K_{S_n}}{K_{S_{\max n}}} \cdot \frac{\frac{t-\theta}{\tau_{S_n}} - \frac{\left(\frac{t-\theta}{2! \cdot \tau_{S_n}}\right)^2 + \left(\frac{t-\theta}{3! \cdot \tau_{S_n}}\right)^3 - \dots}{\frac{t-\theta}{\tau_{S_{\max n}}} - \frac{\left(\frac{t-\theta}{2! \cdot \tau_{S_{\max n}}}\right)^2 + \left(\frac{t-\theta}{3! \cdot \tau_{S_{\max n}}}\right)^3 - \dots}}{\dots} \quad (119.5)$$

$$\frac{h_{S_n}(t)}{h_{S_{\max n}}(t)} = \frac{K_{S_n}}{K_{S_{\max n}}} \cdot \frac{\tau_{S_{\max n}}}{\tau_{S_n}} \cdot \left[\frac{t-\theta - \frac{\left(\frac{t-\theta}{2!}\right)^2 \cdot \frac{1}{\tau_{S_n}} + \left(\frac{t-\theta}{3!}\right)^3 \cdot \frac{1}{\tau_{S_n}^2} - \dots}{t-\theta - \frac{\left(\frac{t-\theta}{2!}\right)^2 \cdot \frac{1}{\tau_{S_{\max n}}} + \left(\frac{t-\theta}{3!}\right)^3 \cdot \frac{1}{\tau_{S_{\max n}}^2} - \dots} \right] \quad (119.6)$$

$$\frac{h_{S_n}(t)}{h_{S_{\max n}}(t)} = \frac{K_{S_n}}{K_{S_{\max n}}} \cdot \frac{\tau_{S_{\max n}}}{\tau_{S_n}} \cdot \left[\frac{1 - \frac{t-\theta}{2!^2 \cdot \tau_{S_n}} + \frac{\left(\frac{t-\theta}{3!}\right)^2}{3!^3 \cdot \tau_{S_n}^2} - \dots}{1 - \frac{t-\theta}{2!^2 \cdot \tau_{S_{\max n}}} + \frac{\left(\frac{t-\theta}{3!}\right)^2}{3!^3 \cdot \tau_{S_{\max n}}^2} - \dots} \right] \quad (119.7)$$

$$\frac{h_{S_n}(t)}{h_{S_{\max n}}(t)} = \frac{K_{S_n}}{K_{S_{\max n}}} \cdot \frac{\tau_{S_{\max n}}}{\tau_{S_n}} \cdot \frac{A_{S_n}(t-\theta)}{A_{S_{\max n}}(t-\theta)}, |A_{S_n}(t-\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (t-\theta)^n}{(n+1)!^{n+1} \tau_{S_n}^n} \quad (119.8)$$

$$\text{Si } \theta \rightarrow 0, \quad \boxed{\frac{h_{S_n}(t)}{h_{S_{\max n}}(t)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n t^n}{(n+1)!^{n+1} \tau_{S_n}^n}} \quad (119.9)$$

La ecuación 119.9 presenta una relación entre las funciones de transferencia de dos sensores que, compartan la masa del analito, m , y el momento de inicio del ensayo, $\theta = 0$. Un ajuste de las señales relativas de dos sensores, a la función 119.9, debería proporcionar parámetros que no dependieran de la masa de entrada (i.e., función de entrada), una situación óptima para trabajar en la identificación de vapores con una nariz electrónica [106]. Sin embargo, hasta el momento, en los estudios realizados durante la presente tesis, no se han alcanzado resultados mejores que los obtenidos mediante parámetros estáticos.

Composición de ambas partes del modelo

Una vez disponemos de una función de transferencia para la respuesta de un sensor a una concentración determinada, el siguiente paso para alcanzar un modelo funcional de respuesta, consistiría en determinar la influencia las variaciones de la concentración sobre los cambios de conductancia, $G(t)$, que es la variable medida experimentalmente, aunque de forma indirecta. Así pues, dada una función de concentración en el sensor, $C(x, t)$, puede plantearse la conductancia como la integral presentada en la ecuación 120.

$$G(t) = \frac{L}{W} \int_0^L H(x) C^\gamma(x, t) dx \quad (120)$$

donde l, L y W son el espesor de la capa del SnO_2 , su longitud y su anchura respectivamente. Además, debe tenerse en consideración que $H(x)$ es la función de sensibilidad del sensor, dependiente de la microestructura.

La resolución de esta integral nos proporciona, nuevamente, tres respuestas dependiendo de la situación de introducción de gas, permanencia sin entradas ni salidas y, finalmente, expulsión (véase ecuaciones 121 a 123).

$$G(t) = C_o^\gamma \left[G(1) - G' \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{res}}} \right] \quad (121)$$

$$G(t) = C_o^\gamma G' \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{res}} \cdot \gamma^2} \quad (122)$$

$$G(t) = C_o^\gamma \left\{ G(1) \left[1 - \frac{G'}{G(1)} e^{-\frac{t}{\tau_{res}}} \right] - G(1) \frac{\gamma C_o'}{C_o} \left[1 - \frac{G''}{G(1)} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_b}} \right] \right\} \quad (123)$$

donde $\tau_{res}^G = \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \cdot \frac{kC_o^{\gamma-1}l^2}{D}$, $\tau_b \gg \tau_{res}$ y $C_o > C_o'$ y $\left(\frac{4}{\pi}\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi x}{2l}\right) \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_{res}}\right) < 1$.

Nótese que la constante de tiempo, τ_{res}^G , presenta una relación de proporcionalidad con la concentración C , aspecto muy interesante para su utilización como parámetro en los PARC.

Siguiendo esta deducción, se pueden aplicar estas ecuaciones a un sensor medio de tipo Taguchi, asumiendo una geometría cilíndrica y capacidad del analito para llegar a la superficie del sensor. Además, se asumirá la capacidad del analito para difundir dentro del sensor por la temperatura de operación y el espesor relevante de los sensores utilizados. Así pues, se pueden plantear las ecuaciones en coordenadas cilíndricas, facilitando los cálculos para esquematizar la concentración del analito en tres instantes diferentes (ver Figura 83). El modelo propuesto debería presentar resultados diferentes, dependiendo de si la difusión del analito dentro del sensor, y el consumo del sensor, influyen en la concentración superficial. De forma esquemática, se presentan perfiles para ambas situaciones: si los sensores consumen una cantidad apreciable de analito (ver Figura 84) y en caso de que no sea así (ver Figura 83).

Para altas velocidades de flujo forzado, como las que se plantean para el Belerofonte, no se espera observar afectación relevante sobre la concentración superficial, siendo habitualmente aceptada la solución recogida en la ecuación 124, cuya deducción se realiza en el Anexo I. La 2ª Ley de Fick [196].

$$\frac{C_{A(x,t)}}{C_{A(0,t)}} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right); \text{ si } C_{A(x,t)} \ll C_{A(0,t)} \quad (124)$$

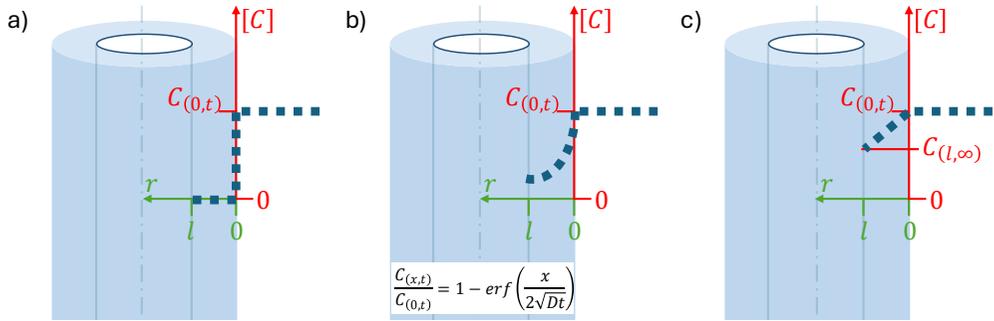


Figura 83. Concentración del analito dentro de un sensor cilíndrico por difusión, sin cambio en la concentración superficial para tres instantes: a) $t = 0$, b) $0 < t < \infty$, c) $t \rightarrow \infty$.

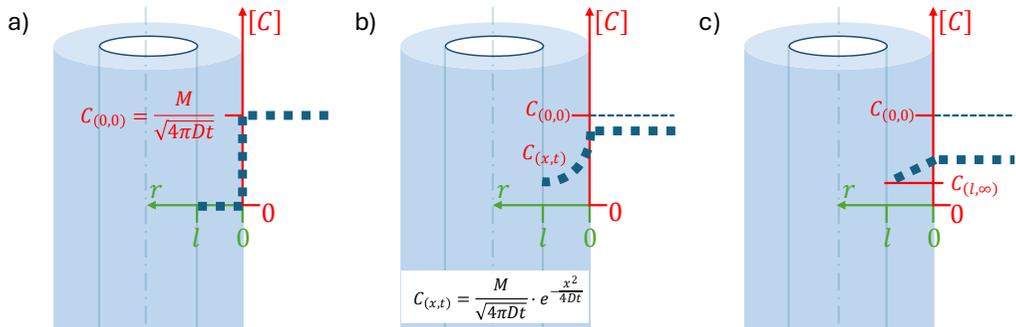


Figura 84. Concentración del analito dentro de un sensor cilíndrico por difusión, con cambio en la concentración superficial para tres instantes: a) $t = 0$, b) $0 < t < \infty$, c) $t \rightarrow \infty$.

La resolución numérica de la ecuación 124 nos proporciona un perfil de concentración (ver Figura 85) que, aunque se presente en unidades relativas (i.e., C/C_0) permite alcanzar cortes bidimensionales de la función tridimensional muy interesantes.

Assumiendo el perfil de concentración recogido en la ecuación 125, se puede considerar la influencia de la difusión recogida en la ecuación 111.4 y, por tanto, determinar un perfil de concentración dentro del sensor (ver Figura 86). El corte bidimensional de esta función, recogido en la Figura 87 muestra una elevada similitud con la respuesta esperada para los MOx (ver Figura 77).

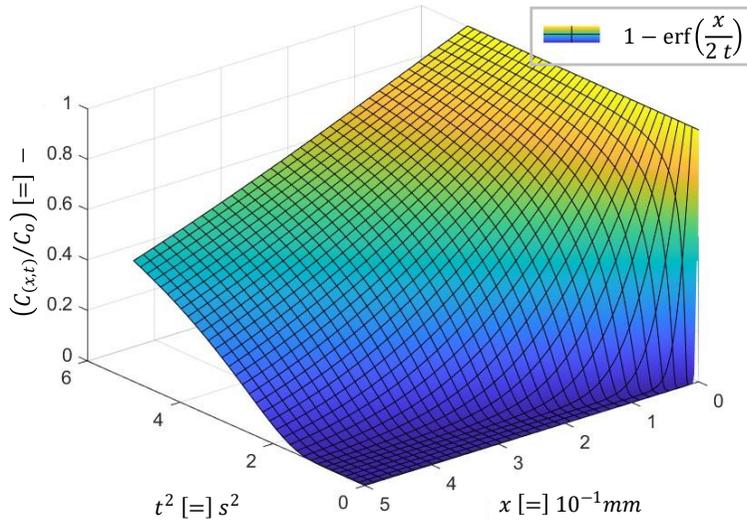


Figura 85. Simulación tridimensional de la concentración relativa, $C_{(x,t)}/C_0$, de un analito dentro del sensor, por difusión, en función del tiempo, t , y la profundidad, x .

$$C_{(0,t)} \begin{cases} C_{(0,0)} = 0 \\ C_{(0,\infty)} = C_0 \end{cases} \quad (125)$$

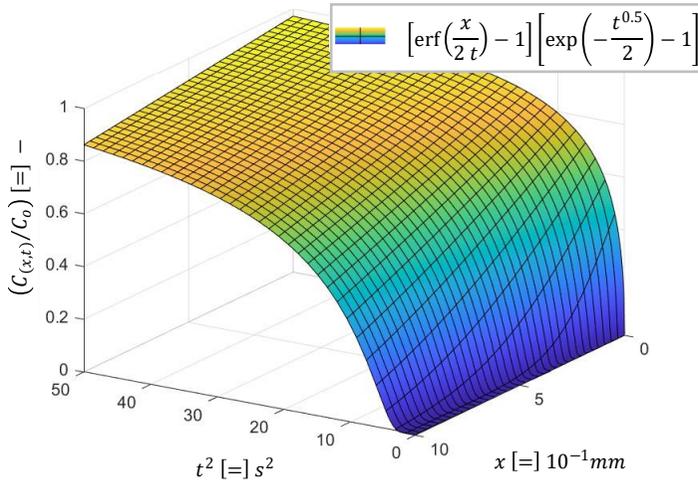


Figura 86. Simulación 3D de la respuesta de la concentración dentro del sensor, $C_{(x,t)}$, en función del tiempo, t , y la profundidad, x , con una concentración en superficie dependiente del tiempo.

Finalmente, una estimación de la respuesta en conductancia, $G(t)$, de un MOx se puede obtener por integración (ver ecuación 126) asumiendo unas dimensiones medias, para un TGS, recogidas en la Tabla 41.

Tabla 41. Dimensiones aproximadas de un TGS.

Dimensiones	Longitud	D_{ext}	D_{int}	L
TGS	5 mm	1.5 mm	1.25 mm	0.1 mm

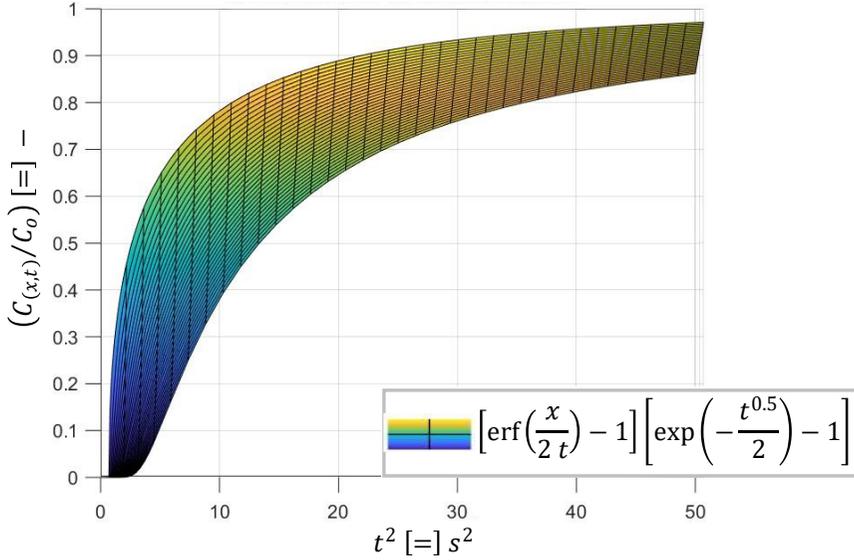


Figura 87. Proyección 2D de la concentración dentro del sensor en función del tiempo.

$$G(t) = \int_0^L \int_0^{2\pi} \int_{R_{ext-l}}^{R_{ext}} H(r)C^{\gamma}(r,t) dr d\theta dz = 2\pi L \int_{R_{ext-l}}^{R_{ext}} H(r)C^{\gamma}(r,t) dr \quad (126)$$

donde $H(r)$ [$=$] $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ es la función que relaciona la conductancia con la concentración y R_{ext} corresponde al radio exterior del sensor.

Podemos sustituir la función de la concentración dentro del sensor y, de esta forma, el perfil de concentración teórico sería el recogido en la ecuación 127.

$$\frac{C_{(x,t)}}{C_{(0,t)}} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \rightarrow C_{(x,t)} = C_{(0,t)} \left[1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (127)$$

donde $x \in (0, l)$ es la profundidad en el sensor desde la superficie.

Resulta apropiado realizar un cambio de variable (véase ecuación 128).

$$r = R_{ext} - x \rightarrow \begin{cases} x = R_{ext} - r \\ dr = -dx \end{cases} \quad (128)$$

De esta forma, se puede plantear una integral cuando la cobertura de la superficie sea pequeña (i.e., $\gamma = 1$), tal y como se muestra en la ecuación 129.

$$G(t) = -2\pi L \int_0^l H(r) \cdot C_{(0,t)} \left[1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] dx \xrightarrow{\text{erfc}(x)=1-\text{erf}(x)} \quad (129.1)$$

$$\rightarrow G(t) = -2\pi LC_{(0,t)} \int_0^l H(r) \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) dx \quad (129.2)$$

Si asumimos que la función $H(r)$, para espesores pequeños, no varía demasiado con el espesor, es posible sacar de la integral, $H(r) \rightarrow H$ (ver ecuación 130.1), definiéndose la conductancia en superficie, $G_{R_{ext}}(t)$ como el

valor de $G(t, x = 0)$. De esta forma se simplifica la integral como una función de error complementaria (véase ecuación 130.3).

$$G(t) \cong -2\pi LC_{(0,t)}H \int_0^l \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) dx \quad (130.1)$$

$$G_{R_{ext}}(t) = -2\pi LC_{(0,t)}H \quad (130.2)$$

$$G(t) \cong G_{R_{ext}}(t) \int_0^l \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) dx \quad (130.3)$$

La integral de la función de error complementaria es conocida (ver ecuación 131), resolviéndose la integral acorde a la ecuación 132.

$$\int \operatorname{erfc}(a \cdot z) dz = z \cdot \operatorname{erfc}(a \cdot z) - \frac{e^{-a^2 z^2}}{a\sqrt{\pi}} + C \quad (131)$$

$$G(t) \cong G_{R_{ext}}(t) \left[x \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \frac{e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2}}{\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Dt}}} \right]_0^l \rightarrow \quad (132.1)$$

$$\rightarrow G(t) \cong G_{R_{ext}}(t) \left[x \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} \right]_0^l \rightarrow \quad (132.2)$$

$$\rightarrow G(t) \cong G_{R_{ext}}(t) \cdot \left[l \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}}\right) - 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} - 1 \right) \right] \xrightarrow{a=\frac{l}{2\sqrt{D}}} \quad (132.3)$$

$$\rightarrow G(t) \cong G_{R_{ext}}(t) \cdot l \cdot \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t} \right] \quad (132.4)$$

En la Figura 88 se simula el primer término de la conductancia del sensor, el más relevante para la forma de la respuesta en el modelo difusivo. Puede observarse que las diferentes representaciones presentan *autosimilitud en escala* o *invarianza de escala*, una propiedad muy estudiada en los fractales (i.e., funciones autosimilares en varias dimensiones) pero que, en nuestro caso, se observa en una única dimensión (i.e., t).

Debe tenerse en consideración que, parece, que la conductancia toma diferentes formas en función del valor $a = l/(2\sqrt{D})$, pero todas las curvas reproducen la misma forma, cambiando la escala horizontal. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, con un tiempo de ensayo limitado, desde un punto de vista experimental, deberían observarse diferencias significativas en la respuesta en función de a . Es especialmente relevante la aparición de un pico acentuado, para valores bajos de a , al principio de la región transitoria de la señal que, en la bibliografía, aparece denominado como *overshooting*.

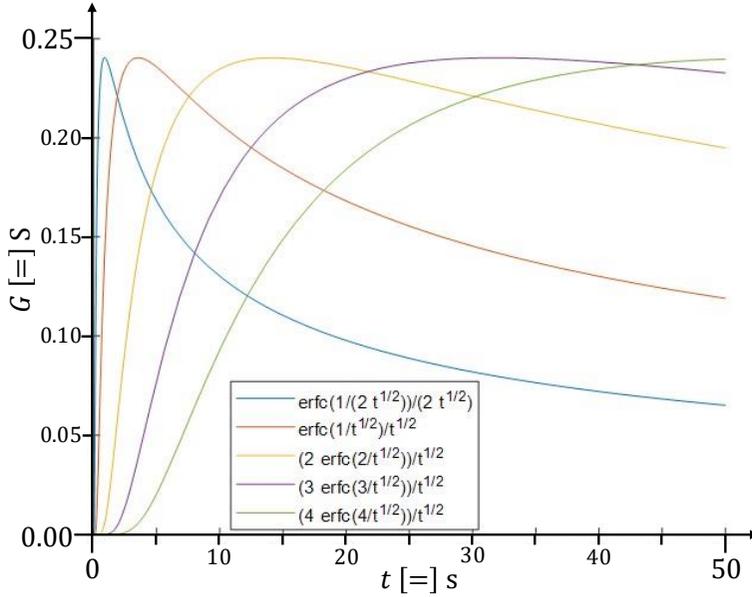
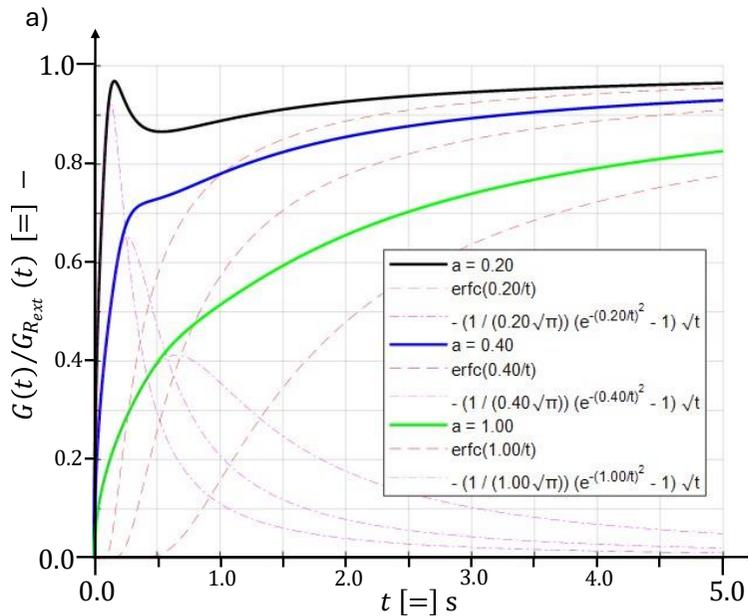


Figura 88. Simulaciones de la conductancia frente al tiempo para diferentes valores de α .

