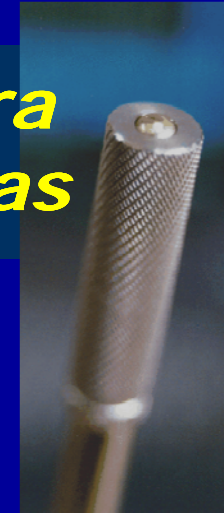


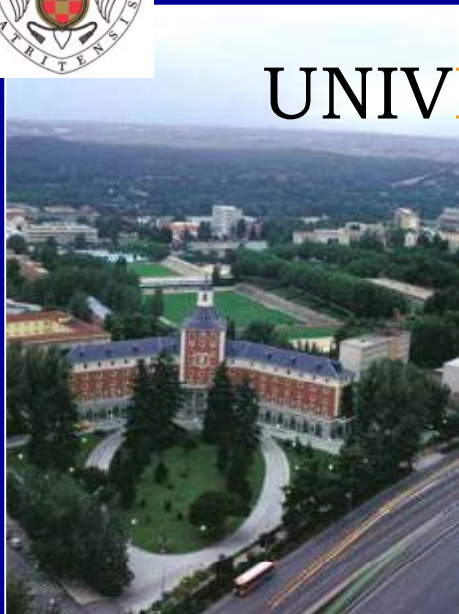
Sensores (químicos) luminiscentes para monitorización de cultivos de microalgas



Prof. Dr. Guillermo Orellana Moraleda



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
de MADRID**

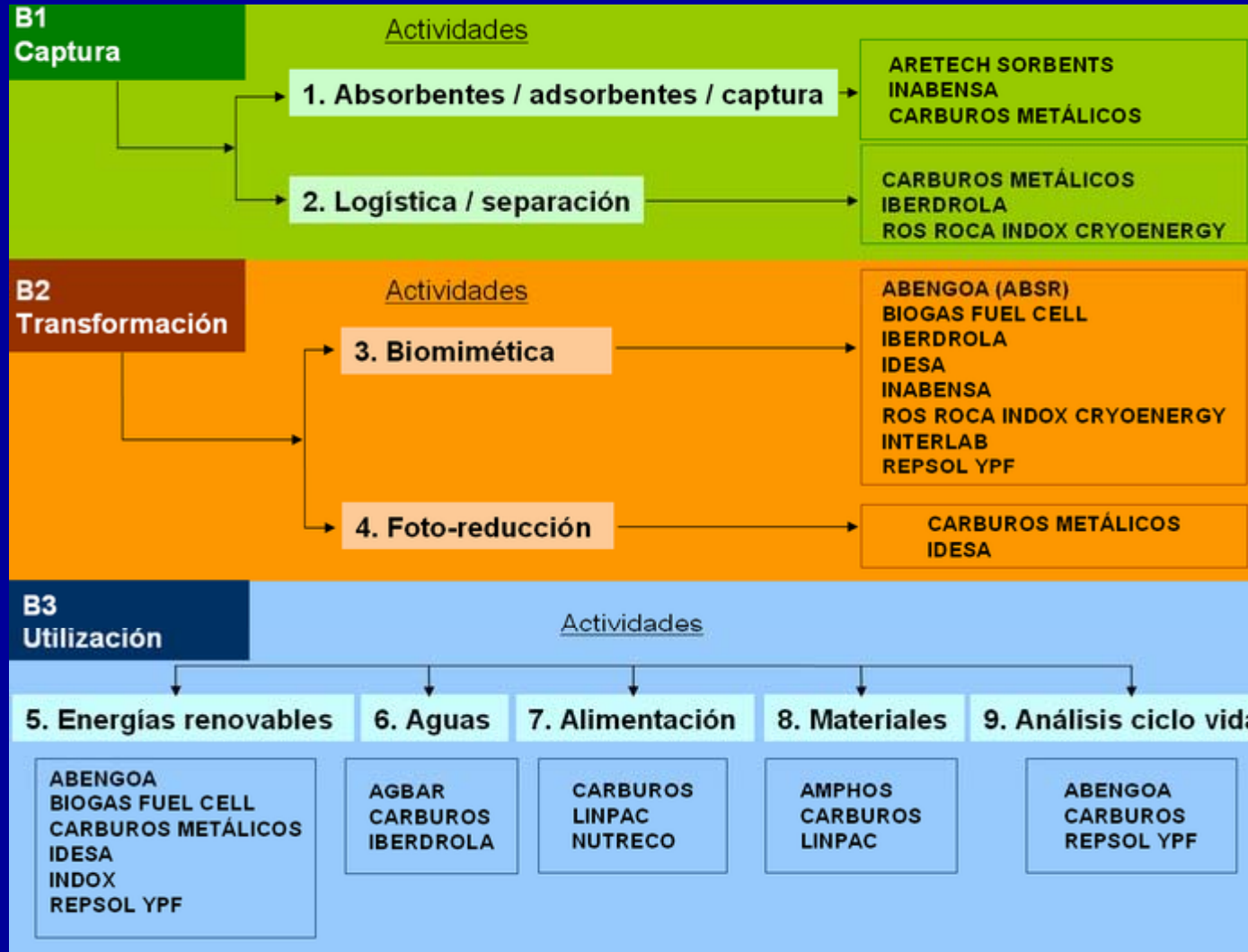


*Dpto. de QUÍMICA ORGÁNICA I, Facultad de CC. Químicas
Grupo de Sensores Químicos Ópticos y Fotoquímica Aplicada*

✉ orellana@quim.ucm.es

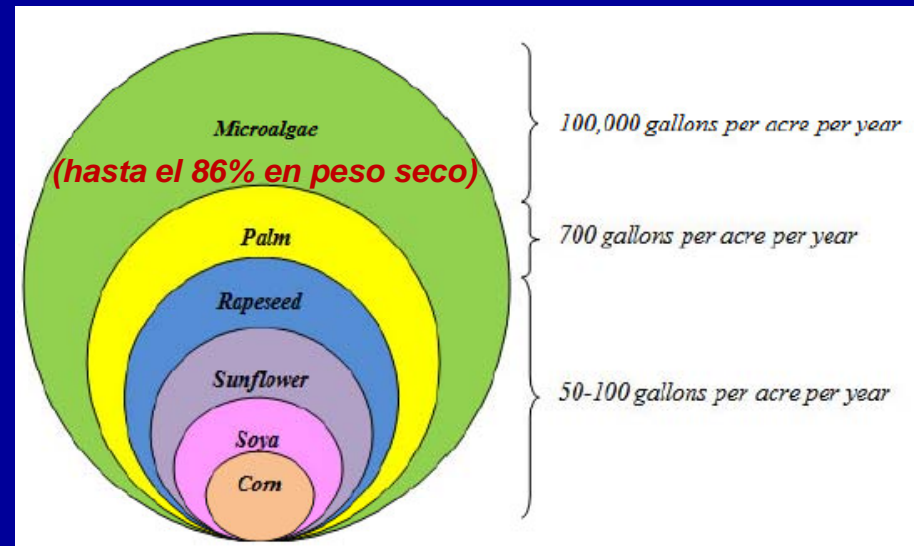
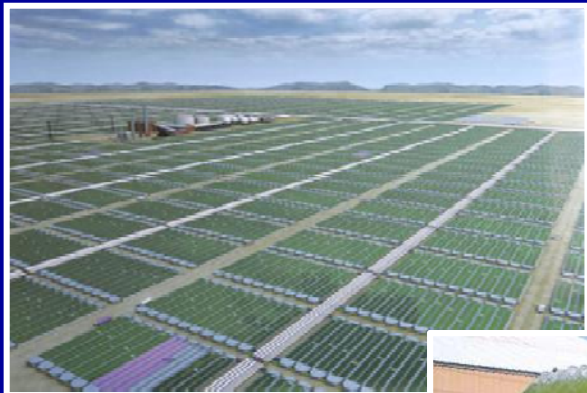
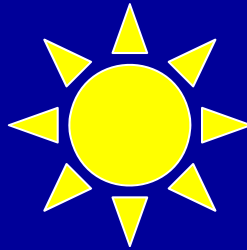
🌐 www.ucm.es/info/gsolfa

"NUEVAS UTILIZACIONES INDUSTRIALES SOSTENIBLES DEL CO₂"



<http://www.cenit-sostco2.es/>

Producción de biocombustibles a partir de cultivos de microalgas



Contenido en aceite de las microalgas y de cosechas convencionales

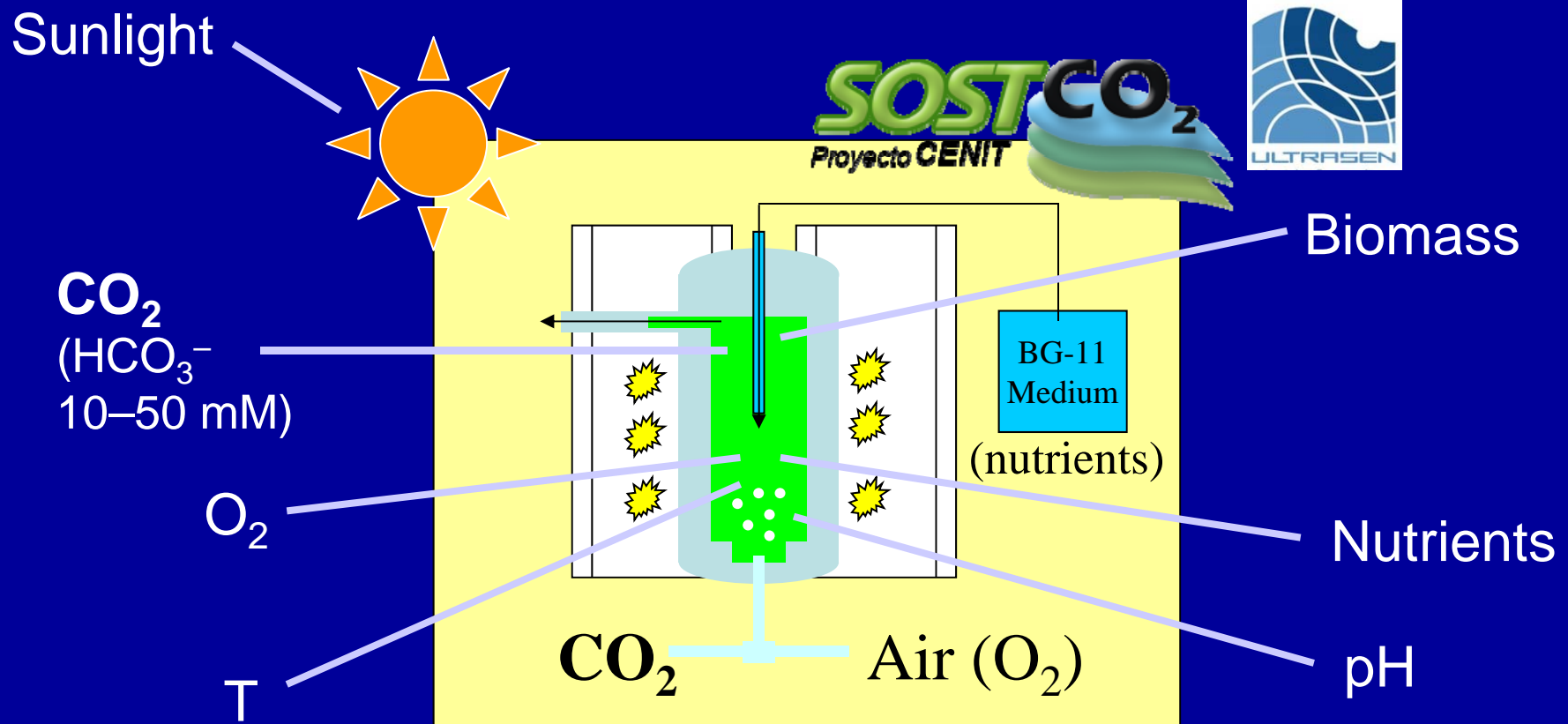
(3–8% de la energía solar puede convertirse en biomasa; sólo 0.5% por plantas terrestres)

Producción de biocombustibles a partir de cultivos de microalgas: biorreactores



A, Biorreactor cerrado **tubular-vertical** (Fuente: Algenol Biofuels); **B**, Biorreactor cerrado de **paneles** (Fuente: Corporación Intel, Ocotillo Campus); **C**, Biorreactor cerrado **tubular-horizontal** (Fuente: Ternion Bio Industries); **D**, Biorreactor **abierto** (Fuente: www.greendiary.com).

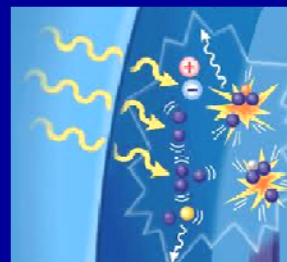
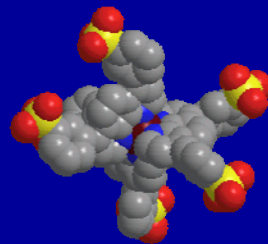
The SOST-CO₂ (sub)project monitoring needs





Las herramientas

- Una familia de *indicadores luminiscentes fotoactivos*: complejos de Ru(II)
- Un *principio de medida*: emisión sensible a la fase y fotoquímica personalizada
- Un *equipo optoelectrónico* "a medida"



Complejos luminiscentes de Ru(II) como indicadores fotoquímicos



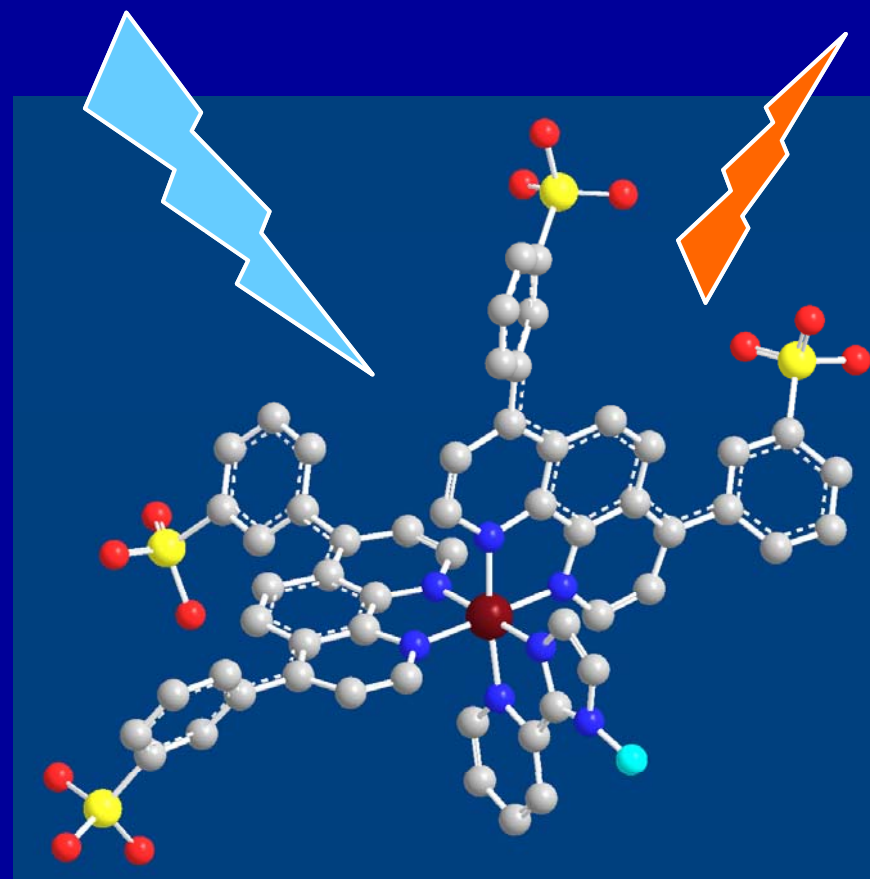
G. Orellana et al., in *Optical Sensors: Industrial, Environmental and Diagnostic Applications*, Springer (2004)

☺ *Ventajas*

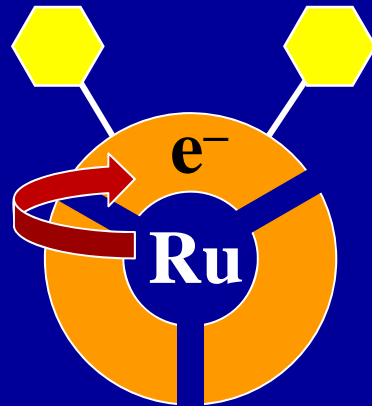
- ✓ Absorción-emisión en el **visible**
- ✓ Desplazamiento **Stokes** (>150 nm)
- ✓ Largos **tiempos** de emisión (>0.2 μ s)
- ✓ **Fotoestabilidad**
- ✓ Propiedades “**sintonizables**”:
 - al **analito** (fotofísica/fotoquímica)
 - a la **inmovilización**

☹ *Limitaciones (?)*

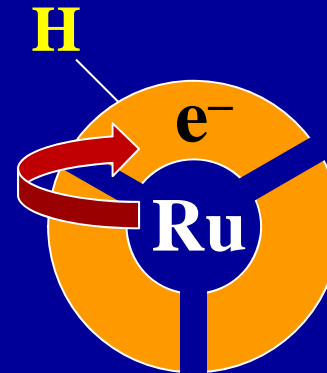
- ✓ Compuestos **iónicos**
- ✓ Respuesta **cruzada**



Ingeniería de los ligandos orgánicos

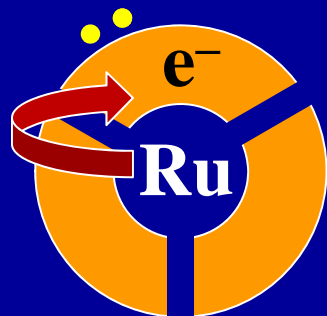


Incremento de τ
(sensibilidad al O_2)