Habitualmente, el *overshooting* se ha tratado como una supuesta anomalía de la señal [135,197] y si se asume el modelo difusivo, el *overshooting* debería considerarse como una parte natural de la región transitoria. Su observación sería más relevante en situaciones que causen cambios de α durante el ensayo tales como coeficientes de difusión muy bajos (e.g., temperatura del sensor alta) o situaciones de no-equilibrio (e.g., extracción forzada del analito) [135].



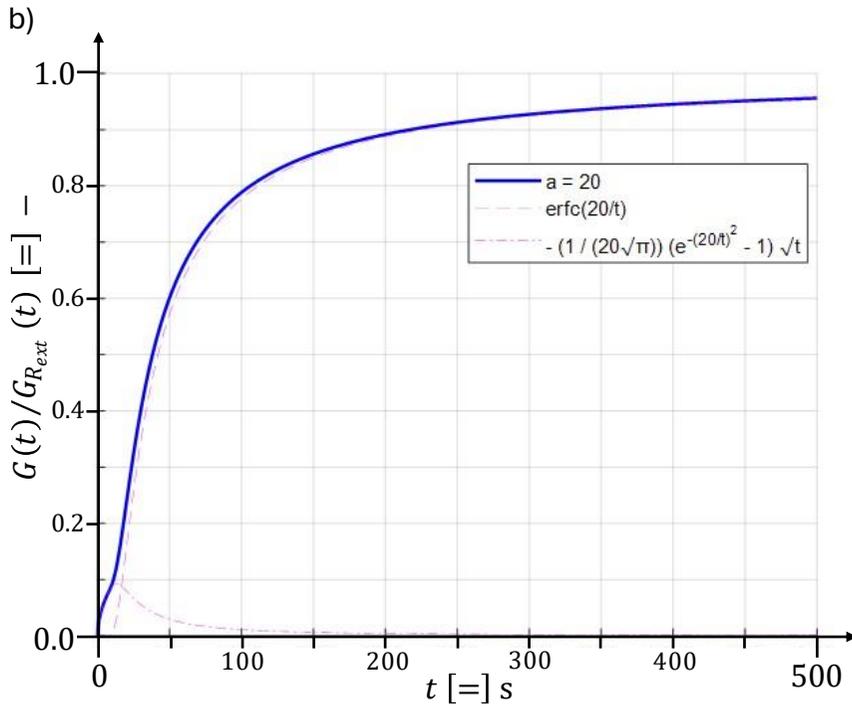


Figura 89. Modelización de la conductancia dependiente de $l/2\sqrt{D}$: a) $D_K \uparrow \rightarrow$ overshooting apreciable, b) $D_K \downarrow \rightarrow$ overshooting despreciable.

En la Figura 89, se presentan simulaciones de la ecuación 132.4, pudiéndose observar la concentración prevista para los sensores de SnO_2 con el modelo completo, así como su relación con los diferentes coeficientes de difusión e instantes temporales. No se ha encontrado en la bibliografía otro modelo que explique matemáticamente el overshooting [191] y su justificación cumple con su observación experimental, habitualmente asociada a elevados coeficientes de difusión de los analitos en el sensor [135].

Sin embargo, en este punto de la deducción, el modelo sigue incompleto porque no se ha tenido en consideración el circuito empleado para registrar la señal. En nuestro caso, no se mide directamente la conductancia en el sensor, $G(t)$, sino que se realiza una medida de voltaje en la resistencia de carga (V_{RL} en la Figura 49), lo que afecta tanto a los valores numéricos registrados como a la forma de la respuesta. En la ecuación 133 se relacionan $G(t)$ y $V_{RL}(t)$.

$$\frac{R_s}{R_L} = \frac{V_C - V_{RL}}{V_{RL}} \rightarrow \frac{R_s}{R_L} = \frac{V_C}{V_{RL}} - 1 \rightarrow \frac{R_s}{R_L} + 1 = \frac{V_C}{V_{RL}} \rightarrow \quad (133.1)$$

$$\rightarrow \frac{R_s + R_L}{R_L} = \frac{V_C}{V_{RL}} \rightarrow \frac{R_L}{R_L + R_s} = \frac{V_{RL}}{V_C} \rightarrow \quad (133.2)$$

$$\rightarrow \frac{R_L \cdot V_C}{V_{RL}} = R_L + R_s \rightarrow \frac{1}{V_{RL}} \cdot R_L \cdot V_C - R_L = R_s \xrightarrow{R_s=1/G_s} \quad (133.3)$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{R_L \cdot V_C - R_L \cdot V_{RL}}{V_{RL}} - R_L = \frac{1}{G_s}} \quad (133.4)$$

La perturbación de la electrónica en la señal debe considerar dos situaciones: aquellas que impliquen una corriente despreciable en el sensor y, también, cuando la corriente no pueda considerarse despreciable. Se denominarán modelos simplificado y general, respectivamente.

Respuesta baja (modelo simplificado): $V_{RL} \rightarrow 0$.

Cuando la señal registrada es pequeña, $V_{RL}(t) \rightarrow 0$, bien sea debido a una baja concentración del analito o por baja sensibilidad del sensor, la intensidad de corriente que pasa por el SnO₂ también será pequeña, pudiéndose simplificar la expresión 133.4 a una expresión lineal (véase ecuación 134.3).

$$\frac{R_L \cdot V_C - R_L \cdot V_{RL}}{V_{RL}} = \frac{1}{G_s} \rightarrow G_s = \frac{V_{RL}}{R_L \cdot V_C - R_L \cdot V_{RL}} \xrightarrow{V_{RL} = I_{RL} \cdot R_L} \quad (134.1)$$

$$\rightarrow G_s = \frac{V_{RL}}{R_L \cdot V_C - R_L^2 \cdot I_{RL}} \xrightarrow{\log I_{RL} \in [-6, -9] \rightarrow R_L^2 \cdot I_{RL} \ll R_L \cdot V_C} \quad (134.2)$$

$$\rightarrow \boxed{G_s \cong \frac{V_{RL}}{R_L \cdot V_C}} \rightarrow V_{RL} \cong G_s \cdot (R_L \cdot V_C) \quad (134.3)$$

Así pues, para bajas corrientes en el sensor, los cambios de conductancia presentan una forma similar a los cambios de voltaje en la resistencia de carga, pero con un factor de amplificación (i.e., $R_L \cdot V_C$), pudiendo establecerse una ecuación del comportamiento para la señal de voltaje en la resistencia de carga (ver ecuación 136).

$$V_{RL} \cong G_s \cdot (R_L \cdot V_C) \xrightarrow{G(t) \cong G_{R_{ext}}(t) \cdot l \cdot \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t} \right]} \quad (135.1)$$

$$\rightarrow V_{RL} \cong R_L \cdot V_C \cdot G_{R_{ext}}(t) \cdot l \cdot \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t} \right] \quad (135.2)$$

$$\boxed{V_{RL} \cong -2\pi R_L \cdot V_C \cdot L \cdot M \cdot l \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}} \right) \cdot \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right) - \frac{2\sqrt{D}}{l\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t} \right] H} \quad (136)$$

donde $G_{R_{ext}}(t) = -2\pi LC_{(0,t)}H$, $a = \frac{l}{2\sqrt{D}}$ y $D = D_o \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$, $C_{(0,t)} = M \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}} \right)$.

Respuesta alta (modelo general): $V_{RL} \gg 0$.

En el caso de que la corriente que pase por el sensor no fuera despreciable (i.e., $i \gg 0$) la respuesta modelizada requeriría de una función más compleja, deducida en la ecuación 138.

$$I_s = I_{R_L} \xrightarrow{V=I \cdot R} \frac{V_s}{R_s} = \frac{V_{R_L}}{R_L} \xrightarrow{G=\frac{1}{R}} V_s \cdot G_s = \frac{V_{R_L}}{R_L} \rightarrow V_{R_L} = V_s \cdot G_s \cdot R_L \rightarrow \quad (137.1)$$

$$\xrightarrow{V_c=V_s+V_{R_L}} V_{R_L} = (V_c - V_{R_L}) \cdot G_s \cdot R_L \rightarrow V_{R_L} = V_c \cdot G_s \cdot R_L - V_{R_L} \cdot G_s \cdot R_L \rightarrow \quad (137.2)$$

$$\rightarrow V_{R_L} (1 + G_s \cdot R_L) = V_c \cdot G_s \cdot R_L \rightarrow \quad (137.3)$$

$$\rightarrow V_{R_L} = V_c \frac{G_s}{\frac{1}{R_L} + G_s} \xrightarrow{G(t) \cong G_{R_{ext}}(t) \cdot l \cdot \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t} \right]} \quad (137.4)$$

$$V_{R_L} = V_c \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t}}{\frac{1}{R_L \cdot l \cdot G_{R_{ext}}(t)} + \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t} \right]} \rightarrow \quad (137.5)$$

$$\xrightarrow{G_{R_{ext}}(t) = -2\pi LC_{(0,t)}H \quad a = \frac{l}{2\sqrt{D}}}$$

$$V_{R_L} = V_c \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right) - \frac{2\sqrt{D}}{l\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t}}{-\frac{1}{2\pi R_L l L C_{(0,t)} H} + \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right) - \frac{2\sqrt{D}}{l\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t} \right]} \quad (137.6)$$

$$\xrightarrow{C_{(0,t)} = MK \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}} \right) \quad H' = H \cdot K}$$

$$V_{R_L} = V_c \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right) - \frac{2\sqrt{D}}{l\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t}}{\operatorname{erfc}\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right) - \frac{2\sqrt{D}}{l\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t} - \frac{1}{2\pi R_L l L \cdot M \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}} \right) \cdot H'}} \quad (138)$$

Para el análisis de estas expresiones, en la Figura 90 y Figura 91 se han simulado el efecto de los parámetros presentados en la Tabla 42 y Tabla 43, evaluando la respuesta esperada para variaciones de M y de τ , respectivamente. De esta forma se obtienen sendas simulaciones para las funciones respuesta presentadas en las ecuaciones 136 y 138.

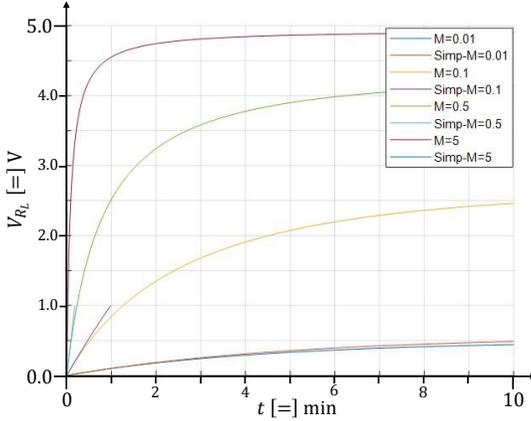


Figura 90. Simulación de las ecuaciones 136 y 138, con los valores de M , según la Tabla 42.

Tabla 42. Parámetros de la simulación en Figura 90.

Parámetro	
l	100 μm
L	5 mm
D	$10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
R_L	1 k Ω
τ	60 s
V_c	5 V
H	1
M	[0.01,5]

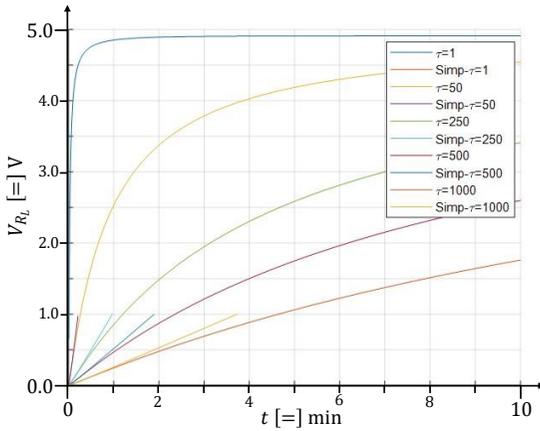


Figura 91. Simulación de las ecuaciones 136 y 138, con las semillas de τ según la Tabla 43.

Tabla 43. Parámetros de la simulación en Figura 91.

Parámetro	
l	100 μm
L	5 mm
D	$10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
R_L	1 k Ω
τ	[1,1000] s
V_c	5 V
H	1
M	5

Se considera relevante que la expresión para la respuesta general (ecuación 137.7) sea linealizable (ver ecuación 139).

$$V_{RL} = V_c \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right) - \frac{2\sqrt{D}}{l\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t}}{\operatorname{erfc}\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right) - \frac{2\sqrt{D}}{l\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{l}{2t\sqrt{D}}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t} - \frac{1}{2\pi R_L l L \cdot M \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}} \right) \cdot H'}} \quad (139.1)$$

$$\frac{a = \frac{l}{2\sqrt{D}} V_c}{V_{RL}} = \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t}}{\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1 \right) \sqrt{t} - \frac{1}{2\pi R_L l L \cdot M \left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}} \right) \cdot H'}} \quad (139.2)$$

$$\rightarrow \frac{V_{RL}}{V_c} = \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}}\left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1\right)\sqrt{t} - \frac{1}{2\pi R_L L \cdot M\left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}}\right) \cdot H'}}{\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}}\left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1\right)\sqrt{t}} \quad (139.3)$$

$$\rightarrow \frac{V_{RL}}{V_c} = 1 - \frac{\frac{1}{2\pi R_L L \cdot M\left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}}\right) \cdot H'}}{\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}}\left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1\right)\sqrt{t}} \rightarrow \quad (139.4)$$

$$\rightarrow \frac{V_{RL}}{V_c} = 1 - \frac{1}{2\pi R_L L \cdot M\left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}}\right) \cdot H'} \cdot \frac{1}{\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}}\left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1\right)\sqrt{t}} \quad (139.5)$$

$$\rightarrow 1 - \frac{V_{RL}}{V_c} = \frac{1}{2\pi R_L L \cdot M\left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}}\right) \cdot H'} \cdot \frac{1}{\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}}\left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1\right)\sqrt{t}} \quad (139.6)$$

$$\frac{V_c}{V_c - V_{RL}} = 2\pi R_L L \cdot M\left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}}\right) \cdot H' \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}}\left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1\right)\sqrt{t} \quad (139.7)$$

$$\frac{V_c - V_{RL}}{V_c} = \frac{1}{2\pi R_L L \cdot M\left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}}\right) \cdot H' \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right) - \frac{1}{a\sqrt{\pi}}\left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1\right)\sqrt{t}} \quad (139.8)$$

$$V_{RL} = V_c \left[\frac{1}{\frac{1}{a\sqrt{\pi}}\left(e^{-\left(\frac{a}{t}\right)^2} - 1\right)\sqrt{t} - 2\pi R_L L \cdot M\left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}}\right) \cdot H' \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{a}{t}\right)} - 1 \right] \quad (139.9)$$

$$V_{RL} = V_c \frac{\left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}}\right) - e^{-\frac{l^2}{4Dt}} + e^{-1}}{\left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{l}{2\sqrt{Dt}}\right) - e^{-\frac{l^2}{4Dt}} + e^{-1} - \frac{1}{2\sqrt{\pi}LR_L M\left(1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}}\right)H}} \quad (139.10)$$

$$\frac{a = \frac{l}{2\sqrt{D}}}{\rightarrow} \frac{V_c}{V_{RL}} = 1 - \frac{1}{H \cdot M} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}LR_L} \cdot \frac{1}{\frac{a}{\sqrt{t}} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{a}{\sqrt{t}}\right) - e^{-\frac{a^2}{t}} + e^{-1}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}}} \quad (139.11)$$

$$y = \frac{1}{V_{RL}}$$

$$x = \frac{1}{\frac{a}{\sqrt{t}} \operatorname{erfc}\left(\frac{a}{\sqrt{t}}\right) - e^{-\frac{a^2}{t}} + e^{-1}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{t-\theta}{\tau}}}$$

$$\rightarrow \boxed{y = -\frac{1}{H \cdot M \cdot V_c} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}LR_L} \cdot x + \frac{1}{V_c}} \quad (139.12)$$

Sin embargo, dadas las actuales potencias de cálculo de los sistemas de análisis, como Matlab[®] no ha sido necesario utilizar esta linealización.

Metodologías PARC.

El conjunto de las respuestas generadas por un array de sensores frente a un analito concreto, r_j , tras un correcto preprocesado y ajuste al modelo, permite obtener una serie de *parámetros* que pueden agruparse en la *matriz de respuesta modificada* o $\tilde{\mathbf{R}}$ (véase ecuación 140) destinada a alimentar el PARC, siguiendo el esquema de la Figura 27 [90].

$$\tilde{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} \tilde{r}_{11} & \dots & \tilde{r}_{1m} \\ \dots & \tilde{r}_{ij} & \dots \\ \tilde{r}_{n1} & \dots & \tilde{r}_{nm} \end{pmatrix} \quad (140)$$

donde j es cada columna de n sensores e i es cada fila de n parámetros (i.e., *features* o características principales resaltadas por el preprocesado).

Los PARC se suelen clasificar en cuatro categorías, dependiendo de su naturaleza:

- Paramétricos son aquellos métodos que asumen una descripción de los datos experimentales como una función de densidad de probabilidad. Obviamente, esta suposición influirá posteriormente en la dispersión de los resultados, siendo uno de los métodos más conocidos el de mínimos cuadrados y, entre los métodos no paramétricos, destaca el análisis de componentes principales, o PCA.
- Supervisados serán aquellos métodos en los que, durante la fase de entrenamiento, se conoce la clase a la que corresponde cada dato experimental. En una segunda etapa, se buscará categorizar la clase de nuevas medidas. Desde un punto de vista biomimético, los métodos de aprendizaje sin supervisión suelen ser los más parecidos al funcionamiento del cerebro humano [90].

Algunos de los principales métodos de reconocimiento de patrones se recogen en la Tabla 44 destacando el Método de Componentes Principales, PCA, y el análisis discriminante lineal, LDA. Actualmente, cada vez con más frecuencia, la clasificación de señales se realiza mediante herramientas de inteligencia artificial y redes neuronales, más aún en *enoses*, demostrando excelentes resultados por su capacidad para manejar datos no lineales, fuerte tolerancia a derivas de los sensores de gases y robustez frente a elevados niveles de ruido (e.g., $\cong 10\%$), reportando tasas de error predictivo inferiores a las de muchas técnicas quimiométricas.

Tabla 44. Principales métodos PARC para narices electrónicas.

Método de reconocimiento de patrones	Lineal	Paramétrico
<i>Análisis de componentes principales</i>	Sí	No
<i>Análisis discriminante lineal</i>	Sí	Sí
<i>Ajuste de función (e.g., mínimos cuadrados)</i>	Sí	Sí
<i>Red neuronal de retropropagación</i>	No	No
<i>Aprendizaje de cuantificación vectorial</i>	No	No

Algunos autores consideran que una red de tres capas retropropagada, con entrenamiento sin supervisión, mimetiza el comportamiento del sistema olfativo [89]. Sin embargo, a pesar de los buenos resultados reportados en la bibliografía, muchas de estas herramientas de *machine learning* requieren una cantidad de datos que, desde un punto de vista experimental en ensayos no automatizados, imposibilitan su aplicación.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

En el presente capítulo se abordan los resultados en tres grupos, primero, la caracterización de los sensores MOx más utilizados en el presente trabajo; en segundo lugar, los resultados más relevantes sobre la estabilidad de dos pólvoras y, finalmente, la identificación del explosivo TATP.