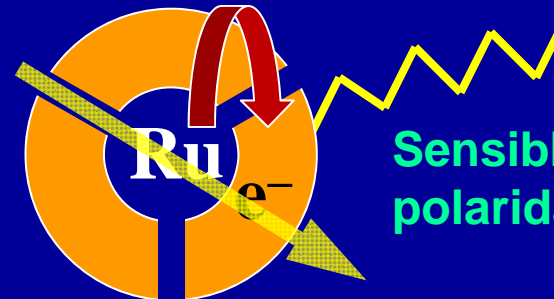


Sensible a las
BASES

estado excitado 3MLCT



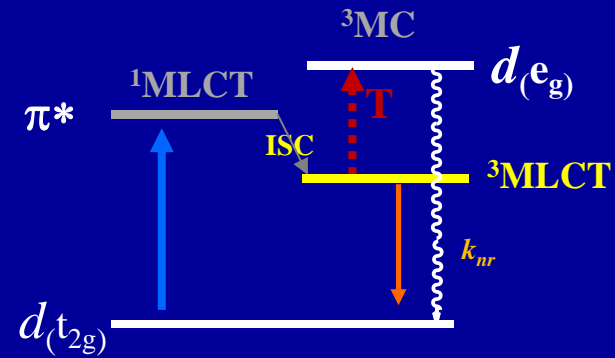
Sensible a los
ÁCIDOS



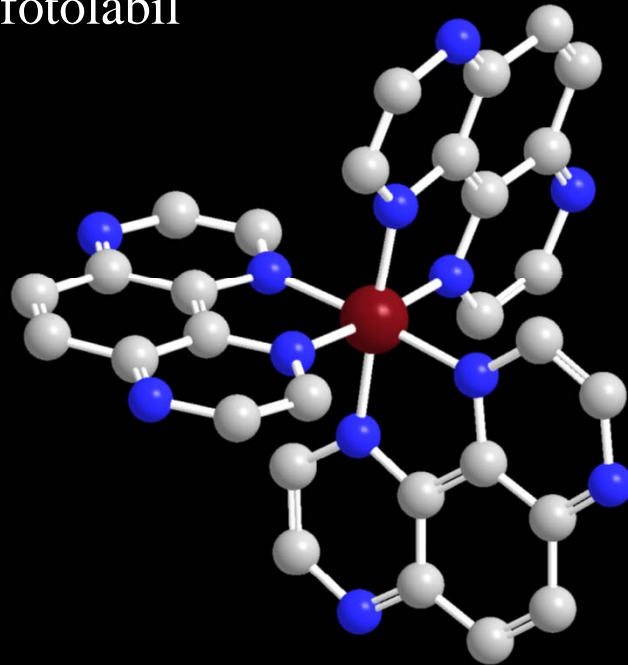
Sensible a la
polaridad

Cuidado! Posibles efectos de **respuesta cruzada & T**

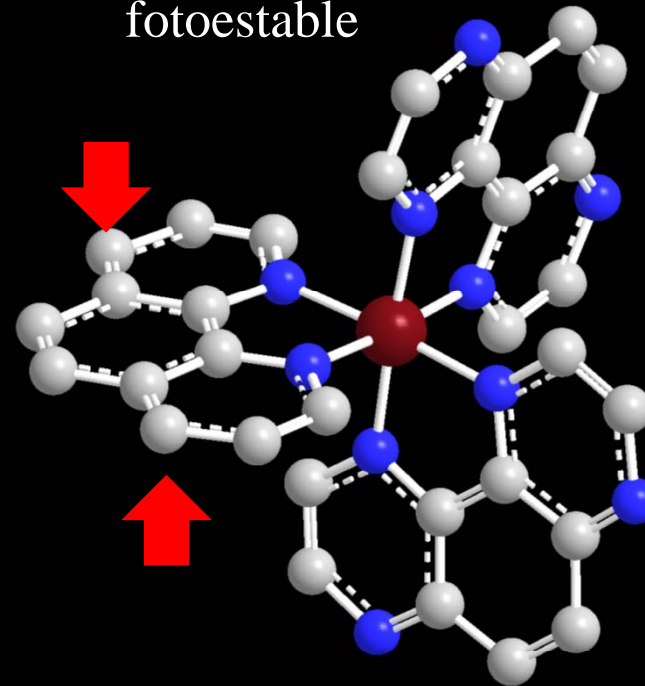
Ingeniería de los complejos metálicos



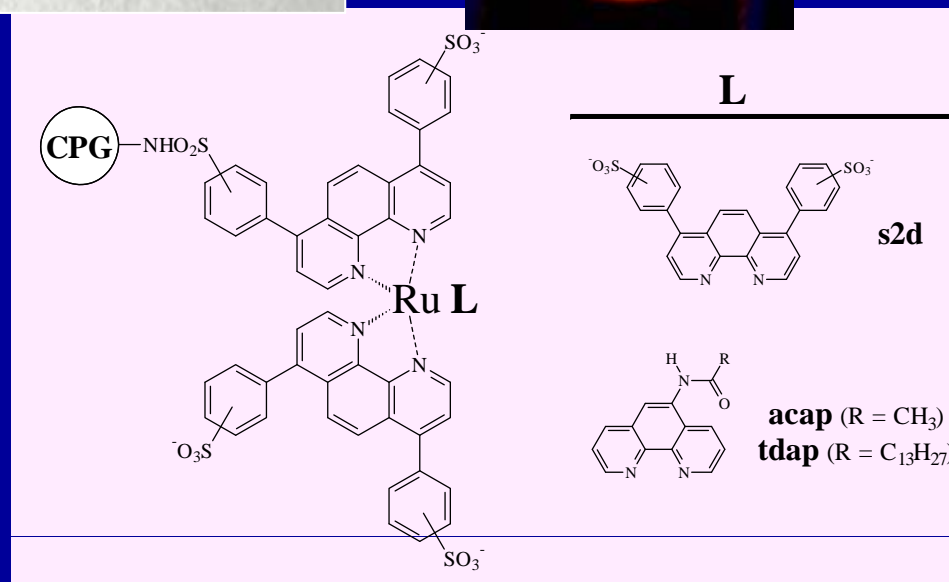
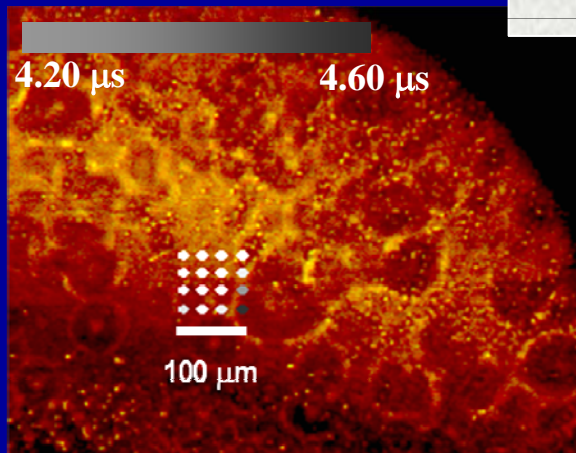
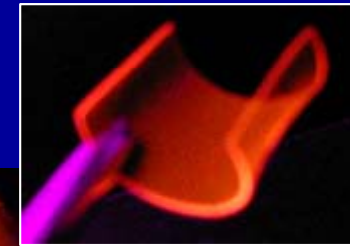
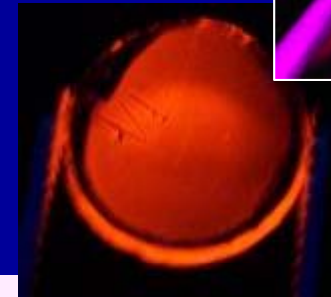
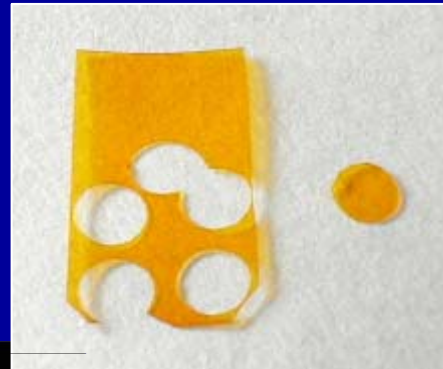
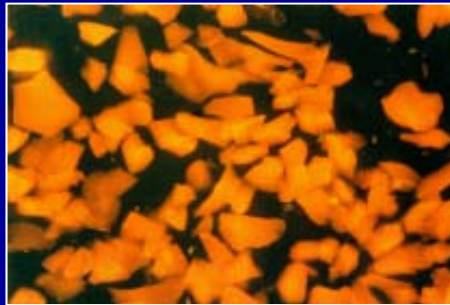
fotolábil



fotoestable

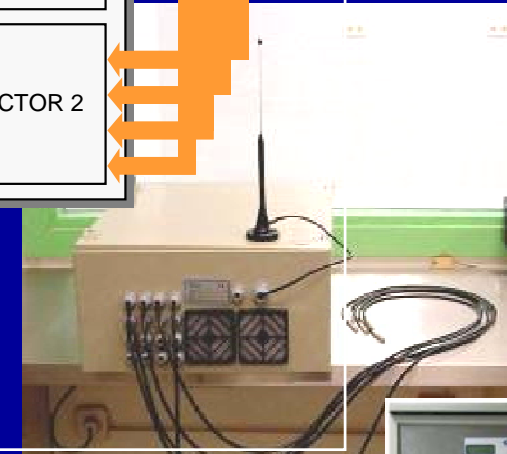
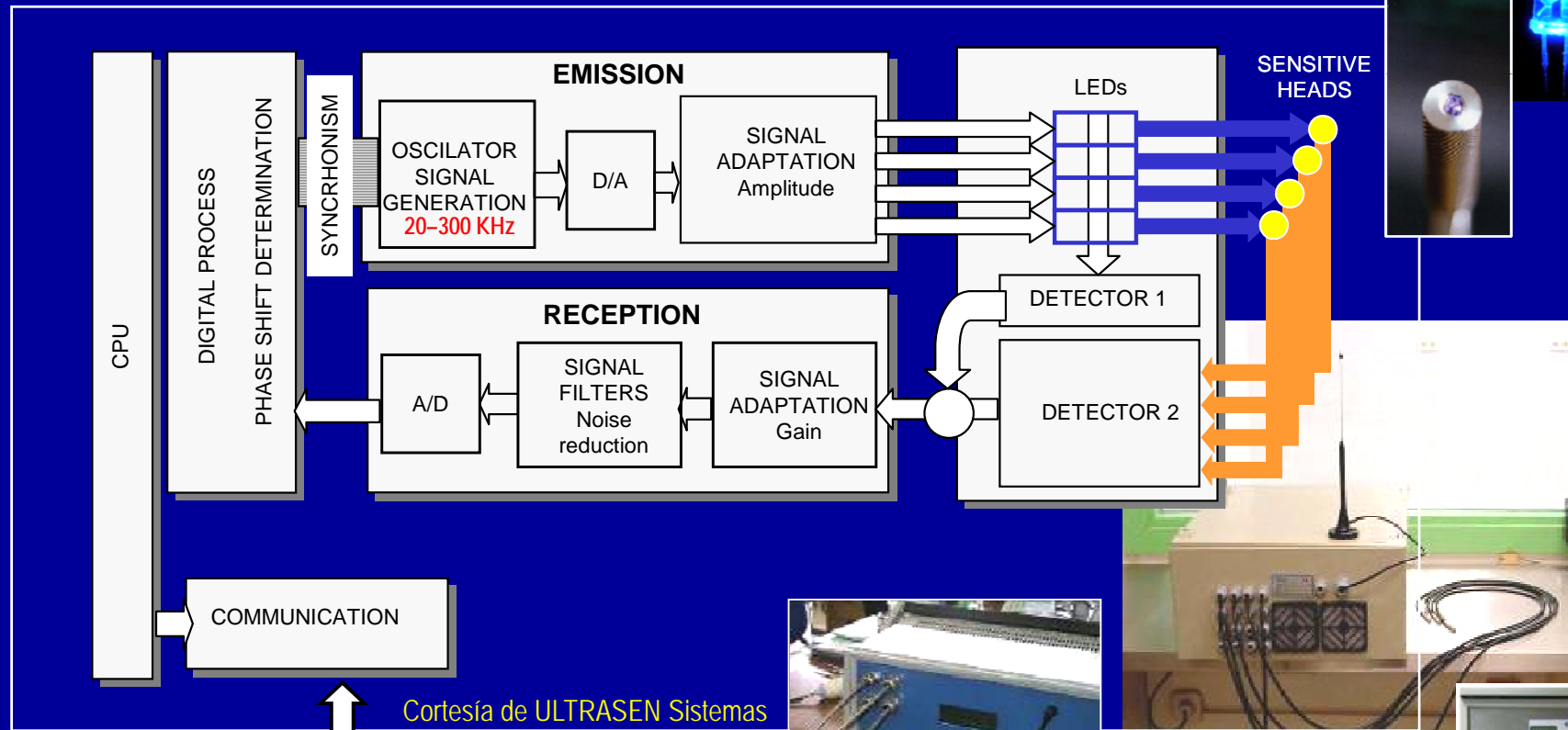


Importancia del soporte polimérico del indicador

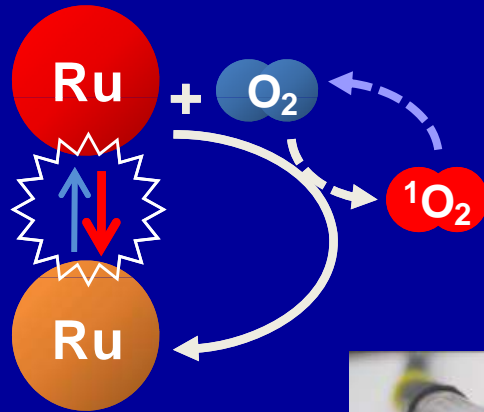


G. Orellana et al., in *Frontiers in Chemical Sensors*, Orellana and Moreno-Bondi, Eds., Springer (2005); pp. 189-225.

Un equipo optoelectrónico "a medida" de los indicadores luminiscentes

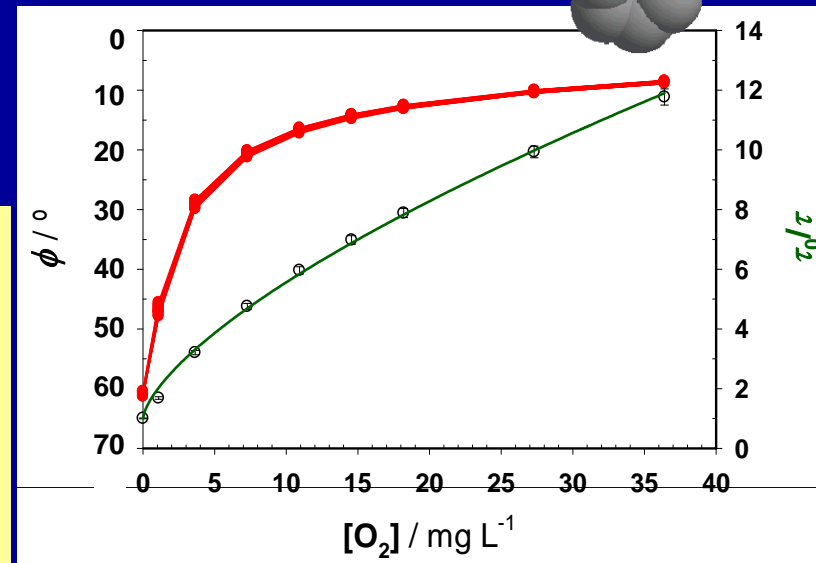
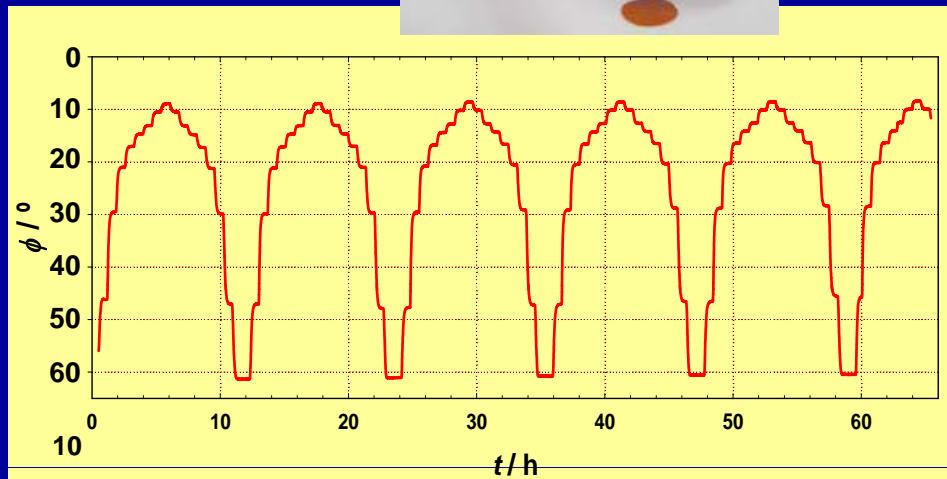
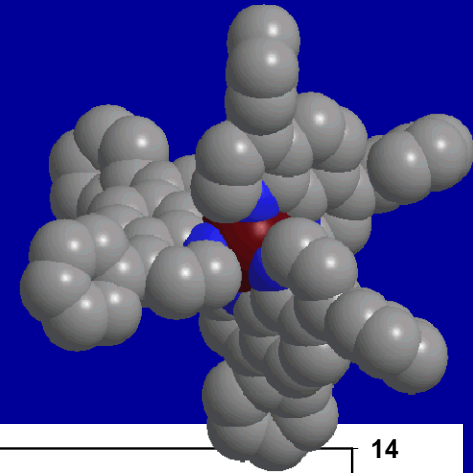


Sensores para monitorización de O₂



$$\tau_{obs} = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_q[O_2]}$$

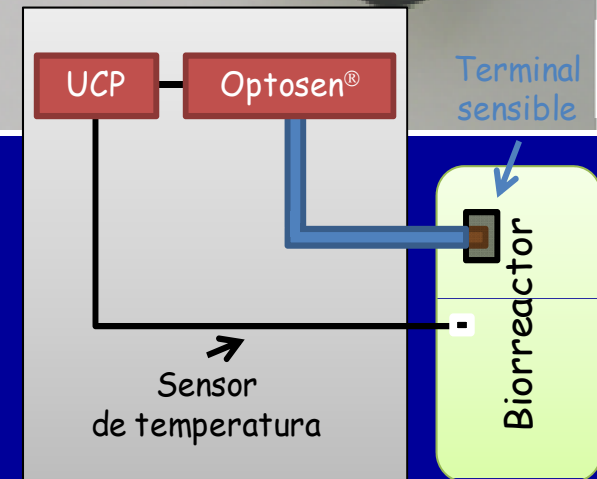
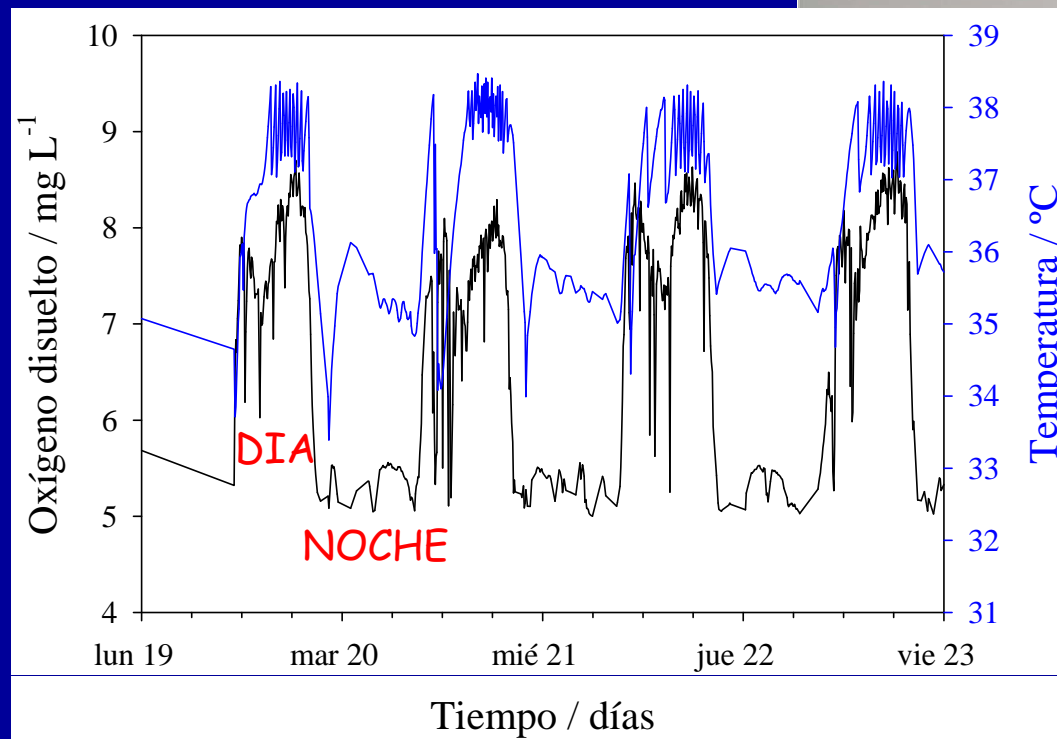
Orellana et al., *Langmuir* 2010



G. Orellana et al. in *Monitoring of Water Quality: The contribution of advanced technologies*, Colin and Quevauviller, Eds., Elsevier (1998); pp 103-116.

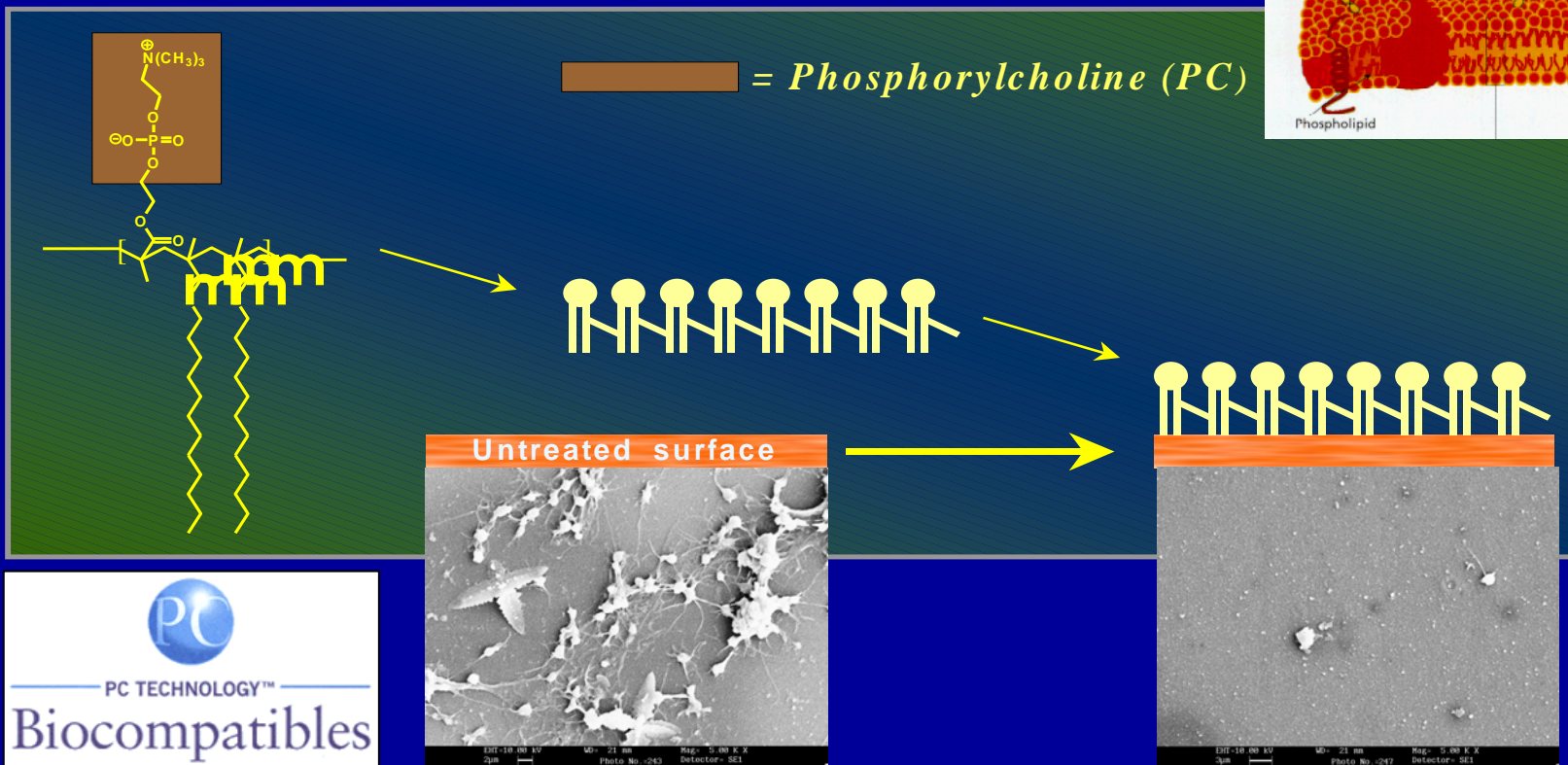
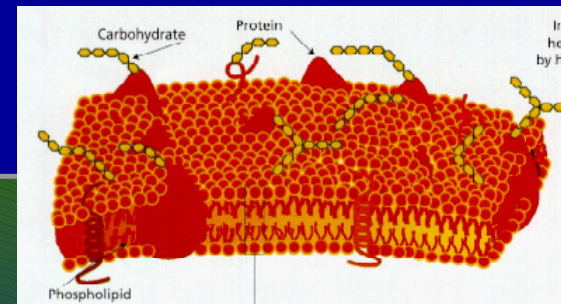
G. Orellana, in *Optical Chemical Sensors (NATO ASI Ser. Vol. 42)*, Baldini et al., Eds., Springer (2006); pp. 99-116.

Monitorización de O_2 en reactor de cultivo



Monitorización de O₂: recubrimientos "anti-biofouling" de las películas sensoras

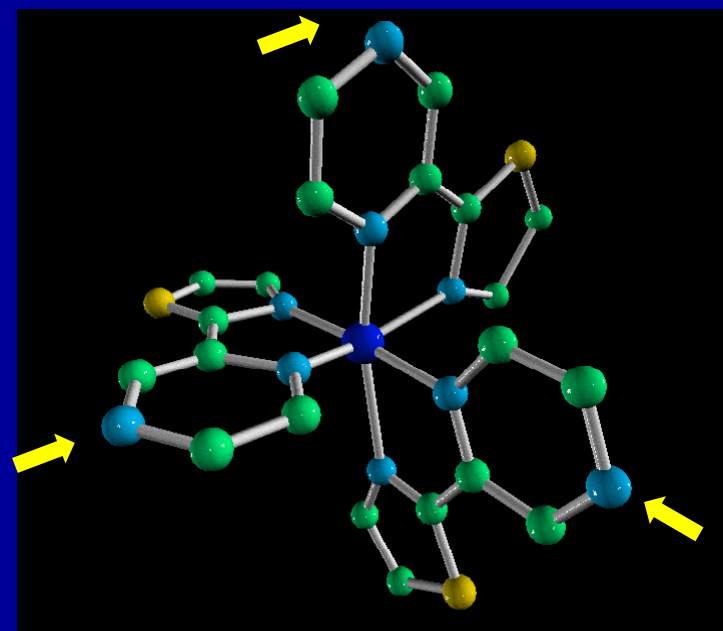
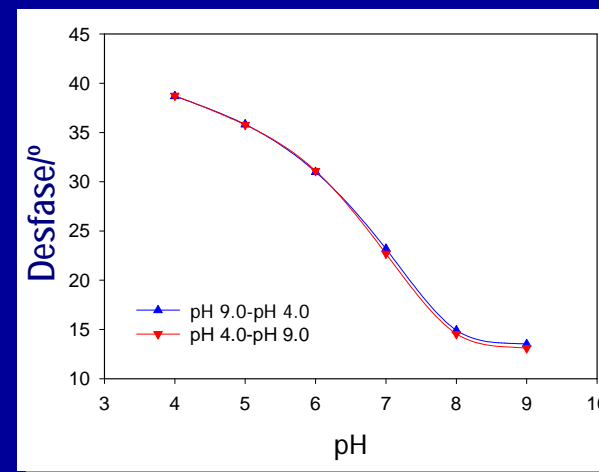
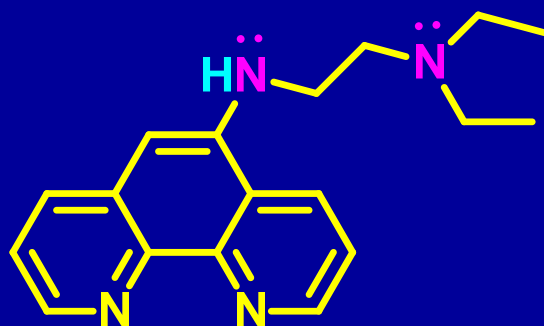
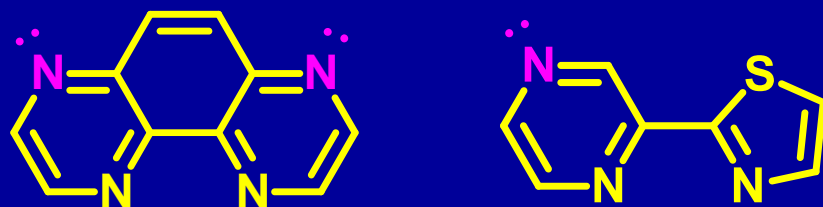
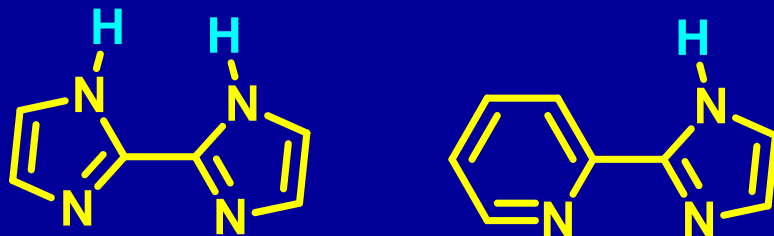
The PC technology