Sensores MOx

La respuesta de los sensores MOx se encuentra fuertemente influida por su dopaje superficial y su porosidad. Bibliográficamente, la información disponible sobre porosidad y dopaje de los sensores MOx utilizados, es insuficiente para el desarrollo de nuevos modelos de respuesta. Por ello, se ha realizado una caracterización microscópica de las dimensiones de los sensores y su estado superficial, cuyo detalle se presenta en el Anexo II. Caracterización de sensores del Material Suplementario. Un resumen de los principales resultados se presenta en la Tabla 45 y Tabla 46.

Tabla 45. Dimensiones de los sensores FGS.

<i>FGS</i>	<i>Longitud</i>	Φ_{ext}	<i>Espesor</i>	Φ_{grano}	
<i>MQ2</i>	5.0 ± 0.5 mm	2.0 ± 0.5 mm	350 ± 50 μm	~2 μm	
<i>MQ3</i>	4.5 ± 0.3 mm	1.50 ± 0.50 mm	100 ± 50 μm	~30 μm	
<i>MQ131L</i>	5.0 ± 0.5 mm	1.50 ± 0.50 mm	290 ± 30 μm	~1 μm	
<i>MQ131H</i>	5.0 ± 0.5 mm	1.50 ± 0.50 mm	200 ± 40 μm	~30 μm	~0.1 μm
<i>MQ135</i>	5.0 ± 0.5 mm	1.50 ± 0.50 mm	200 ± 40 μm	~10 μm	~1 μm
<i>MQ136</i>	5.0 ± 0.5 mm	1.50 ± 0.50 mm	300 ± 50 μm	~20 μm	~2 μm
<i>MQ137</i>	5.0 ± 0.5 mm	1.50 ± 0.50 mm	250 ± 50 μm	~10 μm	~1 μm
<i>MQ138</i>	5.0 ± 0.5 mm	1.50 ± 0.50 mm	250 ± 50 μm	~20 μm	~5 μm
<i>MG811</i>	5.0 ± 0.5 mm	2.0 ± 0.5 mm	650 ± 100 μm	~10 μm	~1 μm

Tabla 46. Dimensiones de los granos y poros.

<i>FGS</i>	<i>Sensible</i>	<i>Soporte</i>	<i>Dopantes</i>	$\Phi_{macroporo}$	$\Phi_{mesoporo}$
<i>MQ2</i>	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Pd, Mg, Fe	~1 μm	~0.1 μm
<i>MQ3</i>	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Pr, Si	~7 μm	~0.7 μm
<i>MQ131L</i>	WO ₃	–	–	> 1 μm	~0.2 μm
<i>MQ131H</i>	SnO ₂ + In ₂ O ₃	–	–	> 1 μm	< 0.1 μm
<i>MQ135</i>	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Al, Si, Mg, Fe	> 1 μm	< 0.1 μm
<i>MQ136</i>	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Al, Si, S	> 1 μm	< 0.1 μm
<i>MQ137</i>	SnO ₂	–	Al, Si	> 1 μm	< 0.1 μm
<i>MQ138</i>	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Al, Si, S	–	< 0.5 μm
<i>MG811</i>	ZrO ₂	–	Ba, Al, Si, Mg, Na	> 10 μm	< 0.5 μm

Pólvoras: estabilidad

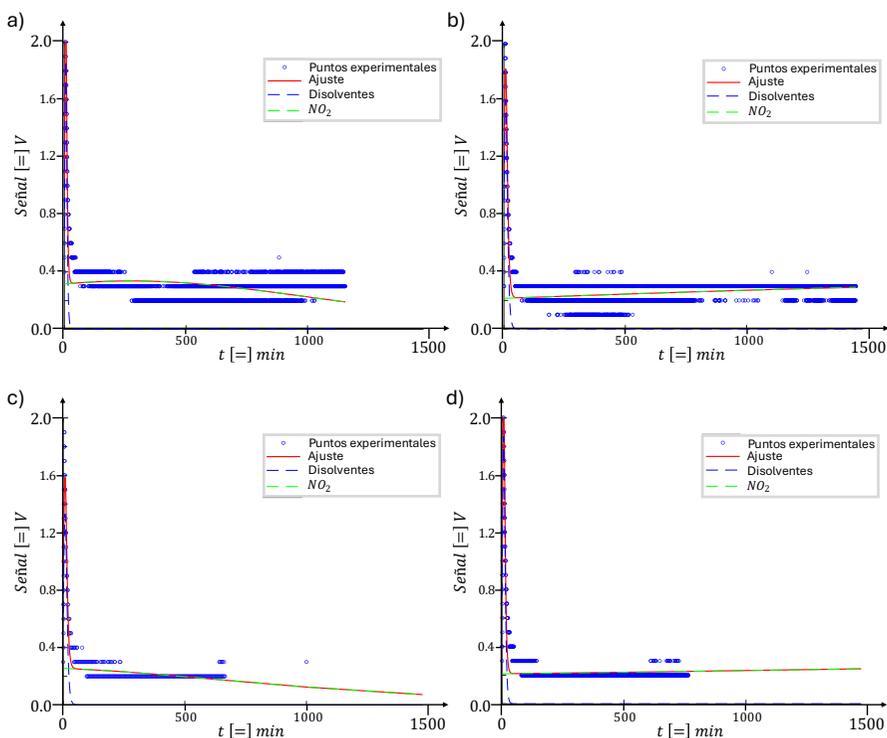
Las pólvoras P1-DB y P2-SB, así como las submuestras, generadas por envejecimientos acelerados, se someten a un análisis con el Azotic y, a continuación, se muestran los principales resultados y una discusión.

P1-DB

La deconvolución del análisis de las 5 submuestras de la pólvora de doble base, se presentan en la Tabla 47 y, gráficamente, en la Figura 92.

Tabla 47. Parámetros de deconvolución sobre P1-DB.

Muestra	Años	A_1	τ_1	w_1	t_{c_1}	A_2	τ_2	w_2	t_{c_2}
P1-DB-1.5	1.5	16.2	3.41	5.73	0.86	420	640	0.45	466
P1-DB-4.5	3.0	18.1	5.50	0.31	8.30	2400	2900	930	2994
P1-DB-7.5	4.5	18.6	5.60	1.69	7.81	390	770	0.0	0.0
P1-DB-10.5	7.5	20.9	4.30	1.53	6.42	2500	3100	1100	4998
P1-DB-13.5	10.5	19.9	3.94	1.63	5.42	845	2100	0.0	500



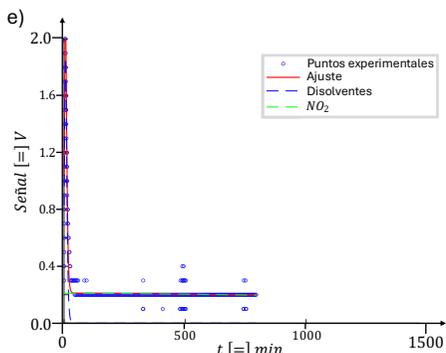


Figura 92. Pólvora P1-DB, a)-1.5, b)-4.5, c)-7.5, d)-10.5, e)-13.5.

Los parámetros más relevantes (i.e., tiempo de relajación y área) se representan en la Figura 93 frente al nivel de envejecimiento. Puede observarse que no es sencillo alcanzar una correlación relevante de la medida del Azotic con el envejecimiento.

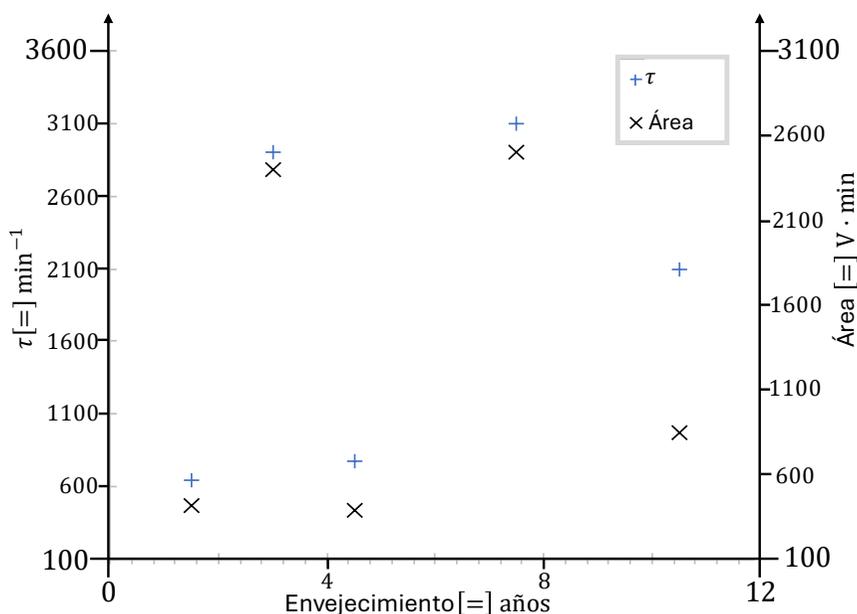


Figura 93. $[\text{NO}_2]$ emitida por la P1-DB envejecida a 5 niveles.

No habiéndose observado tendencia relevante, se concluye que la pólvora de doble base presenta un buen comportamiento al envejecimiento durante almacenamientos que superen los 13 años, siempre que las condiciones climáticas sean apropiadas. Los ensayos clásicos y medidas por cromatografía alcanzarían conclusiones similares.

P2-SB

Los espectros obtenidos con el Azotic sobre la pólvora de base simple, P2-SB, con sus 5 submuestras, se deconvolucionan (ver Figura 94) obteniendo los parámetros de la Tabla 48.

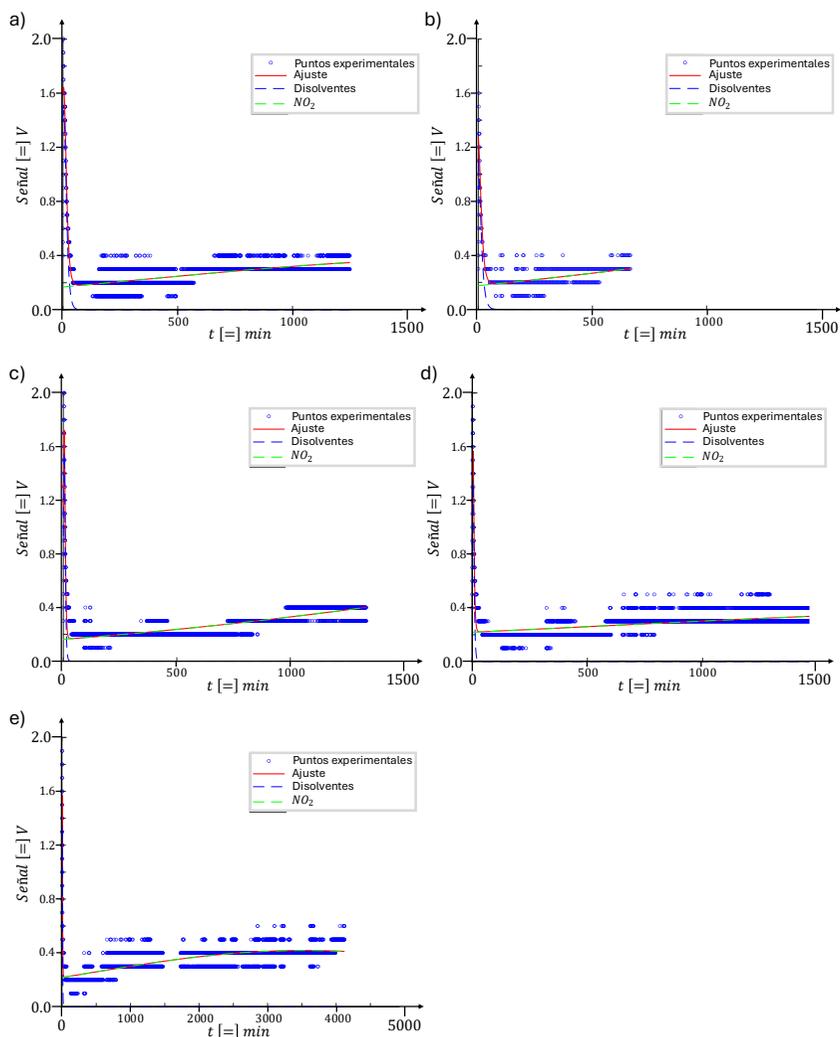


Figura 94. Pólvora P2-SB, a)-1.5, b)-4.5, c)-7.5, d)-10.5, e)-13.5.

Tabla 48. Parámetros de la deconvolución en la pólvora 2.

Muestra	Años	A_1	τ_1	w_1	t_{c_1}	A_2	τ_2	w_2	t_{c_2}	$\rho(t)$
Pólvora 2_01	1.5	14.8	5.76	2.79	2.59	625	853	88.7	1420	2.97E-7
Pólvora 2_02	3.0	33.7	8.70	3.26	2.20	960	1300	0.09	2280	1.30E-7
Pólvora 2_03	4.5	23.0	10.4	1.8E-3	0.05	1830	1500	108	3000	1.61E-7
Pólvora 2_04	7.5	15.2	3.20	4.15	0.66	2500	2260	595	5000	6.12E-8
Pólvora 2_05	10.5	13.7	3.31	4.30	0.43	2200	2700	18.2	4330	3.33E-8

Representando los tres parámetros principales de la Tabla 48 (A , área deconvolucionada, τ , tiempo de relajación y, $\rho(t)$, radio de curvatura) para cada muestra (ver Figura 95), puede observarse una clara relación con la emisión de NO_2 , creciente con el envejecimiento. Es posible ajustar las tres tendencias a líneas rectas, observándose, en sus respectivas escalas, resultados comparables.

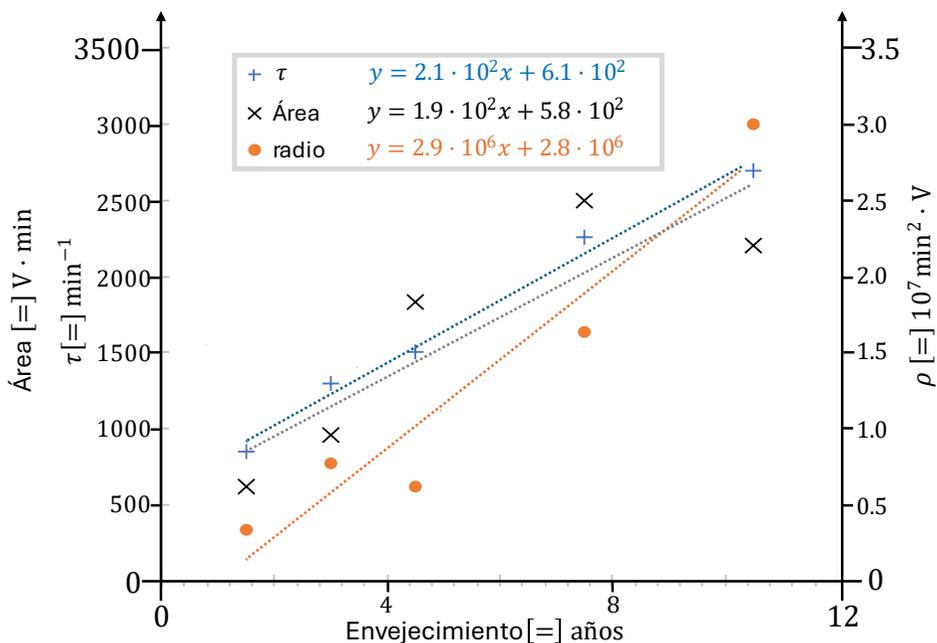


Figura 95. $[\text{NO}_2]$ emitida por la P2-SB envejecida a 5 niveles.

Comparativamente, los resultados obtenidos con el Azotic (ver Figura 93 y Figura 95) y con los papeles indicadores (véase Tabla 28) muestran resultados similares para la P2SB. Esta pólvora muestra un peor comportamiento que la P1DB, aspecto en el que coinciden todos los ensayos, pero solo con el Azotic ha sido posible estimar la emisión de NO_2 de la pólvora a lo largo de los años. Además, los resultados del Azotic muestran una mayor facilidad para su interpretación, así como robustez frente a aquellas sustancias que provocaron falsos positivos de viraje en el papel indicador.

Explosivos: identificación de TATP

Para la identificación de explosivos, los datos experimentales obtenidos con MOx se registran en el dominio del tiempo, se someten a un preprocesado y posterior modelizado. La utilización de modelos, para la extracción de parámetros, suele aumentar la fiabilidad de los PARC, véase la Figura 96-a donde se aplica un Análisis de Componentes Principales a los mismos datos experimentales que, posteriormente se utilizarán.

En la Figura 96-a se presentan todos los datos experimentales (i.e., voltaje vs tiempo) utilizados en este estudio, pero sin aplicación previa de un modelo. Puede observarse cómo la falta de linealidad de la respuesta del MOx acaba traspasándose al resultado del PCA curvando cada serie de puntos. Los diferentes colores representan analitos diferentes y, sin modelización de la respuesta, existe una clara incapacidad para que se establezca una posición constante en el PCA. Obviamente, el tratamiento de datos realizado es inapropiado y, por tanto, el PARC se muestra incapaz de facilitar la identificación. Sin embargo, podría esconderse la dependencia temporal (ver Figura 96-b) asociando a cada ensayo (i.e., serie de puntos curvada) un estimador como la mediana. Este pasaría a ser el *parámetro* principal del ensayo, asociándole un tamaño de punto inversamente proporcional a su varianza en la Figura 96-b (i.e., fiabilidad del estimador). Si se realiza una rotación apropiada del PCA se podría llegar a alcanzar una proyección bidimensional en la que se observe un cierto agrupamiento de los datos. A continuación, se demostrará cómo, la aplicación de modelos de respuesta apropiados mejora el proceso de identificación, reduce la dependencia de las condiciones de ensayo y facilitará la fabricación de dispositivos con TRL superiores (i.e., escenarios reales).

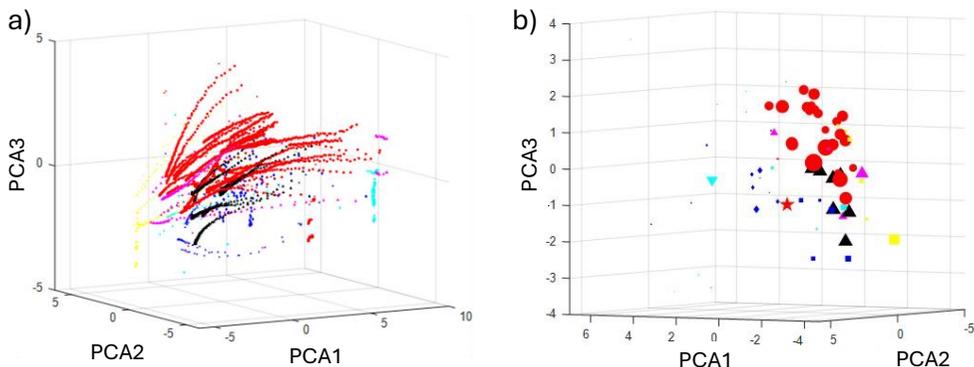


Figura 96. Análisis de PCA sobre señales de sensores antes de la aplicación de un modelo de ajuste, a) ensayos independientes, b) mediana de cada ensayo.

Modelos de respuesta: obtención de *parámetros*

La extracción de *parámetros* en una señal, con sensores MOx, suele realizarse por aplicación de un modelo matemático. En la parte de Resultados y Discusión de la presente tesis se estudiarán los parámetros del modelo RC y el modelo difusivo propuesto. Posteriormente, se realizará una discusión de los resultados y se intentará alcanzar una identificación mediante la aplicación de PCA alimentado con los parámetros de cada uno de los modelos.

Independientemente del modelo utilizado, la matriz de datos alcanzada tras un preprocesado de la señal bruta puede presentarse mediante la matriz de datos, \mathbf{R}_{filt} , y la matriz de tiempos, \mathbf{t}_{filt} . Para ello, ha sido necesario realizar una estimación del *offset*, Δh_{S_n} , en cada uno de los sensores, lo que permite deducir las matrices de datos experimentales, \mathbf{R}_{ajuste} , y de tiempos, \mathbf{t}_{ajuste} , (ver ecuaciones 141).

$$\mathbf{R}_{ajuste} = \mathbf{R}_{filt} - \Delta \mathbf{h}_{S_n}, \quad \text{donde } \Delta \mathbf{h}_{S_n} = \begin{pmatrix} \Delta h_{S_1} & \cdots & \Delta h_{S_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta h_{S_1} & \cdots & \Delta h_{S_n} \end{pmatrix} \quad (141.1)$$

$$\mathbf{t}_{ajuste} = \mathbf{t}_{filt}, \quad \text{donde } \mathbf{t}_a = \begin{pmatrix} t_a \\ \vdots \\ t_a \end{pmatrix} \quad (141.2)$$

Modelo RC

El modelo RC es muy conocido, y durante el desarrollo de la tesis, fue la primera elección descartada. Se han analizado tanto modelos de primer (véase Figura 97) como de órdenes superiores (véase Figura 98).

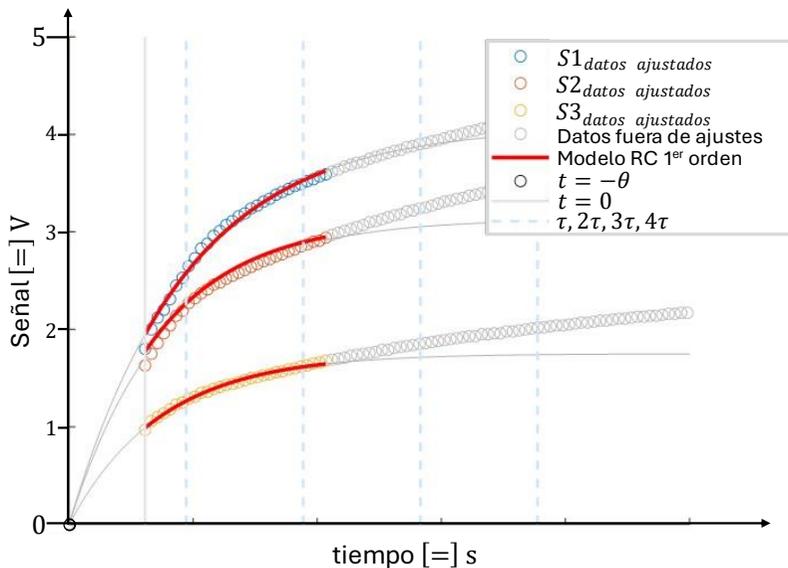


Figura 97. Extracción de parámetros con modelo RC de primer orden para TATP y 3 sensores.

Puede observarse que el modelo de primer orden explica una limitada región de la zona transitoria de la señal y, aunque se ignore este aspecto, sus *parámetros* analizados por PCA no mostraron mejora relevante sobre la identificación sin modelo (ver Figura 96-b).

Por su parte, el ajuste a un modelo RC de segundo orden (ver ecuación 142) puede realizarse como la convolución aditiva de dos modelos de primer orden, cuyo resultado se presenta en la Figura 98 para un único sensor y en la Figura 99 para tres sensores. El ajuste de la zona transitoria es claramente mejor y se comporta de forma similar al método de Prony.

$$S_n = a \cdot (1 - e^{-b \cdot (t-t_0)}) + a_1 \cdot (1 - e^{-b_1 \cdot (t-t_0)}) \quad (142)$$

Los parámetros obtenidos son seis: a , a_1 , b , b_1 y t_0 (ver en Tabla 49 ejemplos de parámetros con este modelo). Al considerar un modelo RC de segundo orden debería valorarse la posibilidad de que, en realidad, se estuviera deconvolucionando la señal de dos procesos simultáneos. El primer proceso podría asociarse con la respuesta al analito, mostrando τ_1 bajo (i.e., alta velocidad de convergencia al estado estacionario). El segundo proceso, con un τ_2 mucho más alto podría asociarse a algún tipo de interferencia aditiva como la demostrada deriva térmica del sensor por aporte calorífico de la reacción redox. Sin embargo, el análisis por PCA de estos parámetros parece no contener información de relevancia sobre la naturaleza del analito, no mostrando mejoras relevantes sobre la identificación del vapor con un modelo de primer orden.

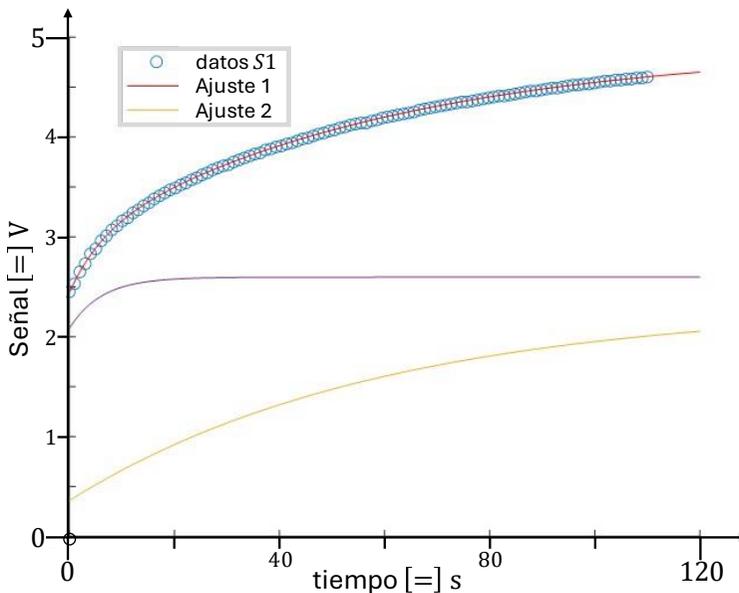


Figura 98. Extracción de parámetros con modelo RC de segundo orden para TATP y un sensor.

Además, se estudiaron modelos RC de orden superior a 2, con serios problemas de convergencia a los datos experimentales. Nuevamente, sin mejoras en el posterior proceso de identificación de los vapores.

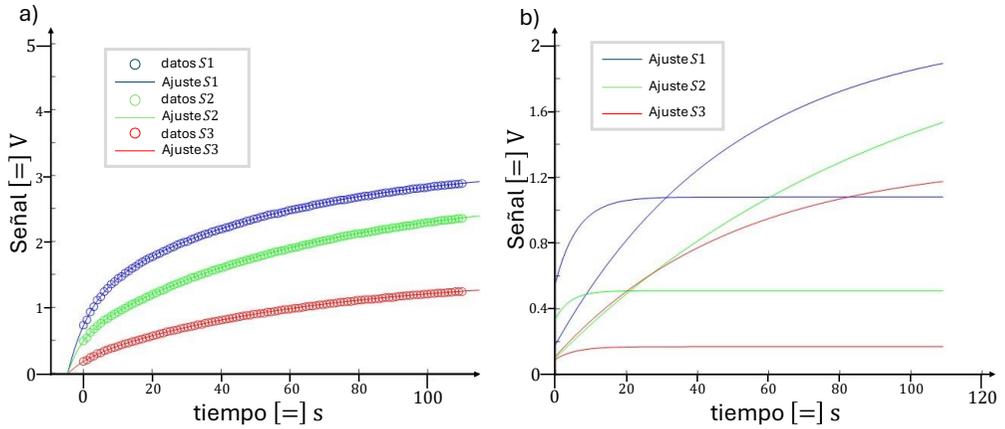


Figura 99. Ejemplo del ajuste del modelo RC de segundo orden a la señal del TATP (#23): a) ajuste de tres sensores y b) deconvolución de señales.

Tabla 49. Parámetros del modelo RC de segundo orden para un ensayo de a) TATP y b) Hexano.

a)						b)					
#23	a	a_1	b	b_1	t_0	#26	a	a_1	b	b_1	t_0
S1	2.31	2.60	0.02	0.16	-8.23	S1	2.78	2.94	0.43	0.04	-3.21
S2	1.70	2.42	0.25	0.02	-7.18	S2	4.39	2.80	0.01	0.11	-5.44
S3	1.46	1.06	0.02	0.22	-9.73	S3	4.11	1.81	0.03	0.12	-4.41

Tras este análisis, y el de otros modelos estudiados sin resultados positivos, se concluye que, en el proceso de identificación de un vapor, no es suficiente con una plausible disquisición fisicoquímica, incluso demostrada experimentalmente (e.g, deriva en la temperatura superficial del sensor), ni tampoco con un buen ajuste matemático a una función. La veracidad de un modelo debería requerir que los parámetros obtenidos puedan ser utilizados para la identificación de un analito. Sin embargo, no puede ser descartado definitivamente el modelo RC puesto que puede ser útil para otras aplicaciones diferentes a la búsqueda en la presente tesis.

Modelo difusivo

La aplicación del modelo difusivo (ecuación 138) a los registros experimentales, tras su correspondiente pretratamiento, ha proporcionado unos *parámetros* con información muy interesante. Además, se observa un buen ajuste de la función matemática a la mayor parte de la zona transitoria de la señal (véase Anexo III. Minería de datos en el Material Suplementario). Con fines ilustrativos, en la Figura 100 y la Tabla 50 se presenta un ejemplo de aplicación del modelo difusivo a una señal de TATP.

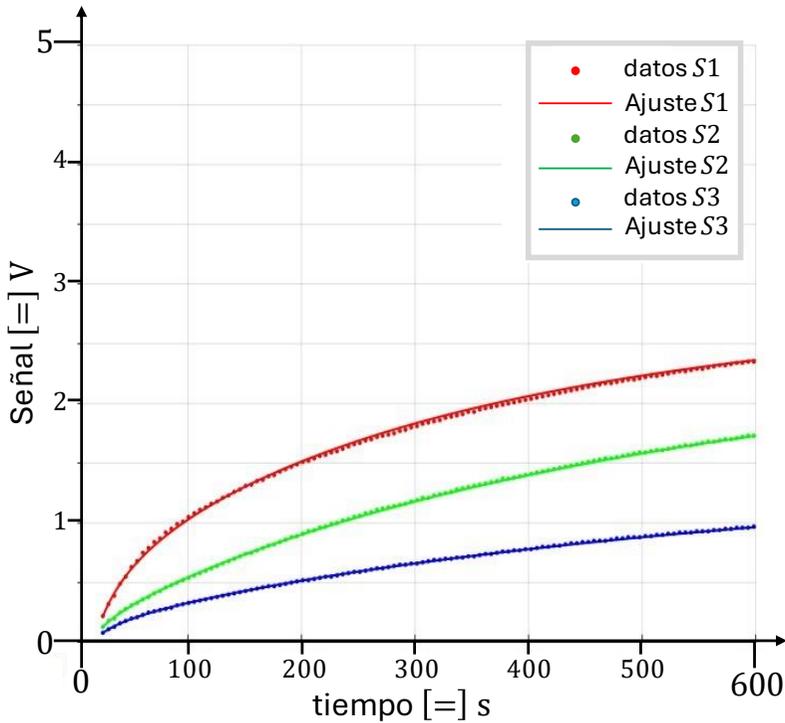


Figura 100. Ejemplo de ajuste del modelo difusivo a señal de TATP (#14).

Tabla 50. Parámetros obtenidos para el TATP (#14).

Ensayo	Sensor	$a = \frac{l}{2\sqrt{D}}$	θ	τ	H
#14	S1	1.83	-29	306	0.16
	S2	1.22	-31	464	0.12
	S3	1.22	-25	334	0.04

Utilizando dos de los *parámetros* más relevantes (i.e., τ y H) obtenidos de la señal del Belerofonte (i.e., tres sensores) se alimenta un PCA de 6 dimensiones. De esta forma se obtiene la matriz de transformación (ver vectores propios en Tabla 51) y representaciones 3D (ver Figura 101) con la proyección 2D óptima (ver Figura 102).

Tabla 51. Matriz de transformación con los vectores propios del PCA.

Parámetro	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
τ_{S_1}	0.472	-0.389	0.393	-0.082	-0.453	0.508
τ_{S_2}	0.470	-0.287	-0.269	0.558	-0.187	-0.525
τ_{S_3}	0.532	-0.223	-0.208	-0.407	0.675	0.032
H'_{S_1}	0.281	0.392	0.762	0.022	0.175	-0.392
H'_{S_2}	0.300	0.561	-0.182	0.503	0.171	0.527
H'_{S_3}	0.320	0.496	-0.337	-0.511	-0.493	-0.179
%	42.0	29.2	14.9	11.7	1.6	0.6

Considerando al TATP como vapor diana, se puede observar que en el PCA sus puntos experimentales se alinearon (véase Figura 101-b y Figura 102).

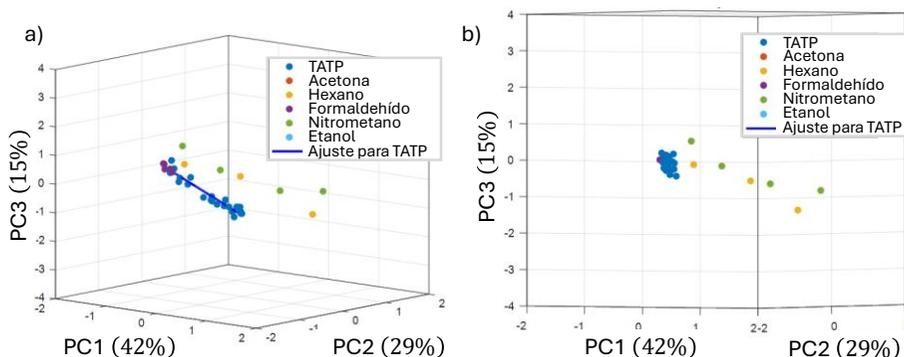


Figura 101. Análisis de PCA sobre los *parámetros* del modelo difusivo, a) vistas 3D, b) proyección perpendicular a la línea de ajuste de TATP.

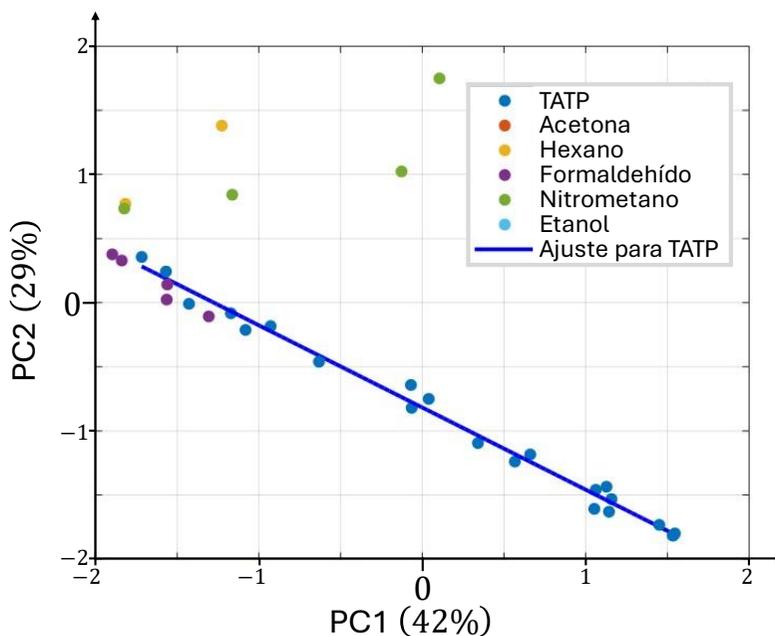


Figura 102. Proyección 2D del PCA con *parámetros* del modelo difusivo.

A pesar de la evidente robustez del PCA para clasificar señales, esta herramienta no permite alcanzar una identificación sin algún estimador lineal. En nuestro caso, se ha utilizado la distancia de Mahalanobis (MD), calculando su valor en 3 (MD^{3D}) y en 6 dimensiones (MD^{6D}) para cada uno de los puntos experimentales hasta la recta de ajuste del TATP. En la Tabla 52 se presentan MD^{3D} y MD^{6D} acompañadas de la concentración estimada del vapor.

Tabla 52. Distancias de Mahalanobis y concentración.

<i>Categoría</i>	<i>ID</i>	MD^{3D}	MD^{6D}	<i>Conc. [g/L]</i>
<i>TATP</i>	1	0.067	2.8	4.3E-04
	2	0.023	2.1	4.9E-04
	3	0.098	2.3	3.6E-04
	4	0.064	2.4	2.1E-04
	5	0.092	2.2	2.9E-04
	6	0.092	2.4	1.8E-04
	7	0.094	2.2	4.0E-04
	8	0.065	2.4	2.4E-04
	9	0.172	2.0	2.7E-04
	10	0.215	2.5	3.4E-04
	11	0.034	1.8	3.2E-04
	12	0.064	1.6	1.8E-04
	13	0.078	1.5	2.7E-04
	14	0.029	1.8	1.1E-04
	15	0.081	2.1	3.2E-04
	16	0.079	2.9	5.9E-04
	17	0.170	3.0	5.6E-04
	18	0.213	3.2	4.9E-04
	19	0.187	3.3	6.0E-04
	20	0.058	2.4	6.0E-04
	21	0.105	2.7	5.4E-04
	22	0.144	2.1	3.2E-04
<i>Acetona</i>	23	0.195	6.1	1.8E-01
	24	3.048	91.6	6.0E-01
<i>Hexano</i>	25	1.444	36.8	4.4E-01
	26	0.812	24.9	4.5E-01
	27	0.228	7.5	4.7E-01
	28	2.102	65.9	4.8E-01
	29	4.435	121.1	5.6E-01
<i>Formaldehido</i>	30	0.077	2.6	6.4E-03
	31	0.084	2.6	6.4E-03
	32	0.069	2.5	6.2E-03
	33	0.113	2.9	6.0E-03
	34	0.119	3.4	4.9E-03
	35	0.164	3.5	6.9E-02
<i>Nitrometano</i>	36	0.492	17.5	7.7E-02
	37	0.457	8.8	8.0E-02
	38	1.004	33.4	7.7E-02
	39	1.487	49.9	8.0E-02
	40	2.104	61.1	9.1E-02
<i>Etanol</i>	41	2.481	51.8	9.4E-02
	42	2.384	58.1	1.1E-01
	43	0.067	2.8	4.3E-04

El cálculo de la MD , independientemente de la dimensión del espacio en el que se considere, se realiza siguiendo tres pasos: calcular la distancia ortogonal de cada punto hasta la línea de ajuste, registrar la matriz de covarianza de las distancias ortogonales y, finalmente, utilizar esta matriz de covarianza para determinar la matriz de MD . Los datos de la Tabla 52, muestran una forma sencilla de identificar al TATP, principalmente, con la MD^{6D} .

Desgraciadamente, también puede observarse que el formaldehído se comporta como un interferente en el proceso de identificación del TATP, sobre todo cuando muestra bajos valores en la MD^{6D} , teniendo como consecuencia una alta probabilidad de causar un falso positivo. Sin embargo, el efecto de esta interferencia puede mitigarse mediante un análisis que implique la concentración de cada ensayo (véase Figura 103) y la $MD_{\text{formaldehído}}^{6D}$ (distancia de cada punto experimental hasta el centro de la distribución del formaldehído). Si se tienen en consideración estos dos aspectos, se observa que:

- 1- Una identificación positiva del TATP, puede ser verificada mediante la $MD_{\text{formaldehído}}^{6D}$, de forma que se podrían considerar confirmadas aquellas identificaciones positivas de TATP con $MD_{\text{formaldehído}}^{6D} > 1$.
- 2- Se observa una correlación entre la concentración del TATP con la posición que ocupa el punto experimental en el PCA. La mayor tasa de falsos positivos está relacionada con concentraciones elevadas de TATP y una posible solución al problema del formaldehído (i.e., $MD_{\text{formaldehído}}^{6D} < 1$) sería añadir un *split* en el caudal de entrada al Belerofonte.

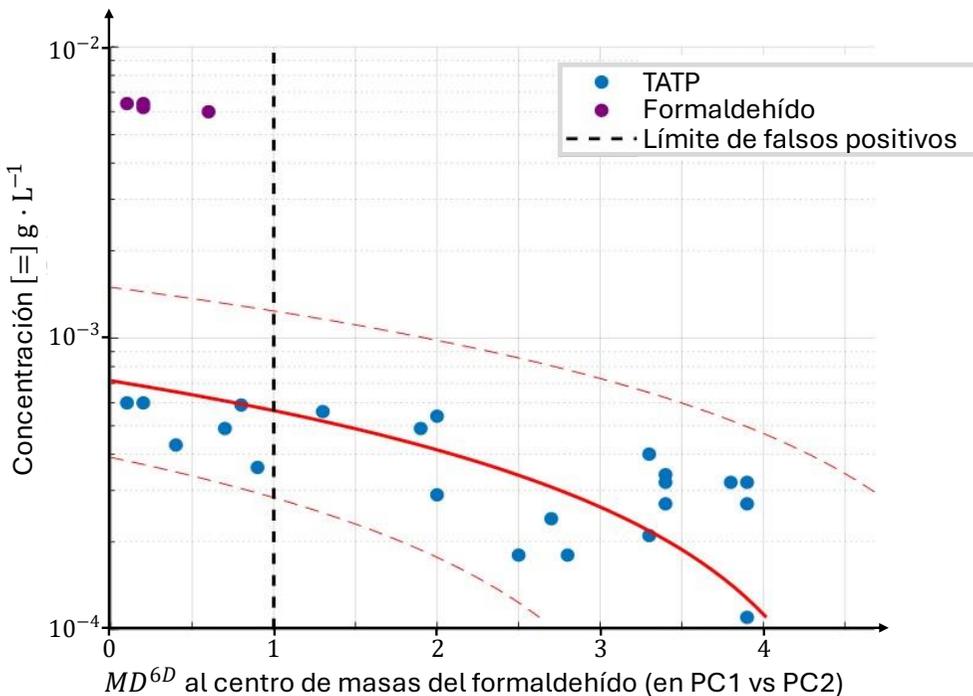


Figura 103. MD^{6D} del TATP en el PCA hasta el centro de la distribución del formaldehído.