BIOCOMPATIBLE OPTICAL SENSOR SYSTEMS ("BOSS")

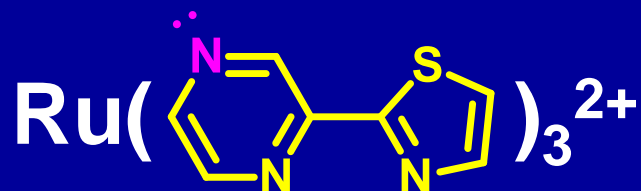
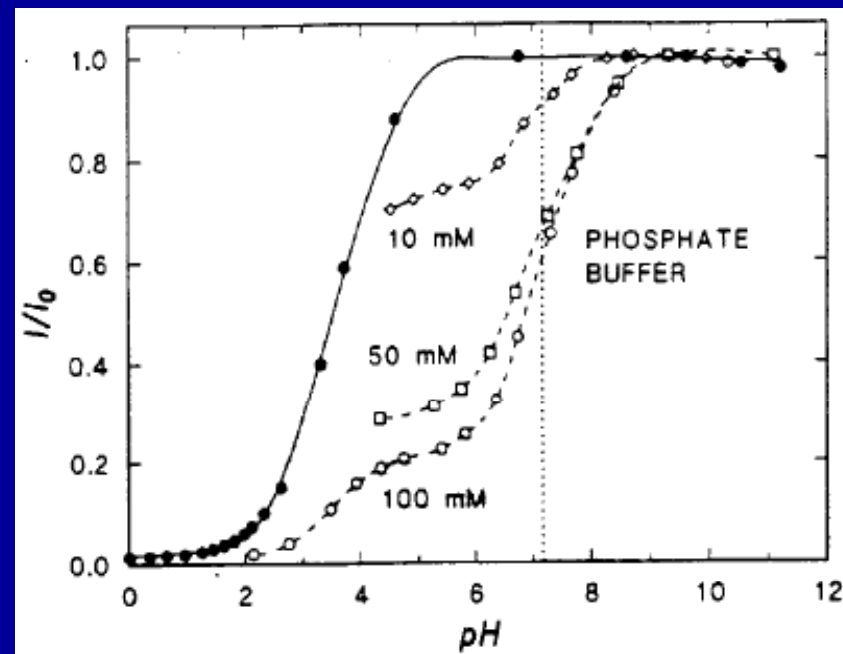
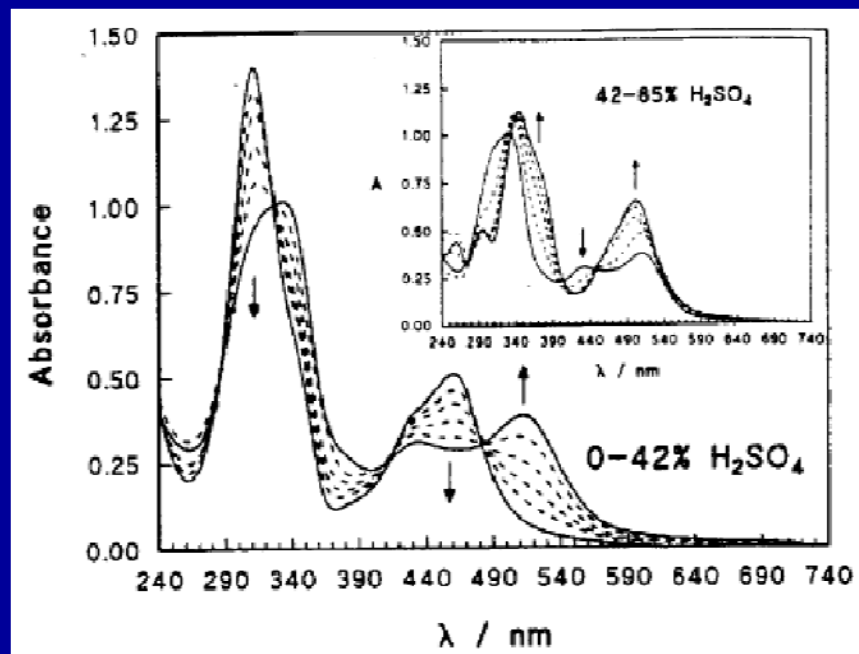
Orellana et al, *Anal. Chem.* 2001, 73, 5150

Indicadores luminiscentes para medida de la acidez/basicidad



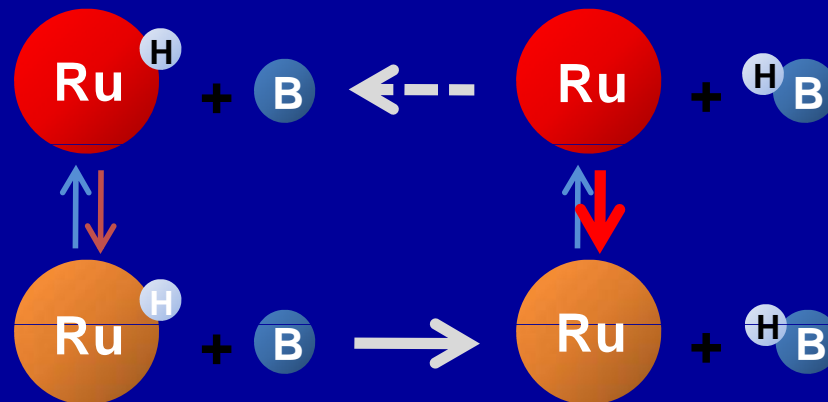
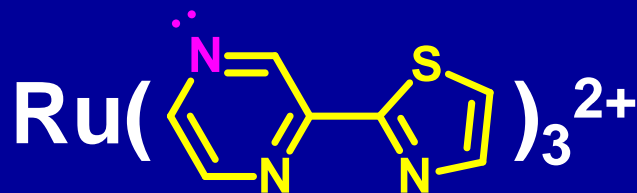
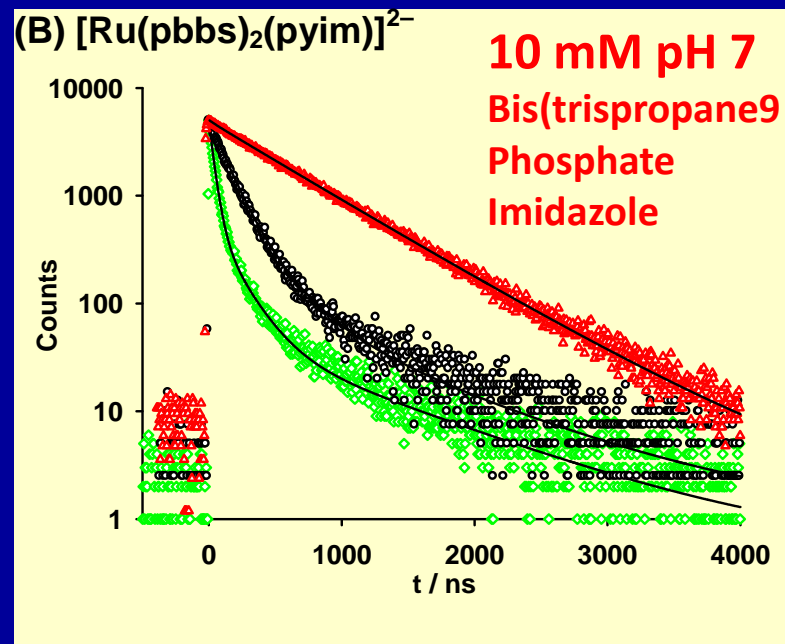
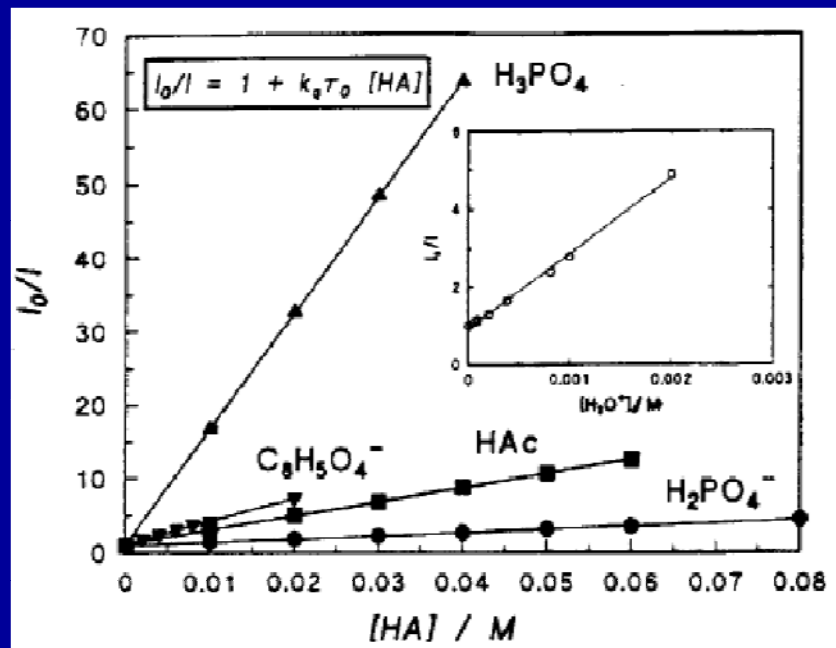
Orellana y Moreno-Bondi, *Patente Esp.* 1990

Variación de la luminiscencia con la acidez del medio (pH) (1/2)