Adicionalmente, la aplicación del modelo difusivo proporciona estimaciones para los coeficientes de difusión (D) para cada pareja de vapor/sensor (véase Tabla 53). Aunque estas estimaciones presentan incertidumbres muy elevadas debido, entre otras causas, a que la experimentación ha recorrido un amplio intervalo de concentraciones, puede compararse con valores de la bibliografía. Con serias diferencias experimentales (sensores de SnO_2 de capa fina, temperaturas de trabajo en torno a 200°C y analitos muy diferentes) encontrándose que los datos experimentales obtenidos son varios ordenes de magnitud superiores a los de la bibliografía: 10^{-13} y $10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para el O_2 y Li respectivamente [196,198].

Tabla 53. Estimaciones de los coeficientes de difusión para sensor/vapor.

<i>Compuesto</i>	S_n	$\bar{D} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
TATP	S_1	$6 \cdot 10^{-8}$
	S_2	$6 \cdot 10^{-8}$
	S_3	$4 \cdot 10^{-8}$
Acetona	S_1	$1 \cdot 10^{-7}$
	S_2	$1 \cdot 10^{-7}$
	S_3	$2 \cdot 10^{-7}$
Hexano	S_1	$5 \cdot 10^{-8}$
	S_2	$7 \cdot 10^{-8}$
	S_3	$1 \cdot 10^{-7}$
Formaldehido	S_1	$3 \cdot 10^{-8}$
	S_2	$3 \cdot 10^{-8}$
	S_3	$2 \cdot 10^{-8}$
Nitrometano	S_1	$6 \cdot 10^{-8}$
	S_2	$3 \cdot 10^{-8}$
	S_3	$4 \cdot 10^{-8}$
Etanol	S_1	$2 \cdot 10^{-7}$
	S_2	$1 \cdot 10^{-7}$
	S_3	$2 \cdot 10^{-7}$

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

En la presente tesis se han aplicado sensores semiconductores de gases, MOx de tipo TGS, a dos problemas actuales en el campo de la Defensa y la Seguridad: el análisis de la estabilidad en pólvoras nitrocelulósicas y la detección del explosivo casero TATP. A lo largo de la presente tesis, se han propuesto diferentes estrategias para abordar estos dos problemas. A continuación, se detallan las principales conclusiones de ambos estudios.

Estabilidad en pólvoras nitrocelulósicas

Los trabajos realizados en este tema se han enfocado a solucionar la desactualización tecnológica en los ensayos clásicos de las pruebas de vigilancia. Estas técnicas, algunas aplicadas durante más de un siglo sin modificaciones relevantes, adolecen de precisión y, en muchos casos, la información que proporcionan es escasa. Para ello, se ha desarrollado un equipo de laboratorio, y otro de campo, denominados Azotic y que se han inspirado en los estudios de Will.

La metodología de operación del Azotic se plantea sencilla y orientada a obtener información fenomenológica sobre el estado de descomposición autocatalítico de la NC. Por comparación con las pruebas clásicas, esta *enose* proporciona menor dependencia logística (i.e., sin papel indicador) y mayor robustez en la medida. La validación del Azotic, en condiciones de laboratorio, ha permitido confirmar la extracción de algunos parámetros relacionados con la emisión de $\text{NO}_{2(g)}$.

Posteriormente, se ha realizado un análisis sobre dos pólvoras nitrocelulósicas (SB y DB) con un alto porcentaje de nitración y a 5 niveles de envejecimiento. Los análisis han implicado tanto métodos clásicos (véase Tabla 28) como el uso del Azotic. Mientras que en las pruebas clásicas se observaron falsos positivos y severas dificultades para realizar una apropiada interpretación de los resultados; las pruebas realizadas con un sensor MOx no mostraron dificultades para estimar la emisión de $\text{NO}_{2(g)}$ y proporcionaron información adicional (i.e., no presente en las pruebas clásicas) como es la evolución de la descomposición de la NC con el envejecimiento. Además, se considera que la discusión de resultados es coherente con la cuantificación de estabilizantes mediante HPLC: todos los resultados experimentales parecen indicar un mejor comportamiento al envejecimiento por parte de la pólvora DB que contiene Akardita como estabilizante.

Así pues, se considera que la presente tesis, ha mostrado avances significativos en la actualización de las pruebas clásicas. Los principales avances en este campo son:

- 1- Se ha presentado una nueva tecnología para la realización de una prueba de vigilancia, sin papel indicador y utilizando un sensor MOx. El

procedimiento experimental de esta prueba es similar a la de un test clásico, pero con sensores en estado sólido.

- 2- Se ha desarrollado una metodología para el análisis de datos, inspirados en los estudios de Will que, no solo utiliza la curvatura de la emisión de NO_2 , sino que también realiza deconvolución de señales y propone nuevos parámetros.

De esta forma, se ofrece un nuevo método que, trabajando a 134.5°C , podría sustituir al papel indicador, modernizando y simplificando una prueba clásica. El uso de MOx, en vez de papeles indicadores, permitiría contribuir de manera relevante al estudio de la estabilidad de pólvoras nitrocelulósicas cuantificando la emisión de $\text{NO}_{2(\text{g})}$ a varios niveles de envejecimiento de la pólvora. Esta actualización tecnológica permite mantener la simplicidad en la realización del ensayo, obteniendo una respuesta fenomenológica a la vez que aporta información sobre un posible estado autocatalítico de la pólvora analizada.

Identificación del TATP por sus vapores

Para la identificación de explosivos a través de sus vapores se ha desarrollado una plataforma sensorica denominada Belerofonte que, combinada con una nueva metodología para el análisis de los datos de los MOx, ha permitido alcanzar una identificación del TATP a través de sus vapores. Gran parte del trabajo presentado se ha centrado en la realización de un correcto análisis matemático sobre la región transitoria de la señal del MOx. El necesario preprocesado de la señal (sin normalización) ha simplificado la obtención de los parámetros a través de un novedoso *modelo difusivo*.

Se ha presentado, con suficiente detalle para ser reproducido y aplicado a otros analitos, el desarrollo del modelo difusivo sobre la región transitoria de la respuesta de los sensores MOx. La deducción del modelo no ha sido por similitud matemática (e.g., logarítmica) sino que, dentro de un marco teórico ampliamente aceptado, se ha analizado el comportamiento difusivo del analito dentro de los sensores MOx y teniendo en consideración la electrónica de la *enose* Belerofonte. Las simulaciones del modelo difusivo nos han presentado una forma de respuesta similar a la esperado, además de explicar el famoso *overshooting* relacionándolo con el coeficiente de difusión del analito en el sensor.

Aplicando el modelo matemático deducido a las señales experimentales, ha sido posible extraer dos *parámetros*: H y τ , sobre los vapores del TATP y, también, de 6 disolventes orgánicos, todos ellos con mayor presión de vapor que el analito. Estos parámetros han servido para alimentar un Análisis de Componentes Principales que, en combinación con el cálculo de la Distancia de Mahalanobis, ha facilitado una identificación exitosa que podría realizarse en tiempo real (i.e., $t < 10$ s).

Adicionalmente, se ha observado cierta linealización de los resultados del PCA con la concentración del vapor de TATP, a pesar de la evidente naturaleza no-lineal de la respuesta de los MOx. Este aspecto se considera de extrema importancia por su posible relación con la transformación de la señal bruta realizada por un modelo basado en funciones de transferencia. Sin que pueda afirmarse de manera estricta que el proceso realizado implica una linealización matemática de la respuesta con la concentración, es ampliamente aceptado que las funciones de transferencia tienen capacidad para normalizar señales y, en determinados casos (e.g., respuestas estables del sensor y constantes de tiempo poco influidas por la concentración del vapor) a efectos prácticos puede observarse que la respuesta se correlaciona (que no relaciona) de forma lineal con la concentración. Desafortunadamente, la simplicidad del *array* de sensores empleado en el Belerofonte parece estar relacionada con la elevada tasa de falsos positivos frente al formaldehído. A pesar de todo ello, se considera que el modelo de respuesta difusivo puede considerarse un paso relevante en la interpretación de las señales de MOx, enfocadas a obtener identificaciones de vapores, facilitando la futura implementación de los MOx en dispositivos de *screening* dentro del sector de la Defensa y Seguridad.

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

CAPÍTULO 7. TRABAJOS FUTUROS

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

Como se ha demostrado, la aplicación de narices electrónicas ofrece aplicaciones de elevada relevancia en el campo de la Defensa y Seguridad, aunque se considera que también pueden existir nichos de mercado relevantes en entornos civiles. En este capítulo, se analizarán algunas de las posibles aplicaciones de las *enoses* que podrían suponer una ventaja competitiva, así como las futuras mejoras previstas sobre los sistemas presentados en la tesis.

Desarrollo de *enoses*

En el campo de las pruebas de estabilidad con pólvoras nitrocelulósicas, aunque la tecnología del Azotic haya demostrado capacidad para identificar la descomposición autocatalítica en algunas pólvoras, se considera que una posible implantación requeriría de intensos trabajos experimentales previos, principalmente para identificar si existe algún límite de aplicación de la tecnología basada en MOx. Estos estudios deberían incluir el análisis de más composiciones de pólvoras en el laboratorio para, de forma progresiva, sustituir a todos los papeles indicadores en cada una de las pruebas de vigilancia implantadas que, por otra parte, en nuestro país solo implican a 3 papeles indicadores, aunque sí a diferentes temperaturas dependiendo del grupo.

Además de los estudios en laboratorio, se ha empezado a considerar una posible aplicación de la versión del Azotic para uso en campo, sobre motores cohete de gran tamaño y base nitrocelulósica. Esta aplicación permitiría extender el campo de uso del Azotic a la determinación de la estabilidad de cohetes almacenados en silos y polvorines, sobre todo para climas cálidos y tropicales, donde se reduce drásticamente la vida estimada por el fabricante.

En el campo de la identificación de los HME se están estudiando dos vías principales para la implantación de las *enoses*:

- 1- Con la configuración actual, el Belerofonte puede resultar un complemento apropiado a las Fuerzas y Cuerpos de Seguridad del Estado para la identificación rápida del TATP sin necesidad de recurrir a las unidades cinológicas. Sería importante, de igual forma, implantar las *enoses* en plataformas con movilidad (e.g., helicópteros) pero este trabajo implicaría estudios detallados sobre los flujos de aire que se provocarían alrededor de la muestra. Las plataformas terrestres pueden ser una buena alternativa o, incluso, utilizar la propia movilidad de los canes.
- 2- La validación del modelo difusivo con más analitos diana (i.e., explosivos), interferentes y sobre todo aditivos de olor en explosivos comerciales facilitaría el desarrollo de arcos de seguridad para los medios de transporte (e.g., metro y aeropuertos). El Belerofonte, en su versión actual, podría plantearse como técnica de *screening* pero es previsible que el modelo difusivo sea incapaz de enfrentarse a la presencia combinada de sustancias (i.e., ofuscadores del olor). Sin embargo, una

plataforma fija puede permitirse disponer de filtros químicos en el flujo de entrada (e.g., alúmina) y un mayor *array* de sensores.

Fuera del sector de la Defensa y Seguridad, se considera que, en nuestro país, el sector agroalimentario ofrece una oportunidad para las *enoses*, sobre todo en el control de calidad de alimentos y en la monitorización medioambiental de atmósferas pestilentes, con especial importancia en puertos y entornos habitados de las empresas cárnicas (e.g., grasas). Además, en el sector de la sanidad, las narices electrónicas cada vez tienen mayor aceptación, recientemente han sido utilizadas en la crisis del COVID-19, como sistemas de diagnóstico rápido y no invasivo. Históricamente, tanto la medicina tradicional china, como la medicina occidental, han utilizado los olores para identificar enfermedades, por ejemplo, detectando la presencia de acetona o etileno en el aliento del paciente para diagnosticar diabetes o procesos infecciosos, respectivamente. Otras enfermedades relacionadas con la halitosis son el estrés o desórdenes estomacales donde un olor dulzón de la piel se suele relacionar con la enfermedad de Hansen (Lepra). Un intenso olor a pescado se relaciona también con infecciones vaginales y suele utilizarse como método rápido de diagnóstico.

Mejora en el análisis de la señal de MOx

El análisis de la señal de los MOx merece un capítulo propio, puesto que facilita enormemente la identificación de sustancias y los trabajos de mejora se están enfocando en dos frentes principales: la obtención de parámetros más representativos del vapor y la implementación de sistemas PARC no lineales y con capacidad para el aprendizaje desasistido. En este sentido, controlar los sistemas de generación de vapores suponen un gran apoyo.

En este sentido, y con intención de mejorar las funciones de entrada a los sensores MOx, el INTA a través de su proyecto *enasus* (S.IGD21001) se está dotando de mejores capacidades de laboratorio para avanzar en el estudio del modelo difusivo, en particular se ha adquirido recientemente un equipo de desorción térmica que permite realizar funciones de entrada a los MOx tales como la delta de Dirac. Este año se prevé contar con un cromatógrafo de gases acoplado al equipo de desorción térmica para dejar de estimar las concentraciones de gases. De esta forma, se espera facilitar la adquisición de parámetros con menor incertidumbre asociada.

En el desarrollo de nuevas electrónicas, destaca la ventaja sustancial que supondría dejar de usar medidas indirectas (i.e., V_{R_L}) utilizando la transimpedancia que proporcionaría una medida directa de la corriente que pasa por el sensor. En todo caso, la corriente del sensor seguiría siendo un parámetro estático y, es conocido, que la señal de un MOx es mucho más compleja. Por esa razón, se está intentando obtener parámetros dinámicos,

por ejemplo, utilizando la parte imaginaria de la resistividad. Esta nueva información proporcionaría parámetros adicionales con información relevante sobre la naturaleza del analito, mejorando la respuesta de los PARC con una configuración de la *enose* similar.

Como solución a algunas limitaciones, en varias ocasiones a lo largo de la presente tesis, se ha propuesto aumentar el tamaño del *array*. Aunque esta solución pueda resultar relativamente sencilla para instalaciones fijas y, además, tenga justificación desde un punto de vista biomimético, es un camino que nos lleva irrevocablemente a un elevado número de *parámetros*, entrando en el conocido problema del *Big Data*. Si esto sucediera, una forma de abordarlo sería mediante redes neuronales y herramientas de *machine learning*, aspecto que se ha estudiado durante el periodo de la presente tesis. Una de las grandes ventajas de estas herramientas reside en su aplicación directa sobre las series temporales, sin necesidad de presuponer un modelo de respuesta. Su aplicación, suele proporcionar como respuesta la conocida como *matriz de confusión* y, en la Figura 104 se presenta un ejemplo de ello, donde la identificación del TATP se ha realizado mediante una red neuronal denominada *long short-term memory*, LSTM [199], configurada con 8 neuronas en la capa de entrada, 8 en la capa de salida y 100 más en las capas ocultas. El entrenamiento se realizó con la mitad de los ensayos experimentales y, sin presuponer un modelo de respuesta, se alcanzó una identificación del TATP (clase 1 en Figura 104) con una precisión superior al 75%, sensibilidad superior al 80% y exactitud cercana al 90%.

Output Class	0	8 10.7%	2 2.7%	1 1.3%	1 1.3%	0 0.0%	0 0.0%	2 2.7%	1 1.3%	53.3% 46.7%
	1	4 5.3%	17 22.7%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 1.3%	77.3% 22.7%
	2	0 0.0%	0 0.0%	7 9.3%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
	3	3 4.0%	0 0.0%	0 0.0%	5 6.7%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	62.5% 37.5%
	4	0 0.0%	0 0.0%	1 1.3%	0 0.0%	8 10.7%	3 4.0%	0 0.0%	0 0.0%	66.7% 33.3%
	5	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	NaN% NaN%
	6	1 1.3%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	4 5.3%	0 0.0%	80.0% 20.0%
	7	0 0.0%	2 2.7%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	4 5.3%	66.7% 33.3%
			50.0% 50.0%	81.0% 19.0%	77.8% 22.2%	83.3% 16.7%	100% 0.0%	0.0% 100%	66.7% 33.3%	66.7% 33.3%
		0	1	2	3	4	5	6	7	
		Target Class								

Figura 104. Matriz de confusión y estadísticas para el TATP (#1)

Esta página se encuentra intencionadamente en blanco.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. Cranford, et al. *Energetic Materials; What are they?* (2008). <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:113509002>.
- [2] D. Trache et al., *Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: a state-of-the-art review*, *J Mater Sci* 53 (2018), pp. 100–123. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1474-y>.
- [3] J.C. Oxley, *The Thermal Stability of Explosives*, (2003), pp. 349–369. [https://doi.org/10.1016/S1573-4374\(03\)80012-2](https://doi.org/10.1016/S1573-4374(03)80012-2).
- [4] J. Sánchez, *Abastecimiento y desabastecimiento de pólvora en España en el S. XVI*, *Studia Historica: Historia Moderna* 3 (2009). pp. 185-196, ISBN 8450527082.
- [5] W. de Milemete, *De nobilitatibus, sapientiis, et prudentiis regum*, (1326), <https://archive.org/details/cu31924032172029>.
- [6] E. Tunis, *Weapons: A Pictorial History*, Johns Hopkins University Press, Baltimore, (1999), ISBN 978-0801862298.
- [7] L. Medard, *L'œuvre scientifique de Paul Vieille (1854-1934)*, *Rev Hist Sci Paris* 47 (1994) pp. 381–404. <https://doi.org/10.3406/rhs.1994.1211>.
- [8] W.P.C. de Klerk, *Assessment of Stability of Propellants and Safe Lifetimes*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 40 (2015), pp. 388–393. <https://doi.org/10.1002/prop.201500040>.
- [9] E. Morris, et al., *Structure and properties of nitrocellulose: approaching 200 years of research*, *RSC Adv* 13 (2023), pp. 32321–32333. <https://doi.org/10.1039/D3RA05457H>.
- [10] E. Katz, *Electrochemical contributions: Christian Friedrich Schönbein (1799–1868)*, *Electrochemical Science Advances* 2 (2022). <https://doi.org/10.1002/elsa.202160007>.

-
- [11] M.Á. Fernández et al., *Analytical techniques in the study of highly-nitrated nitrocellulose*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 30 (2011), pp. 1740–1755. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.014>.
- [12] M. Moniruzzaman, et al., *Stability and hazard properties of improvised nitrocellulose*, *Journal of Energetic Materials* (2023), pp. 1–12. <https://doi.org/10.1080/07370652.2023.2175393>.
- [13] Encyclopaedia Britannica, *Alfred Nobel biography*, (2023), <https://www.britannica.com/biography/Alfred-Nobel>.
- [14] J. Liu, *Nitrate Esters Chemistry and Technology*, Springer Singapore, (2019). <https://doi.org/10.1007/978-981-13-6647-5>.
- [15] B.F. de S. Defanti et al., *Effect of ageing on the combustion of single base propellants*, *Combust Flame* 221 (2020), pp. 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.07.029>.
- [16] M.Á. López, *La explosión de la base de defensas submarinas. Cádiz, 1947*, in: *Temas Generales*, Servicio de Publicaciones de la Armada Española (2010), pp. 418–424, ISSN 0034-9569.
- [17] M.Á. López, *La hipótesis NC. Notas para explicar la explosión de Cádiz de 1947*, *Trocadero*, 23 (2011), pp. 193–211, ISSN: 0214-4212. <http://hdl.handle.net/10498/15428>.
- [18] *Diario de Cádiz. Cádiz sufre la mayor catástrofe de los últimos tiempos de su historia*, (19 de Agosto de 1947).
- [19] W.S. Setiani et al., *The Granulation Methods of Double Base Propellant for Small Caliber Ammunition: A Review*, *International Journal of Social Science Research and Review* 6 (2023), pp. 247–251. <https://doi.org/10.47814/ijssrr.v6i1.758>.
- [20] A.M.A. Elghafour et al., *Novel approach to quantify the chemical stability and shelf life of modified double-base propellants*, *Defence Technology* 14 (2018), pp. 720–724. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.07.003>.
- [21] S.P. Crusells, *Estudio de propulsores sólidos para cohetes*, Imprenta de la Academia de Artillería, Segovia, 1970.
- [22] M.A. Bohn, *Principles of ageing of double base propellants and its assessment by several methods following propellant properties*, in: *Energetic Materials - Synthesis, Processing, Performance*, Fraunhofer-Institut fuer Chemische Technologie (ICT), Karlsruhe, 2018: pp. 96.1-96.49. <https://doi.org/10.24406/publica-fhg-400722>.
- [23] R. López, *Fatiga de propulsantes sólidos de material compuesto*, Universidad Rey Juan Carlos, 2018. <http://hdl.handle.net/10115/15599>.
-

-
- [24] David G. Davies et al., *Double Base Propellant Compositions*, US4521261 patent, United States (1985), <https://patents.google.com/patent/US4521261A/en>
- [25] L.M. Druet et al., *A review of stability test methods for gun and mortar propellants. II: Stability testing and surveillance*, *Journal of Energetic Materials* 6 (1988) pp. 215–254, <https://doi.org/10.1080/07370658808017235>.
- [26] M. Mlszczak, *Testing the Chemical Stability of Smokeless Propellants*, (2007), <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:115131373>.
- [27] AOP 48: Explosives, Nitrocellulose Based Propellants, Stability Test Procedures and Requirements using Stabilizer Depletion, 2008. <https://www.msiac.nato.int/AOP-48.pdf>.
- [28] V. Kučera et al., *Investigation of the Decomposition Processes in Single-Base Propellants under vacuum using a minicomputer-controlled automated apparatus*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 10 (1985) pp. 65–68. <https://doi.org/10.1002/prop.19850100303>.
- [29] A. Philip, *Stability tests for nitrocellulose and nitrocellulose powders*, Fort Monroe, Va., Artillery school press, (1903), <https://archive.org/details/stabilitytestsfo00syal>.
- [30] UN/SCETDG/52/INF.6. Sub-Committee of experts on the transport of dangerous goods, *Stability tests for nitrocellulose*, Geneva, 2017, www.unece.org/UN-SCETDG-56.docx.
- [31] V. W. Will, *Untersuchungen über die Stabilität von Nitrocellulose*, *Zeitschrift Für Angewandte Chemie* 30 (1901) pp.743–753.
- [32] MIL-DTL-244C: *Detail Specification of Nitrocellulose*, 2014. http://everyspec.com/.../MIL-DTL-244C_AMENDMENT-1.pdf.
- [33] W. Tomaszewski et al., *Influence of processing solvents on decomposition of nitrocellulose in smokeless powders studied by heat flow calorimetry*, *Polym Degrad Stab* 111 (2015), pp. 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.11.010>.
- [34] STANAG 4178: *Test Procedures for Assessing the Quality of Deliveries of Nitrocellulose from one NATO Nation to Another*, NATO.
- [35] G.Y. Stine, *An investigation into propellant stability*, *Anal Chem* 63 (1991), pp. 475A-478A. <https://doi.org/10.1021/ac00008a742>.
- [36] R. Steinberger et al., *Manufacture of Cast Double-Base Propellant*, *Propellants Manufactures, Hazards, and Testing*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1969: pp. 1–28. <https://doi.org/10.1021/ba-1969-0088.ch001>.
-

-
- [37] O. Guttmann, *The chemical stability of nitrocompound explosives*, Journal of the Society of Chemical Industry 16 (1897), pp. 283–293. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000160401>.
- [38] H. Singh et al., *A New Stability Concept for Propellants*, Def Sci J 35 (1985) pp. 417–423. <https://doi.org/10.14429/dsj.35.6036>.
- [39] R. Robertson et al., *The evolution of nitrogen peroxide in the decomposition of guncotton*, J. Chem. Soc., Trans. 91 (1907), pp. 764–786. <https://doi.org/10.1039/CT9079100764>.
- [40] C. Boyars et al., *Test for Establishing Residual Safe Life of Stabilized Solid Propellants*, Anal Chem 27 (1955), pp. 957–961. <https://doi.org/10.1021/ac60102a025>.
- [41] K. Katoh et al., *Comparison between Abel test stability and thermal decomposition behavior of nitrocellulose*, J Therm Anal Calorim 147 (2022), pp. 7563–7571. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-11043-3>.
- [42] D.R. Wiggam et al., *Stability test of nitroglycerin-nitrocellulose smokeless powder*, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition 4 (1932) 73–76. <https://doi.org/10.1021/ac50077a033>.
- [43] J. F. Higgins, *Energy of activation of the decomposition of cellulose nitrate by an effusion process*, (1962), <https://archive.org/details/energyofactivati00higg>.
- [44] G. Gelernter et al., *The Slow Thermal Decomposition of Cellulose Nitrate*, J Phys Chem 60 (1956), pp. 1260–1264. <https://doi.org/10.1021/j150543a027>.
- [45] Q. Tang et al., *Experimental and theoretical studies on stability of new stabilizers for N-methyl-P-nitroaniline derivative in CMDB propellants*, J Hazard Mater 327 (2017), pp. 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.049>.
- [46] Área de Materiales Energéticos, *Informe AMAE202400230001EN51303-Análisis de estabilizantes por HPLC*, La Marañosa, 2024.
- [47] H.L.J. Keizers et al., *Evaluation of Rocket Motor Safelife Based on Condition Monitoring and Ageing Modelling*, RTO-MP091 AVT Specialists' Meeting on "Advances in Rocket Performance Life and Disposal," RTO NATO, Aalborg, 2002: pp. 25.1-25.14, <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:203649097>.
- [48] S.C.A. Torry, *Humid Ageing of Polybutadiene Based Propellants*, in: 31st International Annual Conference of ICT, Fraunhofer Institute Chemiste Technologie, Karlsruhe, 2000: pp. 25.1-25.11.

-
- [49] M. Muhammad et al., *Technique to Assess Aging of Propellant Grain*, Chinese Journal of Aeronautics 19 (2006) 59–64. [https://doi.org/10.1016/S1000-9361\(11\)60268-9](https://doi.org/10.1016/S1000-9361(11)60268-9).
- [50] Laboratorio Químico Central de Armamento, *Catálogo de filiaciones de pólvoras*, Ministerio de Defensa. Dirección General de Armamento y Material (2000).
- [51] NME-2308: *Nitrocelulosas y propulsantes sólidos de base nitrocelulósica. Equipo necesario para pruebas de estabilidad a temperaturas superiores a 100°C*, España, (2015).
- [52] NME-2425: *Propulsantes sólidos de base nitrocelulosa. Determinación de estabilizantes y otros componentes de los propulsantes sólidos por cromatografía de líquidos*, España, (2016).
- [53] NME-2178: *Estabilidad química de nitrocelulosa y propulsantes sólidos de base nitrocelulósica. Prueba con papel indicador de yoduro potásico almidonado a la temperatura de 71°C u 80°C*, España, (2014).
- [54] NME-2360: *Propulsantes sólidos de base nitrocelulósica. Métodos de ensayo y criterios de calificación para la recepción o control del almacenamiento mediante envejecimiento acelerado a una o varias temperaturas. Método del estabilizante residual*, España, (2016).
- [55] J. Reilly, *Explosives, matches and fireworks*, Gurney and Jackson, (1938), ASIN: B0006AOIXO.
- [56] R. Robertson et al., *Significance of the Abel heat test of guncotton and nitroglycerin*, Journal of the Society of Chemical Industry 29 (1910), pp. 130–138. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000290303>.
- [57] UNE 31010: *Ensayo de estabilidad de las nitrocelulosas o de las pólvoras coloidales, a temperatura alta, por observación de vapores rojos*, 1954.
- [58] S. Pesek et al., *On the origin of the blue color in the iodine/iodide/starch supramolecular complex*, Molecules 27 (2022) pp. 8974. <https://doi.org/10.3390/molecules27248974>.
- [59] MIL-STD-286C: *Propellants, solid: sampling, examination and testing*, United States of America (2010).
- [60] STANAG-4556: *Explosives: vacuum stability test*, OTAN (1999).
- [61] A.F. Dawoud et al., *Rapid and precise determination of nitroglycerin by the Schultze-Tiemann method*, Analyst 101 (1976), pp. 549. <https://doi.org/10.1039/an9760100549>.
- [62] MIL-DTL-244B: *Detail specification of nitrocellulose*, United States of America (1996).
-

-
- [63] Hermann Kast et al., *Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe: unter besonderer Berücksichtigung der zu ihrer Herstellung notwendigen Ausgangsstoff*, Braunschweig, Vieweg & Sohn (1931).
- [64] T. Urbanski, *Chemistry and Technology of Explosives (vol II)*, Pergamon Press, Warszawa (1965), <http://archive.org/.../Urbanski.pdf>.
- [65] L.E. DeGreeff et al., *Variation in the headspace of bulk hexamethylene triperoxide diamine (HMTD) with time, environment, and formulation*, *Forensic Chemistry* 4 (2017), pp. 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2017.03.001>.
- [66] Reglamento (UE) 219/1148: *Comercialización y la utilización de precursores de explosivos*, (2019), <https://www.boe.es/.../Reglamento219.pdf>.
- [67] G. Collett et al., *The use of a predictive threat analysis to propose revisions to existing risk assessments for precursor chemicals used in the manufacture of home-made explosives (HME)*, *Heliyon* 7 (2021) pp. e08343. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08343>.
- [68] M.J. Lefferts et al., *ANFO vapour detection with conducting polymer percolation network sensors and GC/MS*, *Analyst* 146 (2021), pp. 2186–2193. <https://doi.org/10.1039/D0AN02403A>.
- [69] C. Sierra et al., *Detection of antipersonnel landmines containing ANFO-based explosive: A review*, *Revista Colombiana de Química* 49 (2020) pp. 47–57. <https://doi.org/10.15446/rcq.v49n3.85301>.
- [70] S.M. Silva, et al., *Design and fabrication of a sensor for explosives as a first step to an IED detection device*, 9th IberoAmerican Congress on Sensors, IEEE, (2014), pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/IBERSENSOR.2014.6995515>.
- [71] X. Fang et al., *Detection of explosive vapour using surface-enhanced Raman spectroscopy*, *Applied Physics B* 97 (2009), pp. 723–726. <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3644-3>.
- [72] L. Widmer et al., *Development of an LC/MS method for the trace analysis of triacetone triperoxide (TATP)*, *Analyst* 127 (2002), pp. 1627–1632. <https://doi.org/10.1039/B208350G>.
- [73] M. Fabin et al., *Improving ANFO: Effect of Additives and Ammonium Nitrate Morphology on Detonation Parameters*, *Materials* 14 (2021), pp. 5745. <https://doi.org/10.3390/ma14195745>.
- [74] J.M. Dewey, *The TNT and ANFO equivalences of the Beirut explosion*, *Shock Waves* 31 (2021), pp. 95–99. <https://doi.org/10.1007/s00193-021-00992-1>.
-

-
- [75] K. Pawlus et al., *Synthesis of explosive peroxides using unrecognised explosive precursors - percarbonates and perborates*, *FirePhysChem* 2 (2022) 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.fpc.2022.06.005>.
- [76] El País, *50 años de ETA en la historia de España*, (2021), <https://elpais.com/especiales/eta/>.
- [77] Adee Schoon et al., *Training and testing explosive detection dogs in detecting triacetone triperoxide*, (2006), <https://www.ojp.gov/.../TATP.pdf>.
- [78] R. Carranco, *El grupo terrorista preparaba un gran atentado con explosivos en Barcelona*, El País (2017), <http://elpais.com/.../artículo.html>.
- [79] M.L. Jones et al., *Impact sensitivity of nitroglycerin*, *Journal of Energetic Materials* 15 (1997), pp. 193–204. <https://doi.org/10.1080/07370659708216083>.
- [80] I. Cotte-Rodríguez, et al., *Rapid trace detection of triacetone triperoxide (TATP) by complexation reactions during desorption electrospray ionization*, *Chemical Communications* (2006), pp. 953. <https://doi.org/10.1039/b515122h>.
- [81] S. Parajuli et al., *Sensitive Determination of Triacetone Triperoxide Explosives Using Electrogenerated Chemiluminescence*, *Anal Chem* 85 (2013) 8008–8015. <https://doi.org/10.1021/ac401962b>.
- [82] UN: *Securing our common future: an agenda for disarmament*, New York (2018), ISBN: 978-92-1-142329-7, <http://disarmament.unoda.org/.../report.pdf>.
- [83] T. Jenkins, *Chemical signatures of TNT-filled land mines*, *Talanta* 54 (2001), pp. 501–513. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00547-6](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00547-6).
- [84] M.J. Aernecke et al., *Vapor Pressure of Hexamethylene Triperoxide Diamine (HMTD) Estimated Using Secondary Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, *J Phys Chem A* 119 (2015), pp. 11514–11522. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b08929>.
- [85] Q. Sun et al., *Detection of Triacetone Triperoxide (TATP) Precursors with an Array of Sensors Based on MoS₂/RGO Composites*, *Sensors* 19 (2019), pp. 1281. <https://doi.org/10.3390/s19061281>.
- [86] GIHD, *Mine detection dogs: training, operations and odour detection*, International Centre for Humanitarian Demining, (2003), <http://www.gichd.org/.../book.pdf>.
- [87] J.W. Gardner et al., *A brief history of electronic noses*, *Sens Actuators B Chem* 18 (1994), pp. 210–211. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87085-3](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87085-3).
-

-
- [88] J.J. Hopfield, *Odor space and olfactory processing: Collective algorithms and neural implementation*, Proceedings of the National Academy of Sciences 96 (1999), pp. 12506–12511. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.22.12506>.
- [89] J.W. Gardner et al., *Application of artificial neural networks to an electronic olfactory system*, Meas Sci Technol 1 (1990), pp. 446–451. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/1/5/012>.
- [90] E.L. Hines et al., *Electronic noses: a review of signal processing techniques*, IEE Proceedings - Circuits, Devices and Systems 146 (1999) 297. <https://doi.org/10.1049/ip-cds:19990670>.
- [91] M. Meredith, *Neural circuit computation: Complex patterns in the olfactory bulb*, Brain Res Bull 29 (1992), pp. 111–117. [https://doi.org/10.1016/0361-9230\(92\)90014-O](https://doi.org/10.1016/0361-9230(92)90014-O).
- [92] J.W. Gardner et al., *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1992. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-7985-8>.
- [93] D. Martinez, *Fast Measurements with MOX Sensors: A Least-Squares Approach to Blind Deconvolution*, Sensors 19 (2019), pp. 4029. <https://doi.org/10.3390/s19184029>.
- [94] J.S. Reif, *Animal Sentinels for Environmental and Public Health*, Public Health Reports 126 (2011), pp. 50–57. <https://doi.org/10.1177/00333549111260S108>.
- [95] J.C. Oxley et al., *Detection of Explosives by Dogs*, in: *Aspects of Explosives Detection*, Elsevier, (2009), pp. 27–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374533-0.00003-9>.
- [96] T.D. Wyatt, *Pheromones and Animal Behavior*, Cambridge University Press (2014), <https://doi.org/10.1017/CBO9781139030748>.
- [97] M. Williams, et al., *Canine detection odor signatures for explosives*, T. DePersia, J.J. Pennella, (1998), pp. 291–301. <https://doi.org/10.1117/12.334998>.
- [98] B.L. Milman, *Identification of chemical compounds*, TrAC Trends in Analytical Chemistry 24 (2005), pp. 493–508. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.03.013>.
- [99] ATP 3-11.37: *Multi-Service Tactics, Techniques, and Procedures for Chemical, Biological, Radiological, and Nuclear Reconnaissance and Surveillance*, U.S. Army (2013), ISBN: 978-1484055168.
- [100] R.W. Moncrieff, *An instrument for measuring and classifying odors*, J Appl Physiology, 16 (1961), pp. 742–749. <https://doi.org/10.1152/jappl.1961.16.4.742>.
-

-
- [101] W.F. Wilkens et al., *An electronic analog for the olfactory processes*, Annals of the New York Academy of Sciences 116 (1964), pp. 608–612. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1964.tb45092.x>.
- [102] 8th Congress of the European Chemoreception Research Organization, *Chem Senses* 14 (1989), pp. 175–229. <https://doi.org/10.1093/chemse/14.1.175>.
- [103] D. Schild, *Chemosensory Information Processing*, Springer Berlin, (1990). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-75127-1>.
- [104] R. López et al., *Narices electrónicas para la detección de explosivos caseros*, V Congreso Nacional de I+D En Defensa y Seguridad, Toledo, (2017), pp. 1615–1623, <https://publicaciones.defensa.gob.es/.../Deseid2017.pdf>
- [105] K. Persaud et al., *Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose*, Nature 299 (1982) pp. 352–355. <https://doi.org/10.1038/299352a0>.
- [106] G. Imamura et al., *Free-hand gas identification based on transfer function ratios without gas flow control*, Sci Rep 9 (2019), pp. 9768. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46164-1>.
- [107] P.T. Moseley, *Materials selection for semiconductor gas sensors*, Sens Actuators B Chem 6 (1992), pp. 149–156. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(92\)80047-2](https://doi.org/10.1016/0925-4005(92)80047-2).
- [108] V. Lantto et al., *Electrical studies on the reactions of CO with different oxygen species on SnO₂ surfaces*, Surf Sci 192 (1987), pp. 243–264. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)81174-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)81174-3).
- [109] N. Yamazoe et al., *Effects of additives on semiconductor gas sensors*, Sensors and Actuators 4 (1983), pp. 283–289. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(83\)85034-3](https://doi.org/10.1016/0250-6874(83)85034-3).
- [110] H. Xu et al., *Effect of rare earth doping on electronic and gas-sensing properties of SnO₂ nanostructures*, J Alloys Compd 909 (2022), pp. 164687. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164687>.
- [111] Nobel Prize, *The Nobel Prize in Physics 1956*, (2022), <https://www.nobelprize.org/.../1956/>.
- [112] W.H. Brattain et al., *Surface Properties of Germanium*, Bell System Technical Journal 32 (1953), pp. 1–41. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1953.tb01420.x>.
- [113] J.F. McAleer et al., *Tin dioxide gas sensors. Part 1.—Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in
-

Condensed Phases 83 (1987), pp. 1323.
<https://doi.org/10.1039/f19878301323>.

- [114] P. Rai et al., *Noble metal@metal oxide semiconductor core@shell nano-architectures as a new platform for gas sensor applications*, RSC Adv 5 (2015), pp. 76229–76248. <https://doi.org/10.1039/C5RA14322E>.
- [115] J. Lee et al., *High-performance gas sensor array for indoor air quality monitoring: the role of Au nanoparticles on WO₃, SnO₂, and NiO-based gas sensors*, J Mater Chem A Mater 9 (2021), pp. 1159–1167. <https://doi.org/10.1039/D0TA08743B>.
- [116] D.G. Rickerby et al., *Nanostructured Metal Oxide Gas Sensors for Air-Quality Monitoring*, Environanotechnology, Elsevier (2010), pp. 99–136. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054820-3.00006-X>.
- [117] G. Sberveglieri, *Gas Sensors: Principles, Operation and Developments*, (1992), <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2737-0>.
- [118] M.A. Ponce et al., *Influence of particle size on the conductance of SnO₂ thick films*, J Eur Ceram Soc 23 (2003), pp. 2105–2111. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00037-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00037-2).
- [119] M.A. Ponce et al., *Capacitance and resistance measurements of SnO₂ thick-films*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 20 (2009), pp. 25–32. <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9590-8>.
- [120] P. Khaenamkaew et al., *Crystal Structure, Lattice Strain, Morphology, and Electrical Properties of SnO₂ Nanoparticles Induced by Low Calcination Temperature*, Advances in Materials Science and Engineering (2020), pp. 1–10. <https://doi.org/10.1155/2020/3852421>.
- [121] C. Wang et al., *Detection of H₂S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods*, Sens Actuators B Chem 113 (2006), pp. 320–323. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.011>.
- [122] C.S. Rout et al., *Sensors for the nitrogen oxides, NO₂, NO and N₂O, based on In₂O₃ and WO₃ nanowires*, Applied Physics A 85 (2006), pp. 241–246. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3707-9>.
- [123] M. Kaur et al., *Growth of nanostructures of Zn/ZnO by thermal evaporation and their application for room-temperature sensing of H₂S gas*, Applied Physics A 87 (2007), pp. 91–96. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3858-8>.
- [124] C.M. Ghimbeu, et al., *Electrostatic spray deposited zinc oxide films for gas sensor applications*, Appl Surf Sci 253 (2007), pp. 7483–7489. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.039>.