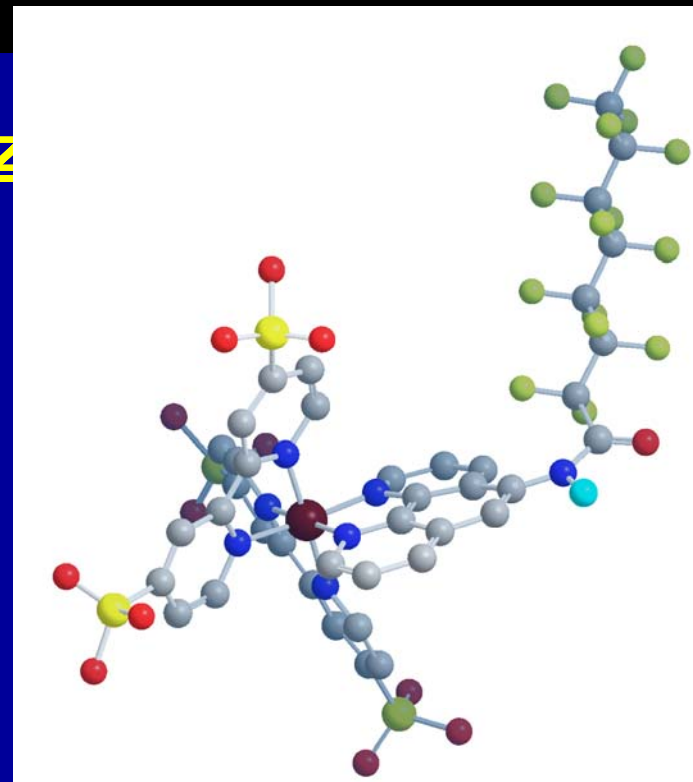
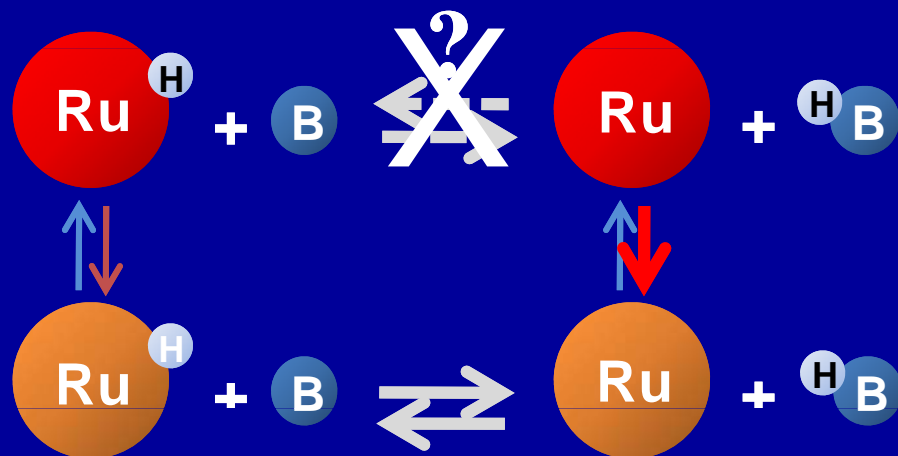


G. Orellana, M.C. Moreno-Bondi et al, *Span. Pat.* 2023593 (1990); *Anal. Chem.* 1992, 64, 2210; *Appl. Spectrosc.* 1998, 52, 1314

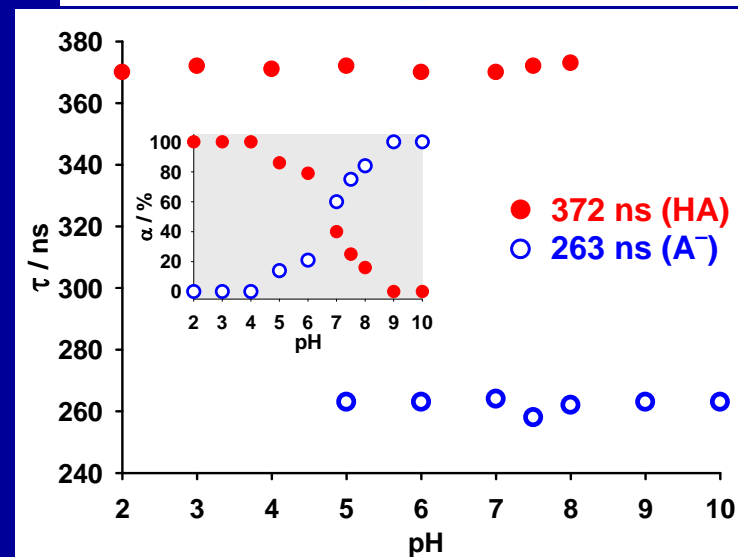
Variación de la luminiscencia con la acidez del medio (pH) (2/2)



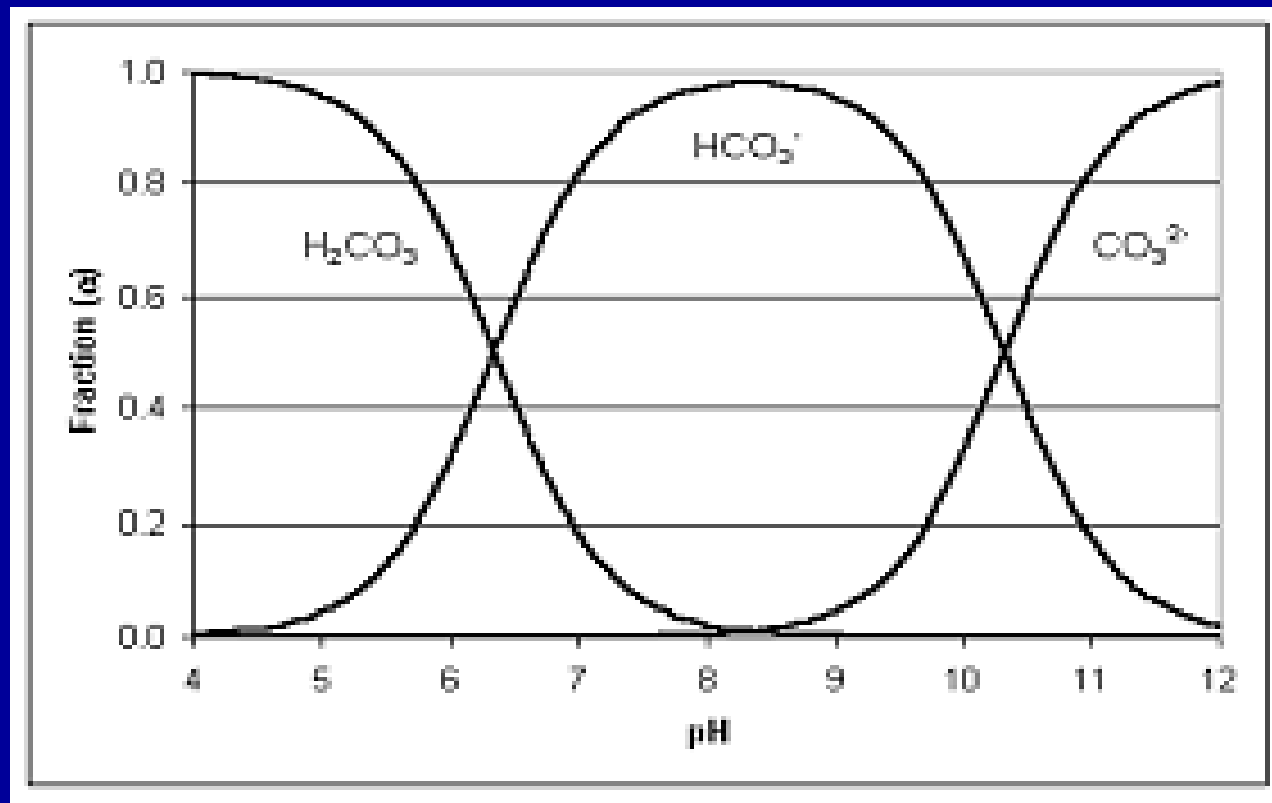
Sensores para monitorizaci ¡este sí!



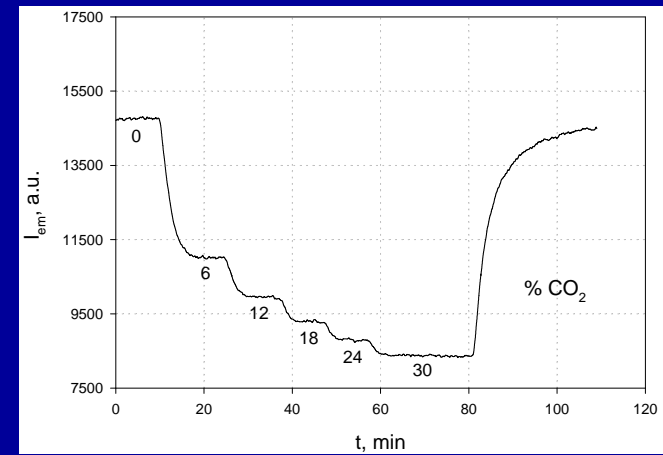
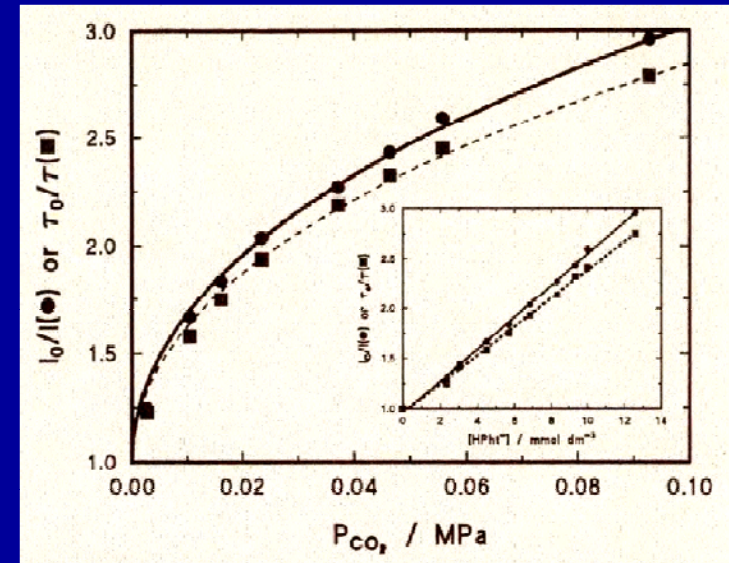
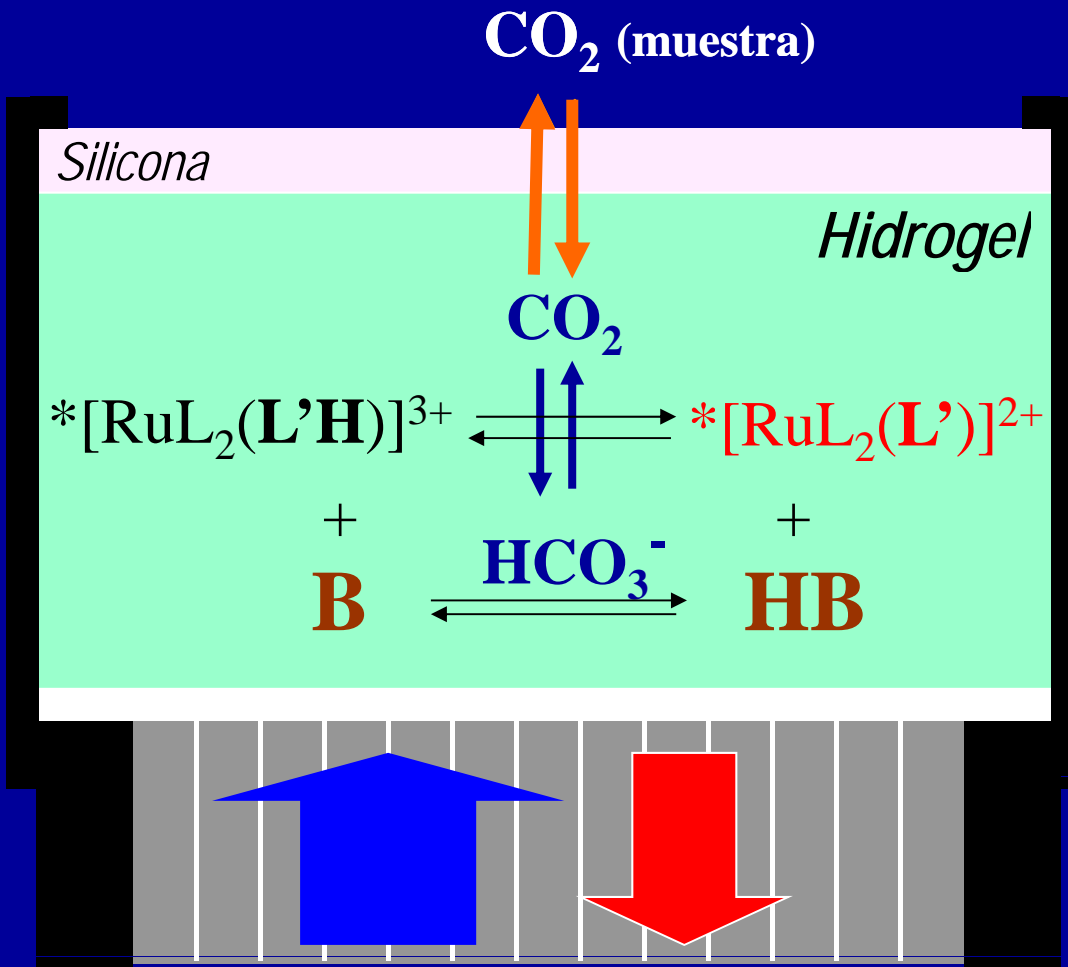
Orellana et al., *Anal. Chem.* 2010



Fabricación de un sensor de CO_2

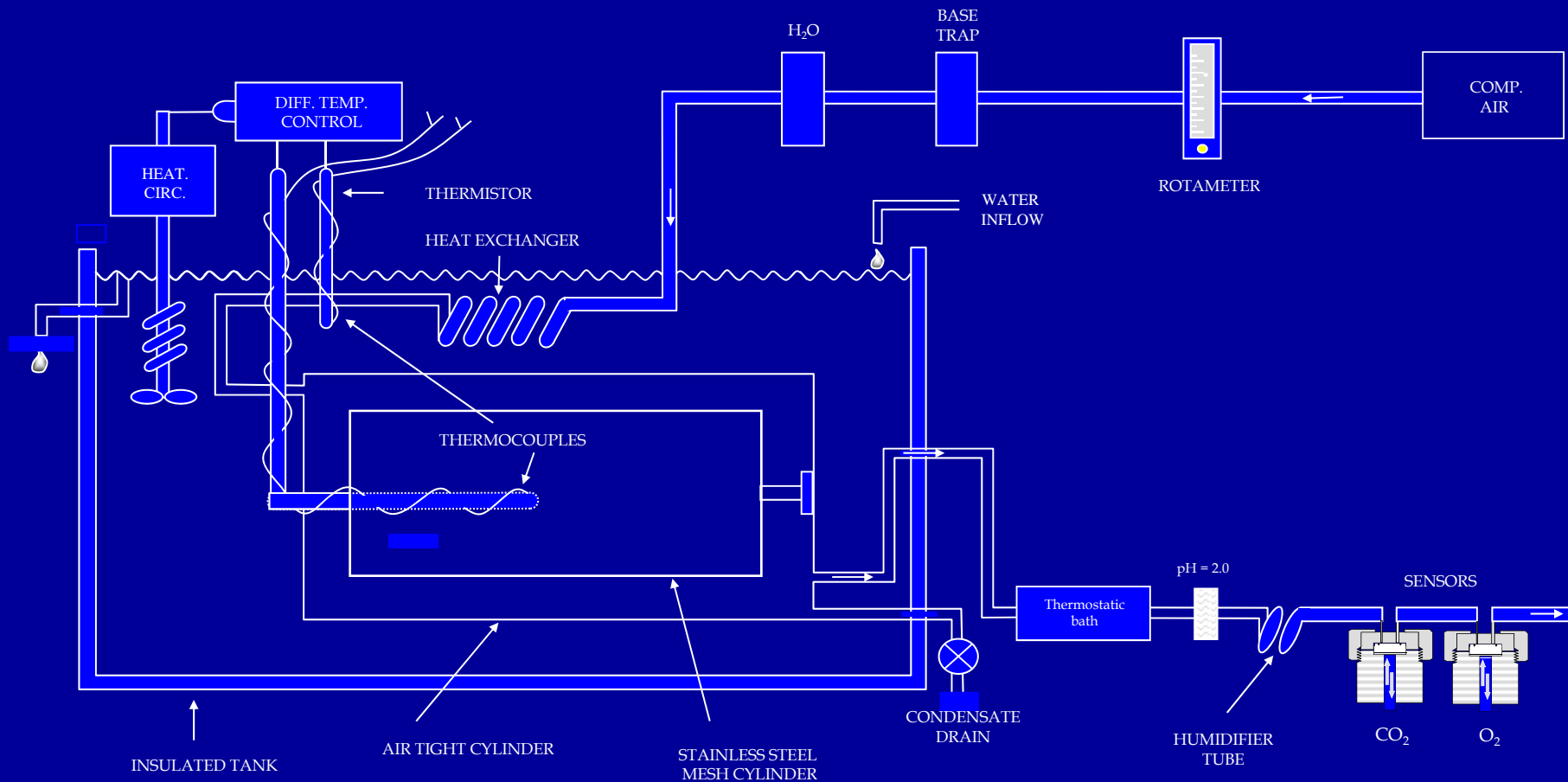


Fabricación de un sensor de CO₂



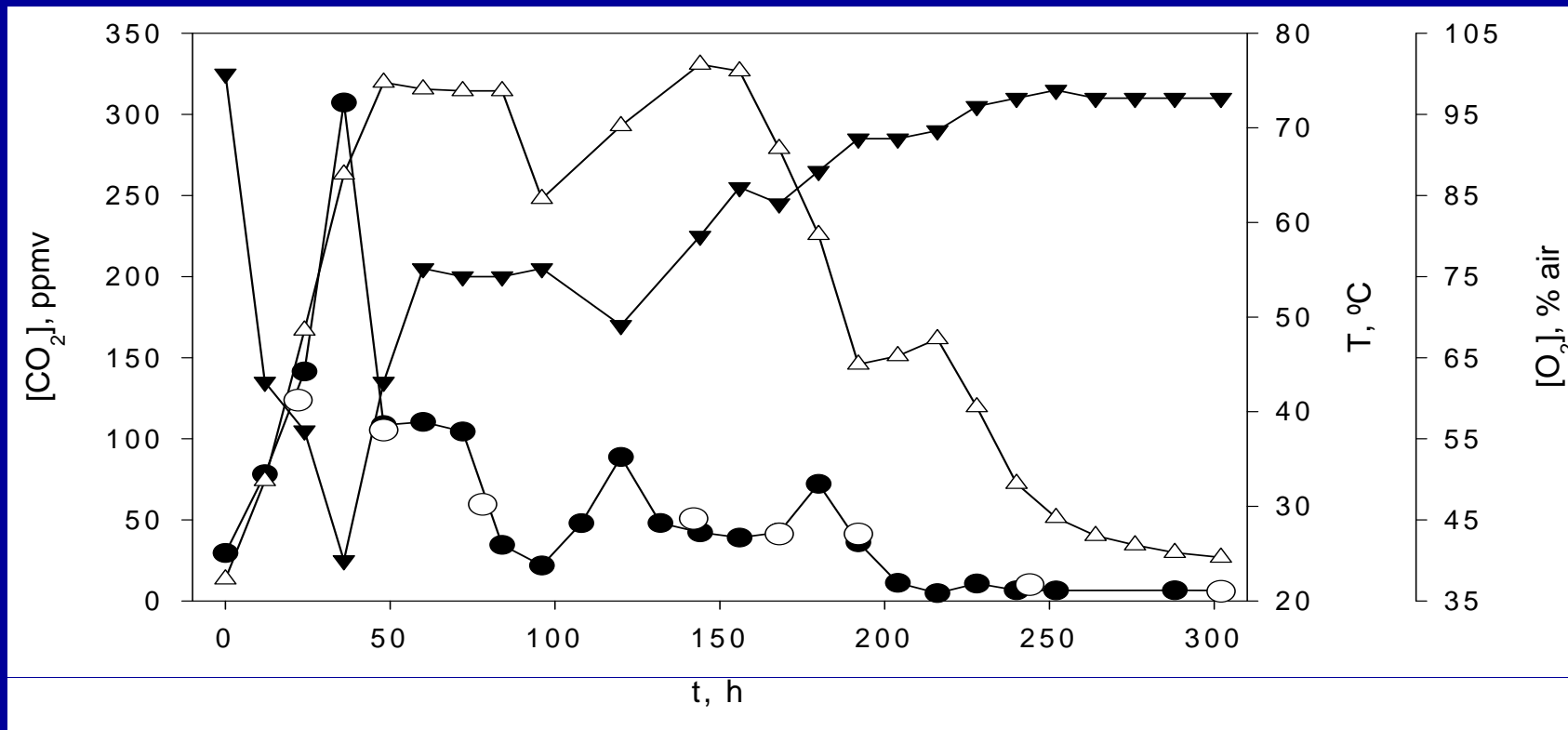
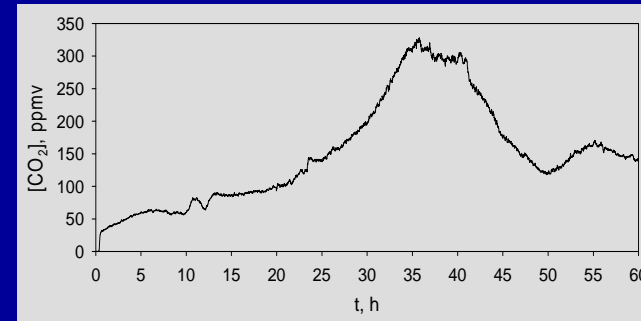
Orellana y Moreno-Bondi, *Patente Esp.* 1990

Aplicación del sensor luminiscente de CO₂ a la monitorización de compost



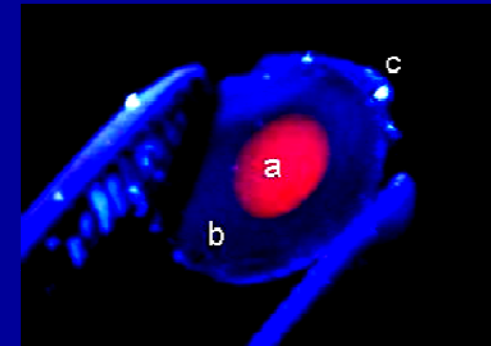
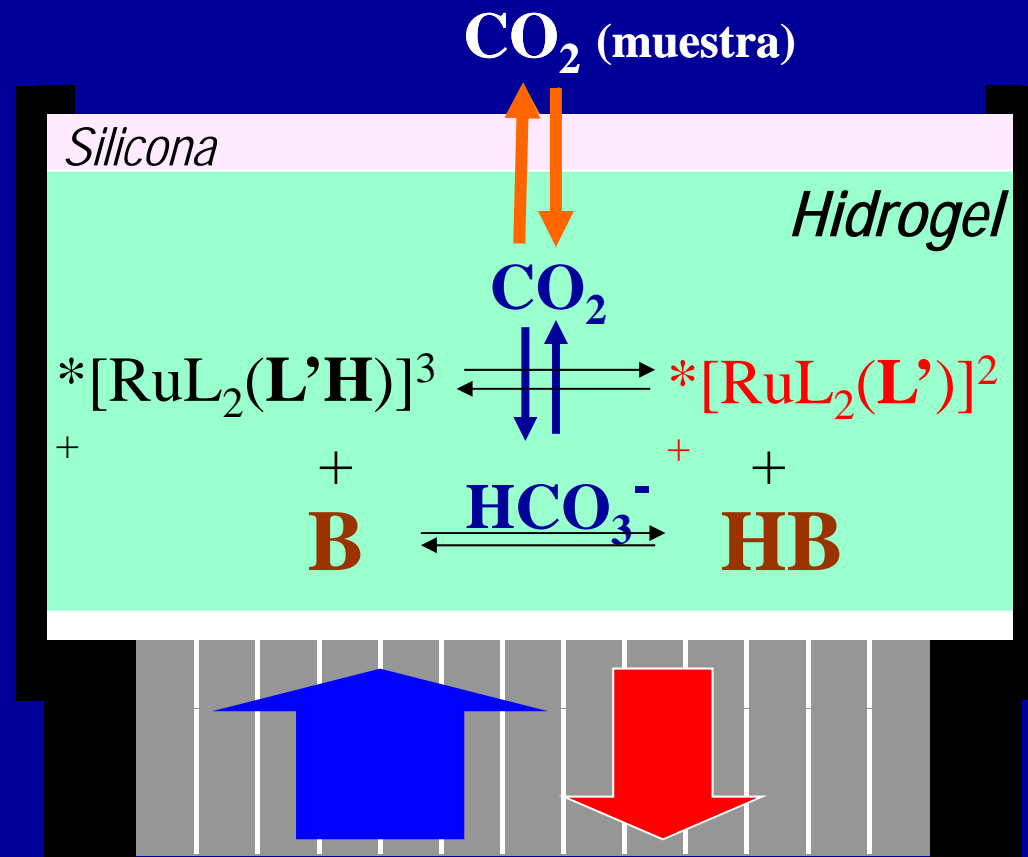
Orellana et al., *Quim. Anal. Chem.* 2000