-
- [125] A.Z. Sadek et al., *ZnO Nanobelt Based Conductometric H₂ and NO₂ Gas Sensors*, IEEE Sensors (2005), pp. 1326–1329. <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2005.1597952>.
- [126] J. Chen et al., *H₂S Detection by Vertically Aligned CuO Nanowire Array Sensors*, The Journal of Physical Chemistry C 112 (2008), pp. 16017–16021. <https://doi.org/10.1021/jp805919t>.
- [127] I.-D. Kim et al., *Ultrasensitive Chemiresistors Based on Electrospun TiO₂ Nanofibers*, Nano Lett 6 (2006), pp. 2009–2013. <https://doi.org/10.1021/nl061197h>.
- [128] J. Wang et al., *Preparation of high aspect ratio nickel oxide nanowires and their gas sensing devices with fast response and high sensitivity*, J Mater Chem 22 (2012) 8327. <https://doi.org/10.1039/c2jm16934g>.
- [129] U. Bhanu et al., *Photoluminescence quenching in gold - MoS₂ hybrid nanoflakes*, Sci Rep 4 (2014), 5575. <https://doi.org/10.1038/srep05575>.
- [130] N. Barsan et al., *Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors*, J Electroceramics 7 (2001), pp. 143–167. <https://doi.org/10.1023/A:1014405811371>.
- [131] P.K. Clifford et al., *Characteristics of semiconductor gas sensors II. transient response to temperature change*, Sensors and Actuators 3 (1982), pp. 255–281. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(82\)80027-9](https://doi.org/10.1016/0250-6874(82)80027-9).
- [132] T. Maekawa, et al., *Odor identification using a SnO₂-based sensor array*, Sens Actuators B Chem 80 (2001), pp. 51–58. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00885-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00885-1).
- [133] S.H. Simon, *The Oxford Solid State Basics*, Oxford University Press, (2013), ISBN: 978-0199680771, <https://archive.org/.../oxfordsolidstate.pdf>.
- [134] S. Mahdavi et al., *Aqueous phosphorous adsorption onto SnO₂ and WO₃ nanoparticles in batch mode: kinetic, isotherm and thermodynamic study*, J Exp Nanoscience 15 (2020), pp. 242–265. <https://doi.org/10.1080/17458080.2020.1770733>.
- [135] H. Lu et al., *Diffusion-reaction theory for conductance response in metal oxide gas sensing thin films*, Sens Actuators B Chem 66 (2000), pp. 228–231. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00370-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00370-1).
- [136] V. Paramarta et al., *Better adsorption capacity of SnO₂ nanoparticles with different graphene addition*, J Phys Conf Ser 776 (2016) 012039. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/776/1/012039>.
- [137] S.E. Iyuke et al., *Adsorption and solid catalysed reaction between activated carbon impregnated with SnO₂ and CO at ordinary*
-

-
- temperature*, Appl Surf Sci 187 (2002), pp. 37–44. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00742-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00742-5).
- [138] Y. Liu et al., *Tuning SnO₂ Surface Area for Catalytic Toluene Deep Oxidation: On the Inherent Factors Determining the Reactivity*, Ind Eng Chem Res 57 (2018), pp. 14052–14063. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03401>.
- [139] L.P. Oleksenko et al., *Semiconductor Sensors of Gases Based on Pd/SnO₂-Sb₂O₅ Materials*, Theoretical and Experimental Chemistry 57 (2021), pp. 64–70. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09675-5>.
- [140] R. Liang et al., *Fundamentals on Adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, (2014), pp. 1–45. https://doi.org/10.1007/978-3-319-06578-6_1.
- [141] S. Saukko et al., *Influence of electrode material on properties of SnO₂-based gas sensor*, Thin Solid Films 436 (2003), pp. 137–140. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00509-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00509-1).
- [142] A. Teeramongkonrasmee et al., *Problems in gas sensor measuring circuit and proposal of new circuit*, Sensors and Materials 11 (1999), pp. 149–162, <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:114698710>.
- [143] A. Fort et al., *Simplified models for SnO₂ sensors during chemical and thermal transients in mixtures of inert, oxidizing and reducing gases*, Sens Actuators B Chem 124 (2007), pp. 245–259. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.12.030>.
- [144] S. Hann, *SnO₂ thick film sensors at ultimate limits: Performance at low O₂ and H₂O concentrations; Size reduction by CMOS technology*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen (2002), <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:108217468>.
- [145] J.F. McAleer, *Tin oxide based gas sensors*, Mater Chem Phys 17 (1987), pp. 577–583. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(87\)90017-4](https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90017-4).
- [146] M.C. Horrillo et al., *Hall effect measurements to calculate the conduction control in semiconductor films of SnO₂*, Sens Actuators A Phys 42 (1994), pp. 619–621. [https://doi.org/10.1016/0924-4247\(94\)80065-0](https://doi.org/10.1016/0924-4247(94)80065-0).
- [147] B. Kamp, et al., *Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide*, Sens Actuators B Chem 77 (2001), pp. 534–542. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00694-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00694-3).
- [148] U. Weimar et al., *A.c. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities*, Sens Actuators B Chem 26 (1995), pp. 13–18. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01547-U](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01547-U).
-

-
- [149] D. Ramírez, *Informe AMAE202400390001EN51303: Análisis de estabilizantes y otros componentes de pólvoras por HPLC* (2024), Área de Materiales Energéticos del INTA.
- [150] R. García, *Informe AMAE202400390001EN51702: Determinación de nitrógeno nítrico* (2024), Área de Materiales Energéticos del INTA.
- [151] *NME-2360: Propulsantes sólidos de base nitrocelulósica. Métodos de ensayo y criterios de calificación para la recepción o control del almacenamiento mediante envejecimiento acelerado a una o varias temperaturas. Método del estabilizante residual*, España (2016).
- [152] *NME-2425: Propulsantes sólidos de base nitrocelulósica. Determinación de estabilizantes y otros componentes de los propulsantes sólidos por cromatografía de líquidos*, España, (2016).
- [153] R. García, *Informe AMAE202400390001EN51101: Ensayos de estabilidad clásico* (2024), Área de Materiales Energéticos del INTA.
- [154] J. Millman et al., *Microelectronics*, McGraw Hill Book Company, (1987), ISBN: 978-0070423305.
- [155] R. López et al., *Enose "Azotic 1.0" aplicada a la determinación de la estabilidad de pólvoras*, Reunión de La Sociedad Española de Química Analítica (SEQA), Valladolid, 2019: p. 308.
- [156] R. López, *Desarrollo de un sistema autónomo de identificación de gases mediante semiconductores*, Universidad de Valladolid (2011).
- [157] R. López, *e-nose for HME identification*, University of Łódź (2018).
- [158] Alicat, *Operating Manual Mass and Volumetric Precision Gas Flow Controller*, (2009), <http://www.alicat.com/.../manual.pdf>
- [159] W. Sutherland, *The viscosity of gases and molecular force*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 36 (1893), pp. 507–531. <https://doi.org/10.1080/14786449308620508>.
- [160] R.B. Silgado et al., *Viscosity of mixed vapours*, Journal of the Society of Chemical Industry 69 (1950), pp. 261–266. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000690902>.
- [161] V. Teske et al., *Viscosity Measurements on Methanol Vapor and Their Evaluation*, J Chem Eng Data 51 (2006), pp. 628–635. <https://doi.org/10.1021/je050429b>.
- [162] S. Chapman et al., *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge Mathematical Library, (1999), ISBN: 978-0521075770. <https://archive.org/.../book.pdf>
- [163] J.E. Jones, *On the determination of molecular fields: From the variation of the viscosity of a gas with temperature*, Proceedings of the Royal
-

-
- Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 106 (1924), pp. 441–462. <https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0081>.
- [164] I. Glassman et al., *Collision Diameters of Some Gases as a Function of Temperature*, J Phys Chem 56 (1952), pp. 797–799. <https://doi.org/10.1021/j150498a036>.
- [165] T.A. Davidson, *A simple and accurate method for calculating viscosity of gaseous mixtures* (1993), <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:139178658>.
- [166] T. Graham, *On the motion of gases*, Philos Trans R Soc Lond 136 (1846), pp. 573–631. <https://doi.org/10.1098/rstl.1846.0029>.
- [167] H.J. Geurtz, *Untersuchungen zur Bestimmung der Fluideigenschaften von Kraftstoffdampf-Luft-Gemischen von Kraftfahrzeuganlagen während der Betankung*, Forsch Ingenieurwes 75 (2011), pp. 107–128. <https://doi.org/10.1007/s10010-011-0138-3>.
- [168] K. Earle, *Kinetic theory of gases*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London (1938), <https://archive.org/.../book.pdf>.
- [169] E. Smolková, *Chapter 10 Gas chromatography*, Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier, 28 (1991), pp. 223–462, ISBN 9780444891228, [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(05\)80100-X](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(05)80100-X).
- [170] M. Sartori, *The war gases: chemistry and analysis*, J. and A. Churchill, New York (1939), ASIN: B003V549SU.
- [171] J. Oxley et al., *Determination of the Vapor Density of Triacetone Triperoxide (TATP) Using a Gas Chromatography Headspace Technique*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 30 (2005), pp. 127–130. <https://doi.org/10.1002/prop.200400094>.
- [172] T.R. Gibbs et al., *LASL explosive property data*, Univ. California Press, (1980), ISBN: 9780520040120.
- [173] A. Rose et al., *ARL-TR-6887: New micro-method for prediction of vapor pressure of energetic materials*, Aberdeen Proving Ground (2014). <https://www.govinfo.gov/.../ARL-TR-6887.pdf>
- [174] I.N. Stranski et al., *Thermal Decomposition of Hexamethylenetetramine*, Advances in Catalysis (1957), pp. 406–414. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60192-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60192-3).
- [175] J.P. McCullough et al., *Nitromethane: The Vapor Heat Capacity, Heat of Vaporization, Vapor Pressure and Gas Imperfection; the Chemical Thermodynamic Properties from 0 to 1500°K.*, J Am Chem Soc 76 (1954), pp. 4791–4796. <https://doi.org/10.1021/ja01648a008>.
-

-
- [176] P.A. Giguère et al., *Vapour pressures and boiling points of binary mixtures of hydrogen peroxide and water*, Can J Res 18b (1940), pp. 181–193. <https://doi.org/10.1139/cjr40b-023>.
- [177] J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th Edition, McGraw-Hill, INC, (1999), <https://tech.chemistrydocs.com/.../book.pdf>.
- [178] X. Li et al., *Reaction mechanism and kinetics of the important but neglected reaction of Hg with NO₂ at low temperature*, Chemical Engineering Journal 432 (2022) 134373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134373>.
- [179] H. Kast et al., *Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe: unter besonderer Berücksichtigung der zu ihrer Herstellung notwendigen Ausgangsstoffe*, Vieweg, Braunschweig, (1931).
- [180] M.A. Bohn et al., *Ageing behaviour of composite rocket propellant formulations investigated by DMA, SGA and GPC*, Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium (IMEMTS) on "Inter National Progress in Insensitive Munitions and Energetic Materials," (2010), <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:137750654>.
- [181] J. Wei et al., *An efficient and accurate interpolation method for parametric curve machining*, Sci Rep 12 (2022) 16000. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20018-9>.
- [182] O. Schmitt et al., *On curvature approximation in 2D and 3D parameter-free shape optimization*, Structural and Multidisciplinary Optimization 55 (2017), pp. 1655–1669. <https://doi.org/10.1007/s00158-016-1595-y>.
- [183] L. Zhang et al., *Electronic Nose: Algorithmic Challenges*, Springer Singapore, (2018), <https://doi.org/10.1007/978-981-13-2167-2>.
- [184] S.M. Scott et al. *Data analysis for electronic nose systems*, Microchimica Acta 156 (2006), pp. 183–207. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0623-9>.
- [185] J.W. Gardner, *Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition Part 1. Principal component and cluster analysis*, Sens Actuators B Chem 4 (1991), pp. 109–115. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80185-M](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80185-M).
- [186] L. Carmel et al., *An eNose algorithm for identifying chemicals and determining their concentration*, Sens Actuators B Chem 93 (2003), pp. 77–83. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00246-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00246-6).
- [187] V. Brynzari et al. *Simulation of thin film gas sensors kinetics*, Sens Actuators B Chem 61 (1999), pp. 143–153. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00285-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00285-3).
-

-
- [188] J. Ding et al., *Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors*, Sens Actuators B Chem 77 (2001), pp. 597–613. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00765-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00765-1).
- [189] R. Ionescu et al., *Response model for thermally modulated tin oxide-based microhotplate gas sensors*, Sens Actuators B Chem 95 (2003), pp. 203–211. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00420-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00420-9).
- [190] M.Z. Asadzadeh et al., *Response modeling of single SnO₂ nanowire gas sensors*, Sens Actuators B Chem 295 (2019), pp. 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.05.041>.
- [191] A.J. Moshayedi et al. *Mathematical modeling for SnO₂ gas sensor based on second-order response*, Symposium on Industrial Electronics & Applications, IEEE (2013), pp. 33–38. <https://doi.org/10.1109/ISIEA.2013.6738963>.
- [192] A.K. Vishwakarma et al. *Theoretical modeling of Pd-SnO₂ based ethanol gas sensor*, J Phys Conf Ser 1921 (2021) 012118. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1921/1/012118>.
- [193] G. Sakai et al., *Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor*, Sens Actuators B Chem 80 (2001), pp.125–131. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00890-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00890-5).
- [194] L.M.S. Silva et al., *Kinetic and equilibrium adsorption parameters estimation based on a heterogeneous intraparticle diffusion model*, Surfaces and Interfaces 22 (2021) 100791. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100791>.
- [195] S.W. Park et al., *Fitting Prony-Series Viscoelastic Models with Power-Law Presmoothing*, Journal of Materials in Civil Engineering 13 (2001), pp. 26–32. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2001\)13:1\(26\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2001)13:1(26)).
- [196] G.N. Advani, *Oxygen vacancy diffusion in SnO₂ thin films*, International Journal of Electronics 48 (1980), pp. 403–411. <https://doi.org/10.1080/00207218008901117>.
- [197] P.D. Skafidas, et al., *Modelling and simulation of abnormal behaviour of thick-film tin oxide gas sensors in CO*, Sens Actuators B Chem 21 (1994), pp. 109–121. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)80012-X](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)80012-X).
- [198] G. Ali et al., *Determination of lithium diffusion coefficient and reaction mechanism into ultra-small nanocrystalline SnO₂ particles*, J Power Sources 419 (2019), pp. 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.052>.
- [199] A. Sherstinsky, *Fundamentals of Recurrent Neural Network (RNN) and Long Short-Term Memory (LSTM) network*, Physica D 404 (2020) 132306. <https://doi.org/10.1016/j.physd.2019.132306>.
-

CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

A lo largo de la presente tesis se han realizado diversas contribuciones científicas y sociales, destacándose a continuación las más relevantes:

Publicaciones de artículos científicos JCR

- *Detection of Triacetone Triperoxide in air combining SnO₂ sensor enose enhanced with a kinetic model.* R. López*, M. Vega, L.M. Debán, R. Pardo. *Sensors & Actuators B-Chemical*.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.135242>.
- *Nitrocellulose Propellants standard Stability Tests enhancement employing semiconductor sensors.* V. Duro, R. López*, Y.A. del Águila, R. Pardo, L.M. Debán. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*.
<https://doi.org/10.1002/prop.202200086>.

Proyectos

- Director técnico de “enasus”: Proyecto para la aplicación de narices electrónicas. Tipo de contrato: Proyecto interno de INTA financiado con código S.IGD21001. Duración: desde 2021 (en vigor)
Presupuesto total del Proyecto: >150 000,00 €
- Investigador principal como socio en “MECAIN: Mejora en la calidad de aire mediante ionizadores”. Tipo de contrato: Proyecto de I+D Fondos FEDER-REACT-UE.
Descripción: Desarrollo de sistemas de protección contra la transmisión aérea del SARS-CoV-2 y medida de la calidad del aire.
Tipo de actividad: Investigador principal como socio del consorcio.
Administración financiadora: Comunidad de Madrid. Fondos FEDER
Proyecto: Project MECAIN
Entidades participantes: (3) UPM, INTA, CSIC.
Duración: desde: 11-11-2021, hasta: 11-11-2023
Precio total del proyecto (100% realizado): >1 253 000,00 €.
Precio total de la actividad realizada: 290 853,50 €.

Contribuciones a congresos

DESEI+D 2023. Del 14 al 16 Noviembre en Cartagena. [Link](#).

- Modelización RC de la respuesta de sensores MOx en *enoses*.
López R., Carmona M., Vega M., Pardo R. y Debán L.
- Identificación de drogas mediante *enoses* en la seguridad pública.
Díez, R., López, R., Vega, M.S., Debán, L.
- Pórticos de detección de explosivos mediante narices electrónicas.
Rodríguez, M., López, R.

DESEI+D 2022. Del 15 al 17 Noviembre en Vigo. [Link](#).

- Redes de narices electrónicas desplegadas en catástrofes.
Casquero, M. Á., López, R., Sanchidrián, J. Á.
- Redes neuronales aplicadas a *enoses* en instalaciones fijas: arcos de seguridad.
Rodríguez, M. y López, R.
- Actualización tecnológica de las pruebas de estabilidad sobre propulsantes de doble base.
Duro, V., López, R.

DESEI+D 2020. Del 24 al 26 de Noviembre en León. [Link](#).

- Validación de "Azotic v1.0": estabilidad en pólvoras nitrocelulósicas.
Águila, Y., López, R., Baza, D., Sanchidrián, J.A., Pardo, R., Debán, L.M.

SEQA 2019. Del 17 al 19 de Julio en Valladolid. [Link](#).

- *Enose* "Azotic 1.0" aplicada a la estabilidad de pólvoras.
López, R., Baza, D., Iglesias, I., Díez, R., Pardo, R., Debán L.M. [155]

DESEI+D 2019. Del 19 al 21 de Noviembre en Cádiz. [Link](#).

- Redes neuronales aplicadas a la detección de explosivos con *enoses*.
López, R., López, M.A., Pardo, R., Debán, L.M.
- *enose* "Azotic 1.0": aplicación a las pruebas de estabilidad en pólvoras.
López, R., Baza, D., López, S., Pardo, R., Debán, L.M.

DESEI+D 2018. Del 20 al 22 de Noviembre en Valladolid. [Link](#).

- Detección de materiales energéticos mediante una *enose* basada en sensores MOx.
Díez, R., López, R., Debán, L.M., Pardo, R.

DESEI+D 2017. Del 20 al 24 de Noviembre en Toledo. [Link](#).

- Narices electrónicas para la detección de explosivos caseros.
López, R., Pellico, D., Debán, L.M., Pardo, R.

DESEI+D 2013. Del 6 al 7 de Noviembre en Madrid. [Link](#).

- Integración de sistemas de identificación de vapores Q mediante detectores de semiconductores.
López, R., Baza, D., Jiménez, F., Pardo, R., Debán, L.

Contribuciones a revistas

Boletín de Observación Tecnológica en Defensa. (14-06-2018).

- Las narices electrónicas aplicadas a la Seguridad y la Defensa.
López, R., Deban. L.M., Pardo, R.
Vol: 56, pp.: 11-14. ISSN: 2444-4839. [Link](#).

Patentes y modelos de utilidad

- Sistema de purificación de aire frente a SARS-CoV2 en vehículos.
Inventor: Raúl López Sánchez. Titular: INTA (100.0%).
Fecha de presentación: 25/06/2021. ES 1 279 219 U.
CIP invención: A61L9/20 (2006.01). [Link](#).

Trabajos predoctorales: fin de grado y de máster

Propios

- **Máster oficial** (2011) del Departamento de Química Analítica en la Universidad de Valladolid: “Técnicas avanzadas en química”. Desarrollo de un sistema autónomo de identificación de gases mediante semiconductores [156].
Directores: Luis M. Debán Miguel y Rafael Pardo Almudí
- **Curso de Postgrado** (2018) de la *Faculty of biology and environmental protection* en la Universidad de Łódz (Polonia): “*CBRN Security Manager*”. *enose* for HME identification [157].
Supervisor: Maksymilian Stela

Dirigidos

- (Tesis doctoral) *Structural integrity of composite solid propellant based on carboxyl-terminated polybutadiene binder*. Codirección con: Cat. Alicia Salazar López. Alumno: Mario Martínez Sánchez. Universidad Rey Juan Carlos Escuela: E.S.CC.EE.T. 28-05-2024. (*Cum Laude*). <https://hdl.handle.net/10115/37077>
- (TFM) Desarrollo de una e-nose para la identificación de materiales energéticos y sus precursores. Codirección con: Cat. Luis M. Debán Miguel. Graduado: D. Roberto Díez Castellanos. Universidad de Valladolid. Facultad: Facultad de Ciencias. Fecha: 27-09-2021 (Matrícula de H.: 9.5). [Link descarga](#).
- (TFG) *Modeling and testing of solid rocket motors*. Codirección con: Juan Manuel Tizón. Alumno: Andrés Chamorro Domenech. UPM. ETSI Aeronáutica y del espacio 17-07-2024.
- (TFG) Redes de narices electrónicas desplegadas en catástrofes. Codirección con: Sanchidrián Blanco, José Angel. Alumno: Casquero Martín, Miguel Ángel. Universidad Politécnica de M. ETSI de Minas y Energía. Fecha: 23-02-2022 (Matrícula de Honor). [Link descarga](#).
- (TFG) Sistemas matemáticos de triangulación aplicados a sensores desplegados en campo. Codirección con: Dr. Ramón Rodríguez Pons-

Esparver. Alumna: Cynthia Bernal González. Universidad Politécnica de M. ETSI de Minas y Energía. 22-09-2022.

- (TFG) Narices electrónicas para el seguimiento de las reacciones en reactores anaerobios. Codirección con: Cat. M.^a Sol Vega Alegre. Alumno: Mario Largo Barrientos. Universidad de Valladolid. Facultad de Ciencias. Fecha: 28-09-2021 (Sobresaliente: 9.3).
- (TFG) Proyecto Azotic: determinación del punto final de las pruebas de vigilancia en pólvoras de doble base. Codirección con: Dr. Ing. Andrea Ianiro. Alumno: Víctor Duro de la Merced. Universidad Carlos III. Escuela Politécnica Superior. 21-09-2021 (Sobresaliente: 10)
- (TFG) Actualización de las pruebas clásicas de estabilidad en pólvoras nitrocelulósicas. Codirección con: Cat. José Ángel Sanchidrián Blanco. Alumno: Yeud A. del Águila Cuesta. UPM. E.T.S. Ing. de Minas y energía. 21-09-2020 (Sobresaliente: 9.1).
- (TFG) Calibración de sensores de semiconductores a óxidos de nitrógeno. Codirección con: Cat. Luis M. Debán Miguel. Alumno: Roberto Díez Castellanos. Universidad de Valladolid. Facultad de Ciencias. Fecha: 28-09-2017.

Servicios

Responsable principal del desarrollo de servicio de análisis de explosivos con perros en INTA, campus La “Marañosa” desde febrero de 2016 hasta mayo de 2020, prestando servicio a más de 10 unidades cinológicas públicas y privadas.

Condecoraciones y premios

- (2021) Líder del proyecto Ion vs SARS-COV-2 seleccionado para el programa de mentorización LinQ dentro del programa IDEA² del MIT.
- (2020) Medalla de Servicios Distinguidos del Cuerpo de la Policía Foral de Navarra mediante la Orden Foral 23/2020 de 20 de febrero.
- (2020) Accésit en el Premio de la cátedra General Zarco del Valle, en su edición V, al TFG dirigido “Actualización de pruebas clásicas de estabilidad en pólvoras nitrocelulósicas”
- (2019) Medalla: Cruz al Mérito Militar con distintivo blanco. Orden 300/00173/19 de fecha 04 de Enero de 2019. BOD nº3 según el R.D. 1040/2003 de 1 de agosto.
- (2018) Medalla: Orden al Mérito Policial con distintivo blanco. Orden General de la Dirección General de la Policía nº2321 de 21/09/28.
- (2011) Medalla: Cruz al Mérito Militar con distintivo blanco. Orden 300/09634/11 de fecha 22 de Junio de 2011. BOD nº123 según el R.D. 1040/2003 de 1 de agosto.
- (2017) Premio ISDEFE I+D “Antonio Torres” a la comunicación al Congreso DESEI+D 2017 titulada “Narices electrónicas para la detección de explosivos caseros”.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cañones medievales a) Dardanelos, b) bombardas aragonesas y c) <i>pot-de-fer</i> francés [5].	4
Figura 2. Moléculas de a) celulosa y b) nitrocelulosa (trinitrada) [14].	5
Figura 3. Pólvoras nitrocelulósicas, a) detalle de granos, b) esquema envejecimiento natural [25].	7
Figura 4. Pólvoras NC con papeles indicadores a) estable, b) en fase autocatalítica.	7
Figura 5. Grado de nitración de la celulosa y solubilidad en disolventes orgánicos [9].	9
Figura 6. Nitrocelulosa, a) fibrosa, b) conformada en filtros de laboratorio.	10
Figura 7. Emisión de NO ₂ de una NC, a) en volumen [15] y b) en formato Arrhenius [12].	11
Figura 8. Nitroglicerina.	12
Figura 9. Difenilaminas, a) DPA, b) N-nitroso DPA, c) 2-nitro DPA, d) 2,4-dinitro DPA, e) 2, 2'-dinitro DPA, f) 2,4'-dinitro DPA.	13
Figura 10. Centralitas a) -I, b) -II y c) -III.	13
Figura 11. Akarditas a) Aka-I, b) Aka -II y c) Aka -III.	14
Figura 12. N-metil-p-nitroanilina.	14
Figura 13. Degradación estimada para tres estabilizantes.	14
Figura 14. Clasificación de pólvoras en grupos [50].	17
Figura 15. Prueba de KI, a) calentador [29], b) detalle de tubos (mm) [53].	21
Figura 16. Test de Taliani, a) esquema [40] y b) resultados de NC con un 2% de DPA [40,42].	22
Figura 17. Dispositivo Bergman-Junk, a) bloque calefactor [29] y b) recogida de vapores [29,42].	23
Figura 18. Test de Will, a) dispositivo, b) pólvora purificada y c) pólvoras en <i>Grenzzustand</i> [31].	24
Figura 19. Detonación accidental de un almacén de AN (Beirut 2020).	27
Figura 20. Peróxidos HME, a) DADP, b) TATP, c) MEKP y d) HMTD.	28
Figura 21. Detección de explosivos por fluorescencia, a) Fido® X2, b) <i>quenching</i> [69].	30

Figura 22. Anatomía del sistema olfativo, a) elementos principales, b) esquema de conexiones.	32
Figura 23. Esquema biomimético de funcionamiento del <i>sensillum</i>	34
Figura 24. Desminado con a) perro y b) rata gigante africana.	35
Figura 25. Niveles de identificación en la doctrina <i>CBRNe</i> americana [99]. .	37
Figura 26. Explosivos y límites de identificación para detectores.	39
Figura 27. Estructura básica de una nariz electrónica [90].	40
Figura 28. Modelo de respuesta en un MOx, a) oxígeno adsorbido y reacción en b) semiconductor de tipo- <i>n</i> y, c) de tipo- <i>p</i>	42
Figura 29. Efecto de los iones oxígeno adsorbidos sobre la conductividad en MOx [107].	42
Figura 30. Dopaje con oro, a) transferencia de electrones y b) doblado de bandas [129].	45
Figura 31. MOx, a) adsorción superficial, b) incremento por dopantes [114].	45
Figura 32. PCA de respuesta para sensores MOx de 150 a 300°C [115].	47
Figura 33. Respuesta eléctrica de a) SnO ₂ y con dopantes (0.5% _w) b) Pd, c) Pt y d) Ag [109].	47
Figura 34. Respuestas dinámicas del SnO ₂ a) de 615 a 718 K [131], b) ciclados térmicos [118].	47
Figura 35. Esquema de bandas en dos granos sinterizados.	48
Figura 36. Mecanismos de adsorción, a) Langmuir-Hinshelwood y b) Eley-Rideal [140].	49
Figura 37. Esquema de capa porosa de granos grandes [116,130].	50
Figura 38. Barreras de potencial del SnO ₂ , <i>fT</i> , O ₂ , a) [117], b) [131].	51
Figura 39. Esquema del proceso de respuesta en un grano de SnO ₂ , con la <i>depleted layer</i> y <i>bulk zone</i> , a.1) fisisorción de X, a.2) quimisorción superficial de oxígeno, b.1) diagrama de bandas con sustancia fisisorbida y b.2) efecto de un analito quimisorbido [130,144].	55
Figura 40. Barrera de Schottky en SnO ₂ ,a) modelo de granos grandes, b) granos pequeños [118].	59
Figura 41. Circuito RC equivalente con sistema de medida sencillo.	62
Figura 42. Modelo RC a) tres contribuciones, [119], b) simplificado [148]. ...	63
Figura 43. Pólvora nitrocelulósica.	71
Figura 44. Estimación de estabilizantes por envejecimiento acelerado.	74
Figura 45. SEM Hitachi S-3400N con microanálisis Bruker Quantax 200.	76
Figura 46. Generación de atmósferas contaminadas, a) esquema, b) detalle de burbujeador.	77
Figura 47. Elementos del generador de vapores a) MFC, b) bomba y c) caudalímetro.	78
Figura 48. a) TGS, b) electrodos, c) esquema superior, e isométrico, de la zona intergranular.	78
Figura 49. Circuitos de calentamiento y divisor de voltaje.	80
Figura 50. Variación en el tiempo de recuperación debido a <i>RL</i> con divisor de voltaje [142].	80
Figura 51. Circuito amplificado.	81
Figura 52. Caracterización del sensor y línea de carga para el circuito de la Figura 49 [142].	82

Figura 53. Puntos de operación para una caracterización I-V, variando a) V_P y b) R_L [142].	82
Figura 54. Azotic para uso en campo.	83
Figura 55. Esquema del Azotic, a) equipo de laboratorio, b) equipo de medida en campo.	84
Figura 56. Elementos del Azotic: a) calefactor Stuart SBH200D y b) viales de 20 ml.	84
Figura 57. Elementos del Azotic (uso en laboratorio), a) montaje, b) módulo 1 y c) módulo 2.	85
Figura 58. Logo del Belerofonte.	85
Figura 59. Esquema de diseño del Belerofonte versión 3.	85
Figura 60. Implementación del Belerofonte, versión 3, en su configuración con baterías.	87
Figura 61. Medida del caudal sin filtros (azul) y filtrado (amarillo) a) señal y b) detalle.	92
Figura 62. Elemento de flujo laminar.	94
Figura 63. Efecto de la presión sobre la viscosidad en etanol líquido y gas.	95
Figura 64. Diámetro de colisión, σ , para moléculas mediante el modelo de esferas rígidas.	96
Figura 65. Ensayo con a) atmósfera contaminada con NO_2 y b) registros.	97
Figura 66. Detalle del registro de Figura 65-b.	97
Figura 67. Comportamiento logarítmico del sensor MQ135 frente a NO_2 .	98
Figura 68. Rango de concentraciones de analitos e interferentes para el estudio de explosivos.	100
Figura 69. Respuesta del Azotic, a) fondo, b) etanol.	103
Figura 70. Señal de Azotic de uso en campo, a) con dos sensores y b) resta digital.	104
Figura 71. Modelo de respuesta del Azotic a pólvoras nitrocelulósicas.	104
Figura 72. Espectros completos (a y c) de NC purificada e inicio de la emisión de NO_2 (b y d) para NC1 y NC2 respectivamente.	106
Figura 73. Deconvolución con gaussianas a señal de, a) NC1, b) NC2.	107
Figura 74. Respuestas deconvolucionadas, a) DPA, b) AKA-II, c) alcanfor, d) etanol, e) dietiléter.	108
Figura 75. Señal a) antes y b) después de la aplicación de los filtros paso alto y paso bajo.	110
Figura 76. Aplicación de preprocesado sobre señales experimentales con offset.	112
Figura 77. Señales experimentales de tres sensores tras ser sometidas al preprocesado.	112
Figura 78. Respuesta de un sistema de primer orden con retardo y su tangente en el origen.	113
Figura 79. Simulación del perfil de concentración de gases dentro del SnO_2 con profundidad máxima de $x = 0.1$ mm y algunos De [193].	117
Figura 80. Condiciones de contorno en el ensayo [135] a) inyección de gas, b) ausencia de flujo, c) expulsión del gas, 1) condiciones iniciales, 2) evolución, 3) condiciones finales.	119
Figura 81. Dependencia de τ con el espesor, l , para el SnO_2 [135].	120

Figura 82. Esquema del modelo difusivo para un único sensor.	121
Figura 83. Concentración del analito dentro de un sensor cilíndrico por difusión, sin cambio en la concentración superficial para tres instantes: a) $t = 0$, b) $0 < t < \infty$, c) $t \rightarrow \infty$	128
Figura 84. Concentración del analito dentro de un sensor cilíndrico por difusión, con cambio en la concentración superficial para tres instantes: a) $t = 0$, b) $0 < t < \infty$, c) $t \rightarrow \infty$	128
Figura 85. Simulación tridimensional de la concentración relativa, Cx, tC_0 , de un analito dentro del sensor, por difusión, en función del tiempo, t , y la profundidad, x	129
Figura 86. Simulación 3D de la respuesta de la concentración dentro del sensor, Cx, t , en función del tiempo, t , y la profundidad, x , con una concentración en superficie dependiente del tiempo.	129
Figura 87. Proyección 2D de la concentración dentro del sensor en función del tiempo.	130
Figura 88. Simulaciones de la conductancia frente al tiempo para diferentes valores de a	132
Figura 89. Modelización de la conductancia dependiente de $l2D$: a) $DK \uparrow \rightarrow overshooting$ apreciable, b) $DK \downarrow \rightarrow overshooting$ despreciable.	133
Figura 90. Simulación de las ecuaciones 136 y 138, con los valores de M , según la Tabla 42.	136
Figura 91. Simulación de las ecuaciones 136 y 138, con las semillas de τ según la Tabla 43.	136
Figura 92. Pólvora P1-DB, a)-1.5, b)-4.5, c)-7.5, d)-10.5, e)-13.5.	143
Figura 93. N02 emitida por la P1-DB envejecida a 5 niveles.	143
Figura 94. Pólvora P2-SB, a)-1.5, b)-4.5, c)-7.5, d)-10.5, e)-13.5.	144
Figura 95. N02 emitida por la P2-SB envejecida a 5 niveles.	145
Figura 96. Análisis de PCA sobre señales de sensores antes de la aplicación de un modelo de ajuste, a) ensayos independientes, b) mediana de cada ensayo.	146
Figura 97. Extracción de parámetros con modelo RC de primer orden para TATP y 3 sensores.	147
Figura 98. Extracción de parámetros con modelo RC de segundo orden para TATP y un sensor.	148
Figura 99. Ejemplo del ajuste del modelo RC de segundo orden a la señal del TATP (#23): a) ajuste de tres sensores y b) deconvolución de señales.	149
Figura 100. Ejemplo de ajuste del modelo difusivo a señal de TATP (#14). 150	
Figura 101. Análisis de PCA sobre los <i>parámetros</i> del modelo difusivo, a) vistas 3D, b) proyección perpendicular a la línea de ajuste de TATP.	151
Figura 102. Proyección 2D del PCA con <i>parámetros</i> del modelo difusivo. . 151	
Figura 103. MD ^{6D} del TATP en el PCA hasta el centro de la distribución del formaldehído.	153
Figura 104. Matriz de confusión y estadísticas para el TATP (#1)	165

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Combustibles: a) cantidad de energía liberada y b) velocidad de reacción [3].	3
Tabla 2. Parámetros experimentales de Arrhenius para algunos materiales energéticos [3].	18
Tabla 3. Precursores en el reglamento de la UE nº2019/1148[66].	26
Tabla 4. Denominaciones de algunos explosivos militares.	26
Tabla 5. Energías de activación de enlaces habituales en explosivos [3].	28
Tabla 6. Propiedades de los algunos peróxidos comparados con la azida de Pb [75,77,79].	29
Tabla 7. Ataques terroristas perpetrados con IED [65,74,75].	29
Tabla 8: a) Olores simples reconocibles, b) constituyentes conocidos del olor a café [92].	33
Tabla 9. TNT de grado militar, a) composición en sólido y b) su emisión de vapores [83,86].	38
Tabla 10. Familias de sensores habitualmente utilizadas para gases.	40
Tabla 11. Comparación de algunas propiedades de MOx utilizados como sensores [110].	41
Tabla 12. Propiedades eléctricas de monocristales de SnO ₂ a 300K (a) medidas experimentales, (b) concentración donadores $N_d - N_a$ y (c) energía de ionización de los donadores, E_d [117].	43
Tabla 13. Algunos MOx utilizados como sensores de gases.	43
Tabla 14. Dopajes de algunos semiconductores y analitos diana más habituales.	44
Tabla 15. Efecto en la E_a por dopaje superficial con Au en tres MOx.	46
Tabla 16. Constantes de tiempo, τ , con energía de activación, E_τ , correspondiente a T_1 [131].	48
Tabla 17. Valores experimentales de qVs en SnO ₂ (T en K y $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$).	51
Tabla 18. Energías de activación, y G_o para el SnO ₂ a 230°C con diversos electrodos [141].	52
Tabla 19. Ejemplos de materiales y sensibilidades al oxígeno [107].	54
Tabla 20. Propiedades de SnO ₂ monocristalinos [130].	59

Tabla 21. Constantes del modelo de A. Ford para SnO ₂ [143].	61
Tabla 22. Parámetros estimados para a) 0.04% de CO en N ₂ y c) aire [143].	61
Tabla 23. Componentes del modelo R-C a) con modelo de [119] y b) para tres gases [148].	63
Tabla 24. Pólvoras, a) composición inicial y b) planificación de los envejecimientos acelerados.	72
Tabla 25. Componentes de pólvoras utilizados en la etapa de validación.	72
Tabla 26. Estabilizantes en muestras de pólvora en el año 2020.	73
Tabla 27. Estabilizantes en muestras de pólvora en el año 2024.	73
Tabla 28. Resultado de los ensayos clásicos a las pólvoras sin envejecimiento.	74
Tabla 29. Explosivos utilizados en la validación del Belerofonte.	75
Tabla 30. Distractores para el Belerofonte.	75
Tabla 31. Estimación de los parámetros C y α para diferentes T ^{as} de sinterización [142].	82
Tabla 32. Presiones de vapor de los analitos, a) explosivos y precursores, b) disolventes.	98
Tabla 33. Desviación en el MFC para los analitos, a) explosivos y precursores, b) disolventes.	99
Tabla 34. Muestras de pólvoras simuladas.	103
Tabla 35. Resultados del ajuste de gaussianas a NC purificada.	107
Tabla 36. Radios de curvatura ρ para NC1 y NC2.	107
Tabla 37. Parámetros de deconvolución gaussiana sobre componentes de pólvoras.	108
Tabla 38. Algoritmos utilizados para la normalización de señales en MOx.	109
Tabla 39. Constante de tiempo y espesor en SnO ₂ dopados con Pt [135].	120
Tabla 40. Diferentes funciones de entrada en el sistema.	123
Tabla 41. Dimensiones aproximadas de un TGS.	129
Tabla 42. Parámetros de la simulación en Figura 90.	136
Tabla 43. Parámetros de la simulación en Figura 91.	136
Tabla 44. Principales métodos PARC para narices electrónicas.	138
Tabla 45. Dimensiones de los sensores FGS.	141
Tabla 46. Dimensiones de los granos y poros.	141
Tabla 47. Parámetros de deconvolución sobre P1-DB.	142
Tabla 48. Parámetros de la deconvolución en la pólvora 2.	144
Tabla 49. Parámetros del modelo RC de segundo orden para un ensayo de a) TATP y b) Hexano.	149
Tabla 50. Parámetros obtenidos para el TATP (#14).	150
Tabla 51. Matriz de transformación con los vectores propios del PCA.	151
Tabla 52. Distancias de Mahalanobis y concentración.	152
Tabla 53. Estimaciones de los coeficientes de difusión para sensor/vapor.	154

MATERIAL SUPLEMENTARIO

La presente tesis dispone de material suplementario en forma de un documento con 3 anexos, incluidos en el CD adjunto a las tesis físicas. También puede requerirse por email a lopezsr@inta.es.

- Anexo I: Resolución de la 2ª Ley de Fick.
- Anexo II: Caracterización de los sensores.
- Anexo III: Minería de los datos.