Aplicación del sensor luminiscente de CO₂ a la monitorización de compost



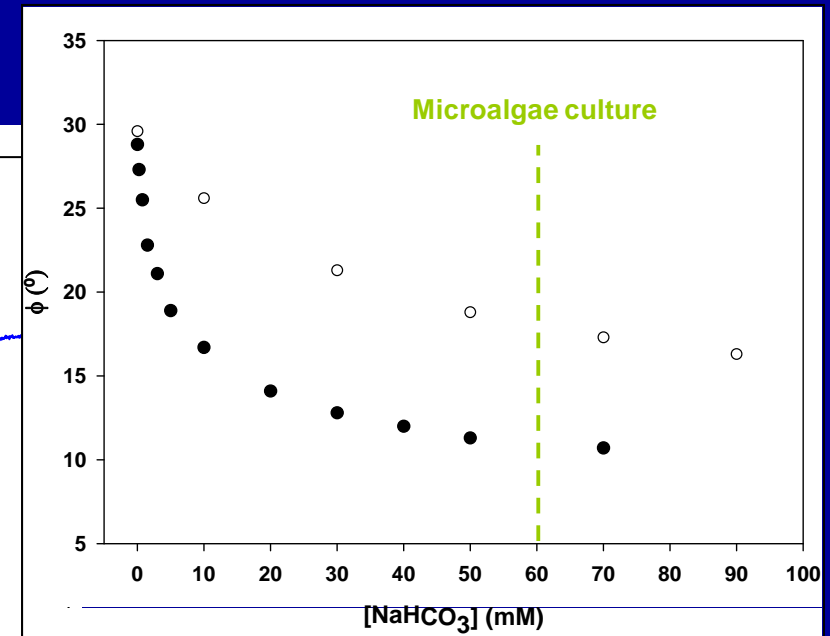
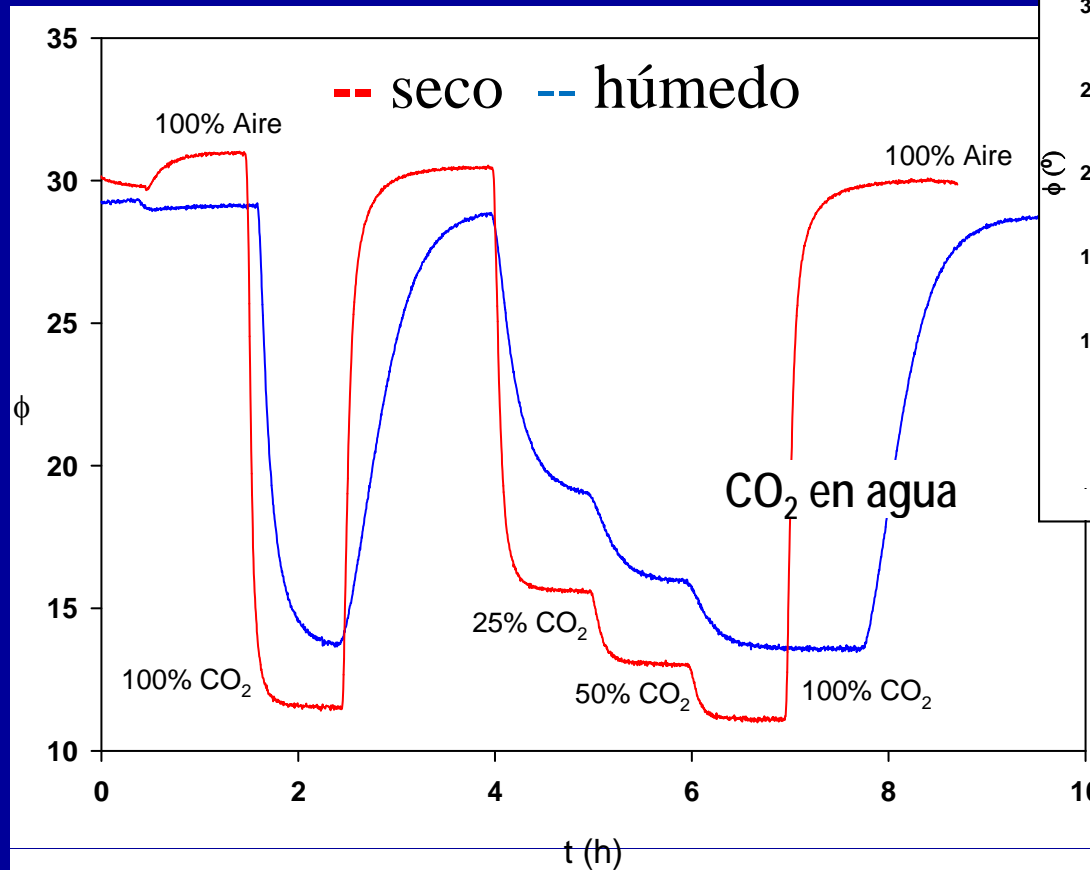
Orellana et al., *Quim. Anal. Chem.* 2000

Sensores para monitorización de CO_2 en cultivos de microalgas



Sensores para monitorización de CO_2 en cultivos de microalgas

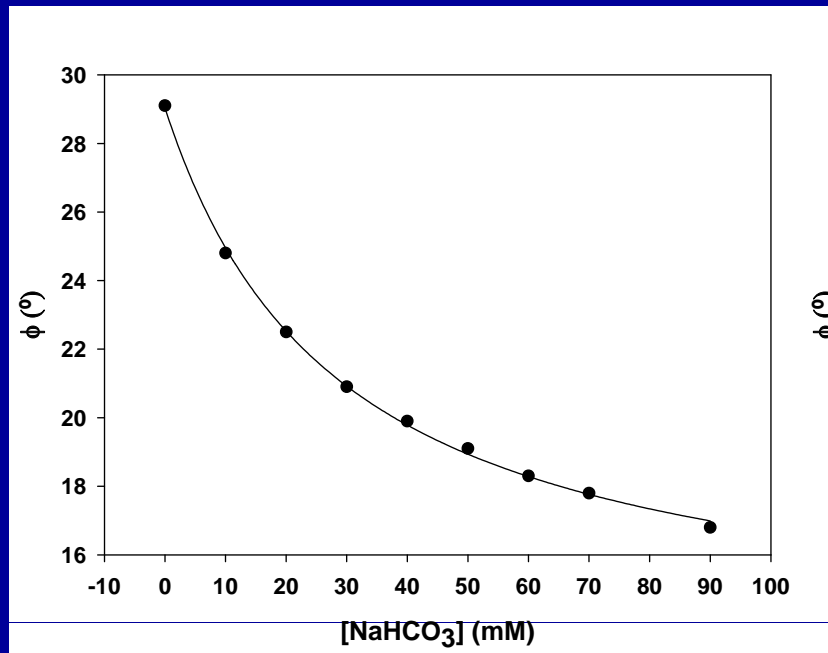
Analizador OPTOSEN®



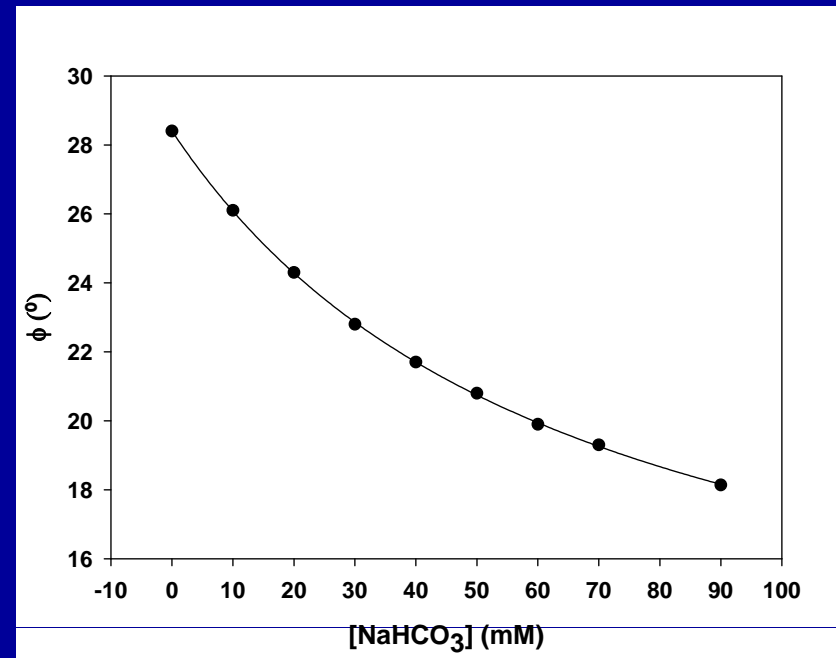
- Acidificación con:
- Buffer fosfato 7.2
 - Ác. fosfórico

Sensores para monitorización de CO_2 en cultivos de microalgas

(Líquida)

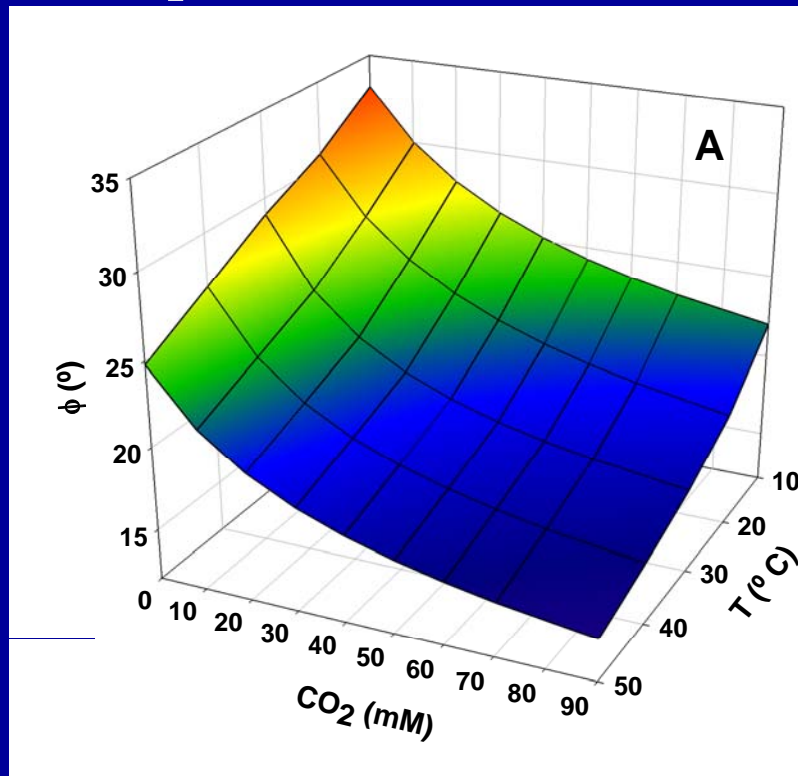


(Sólida)

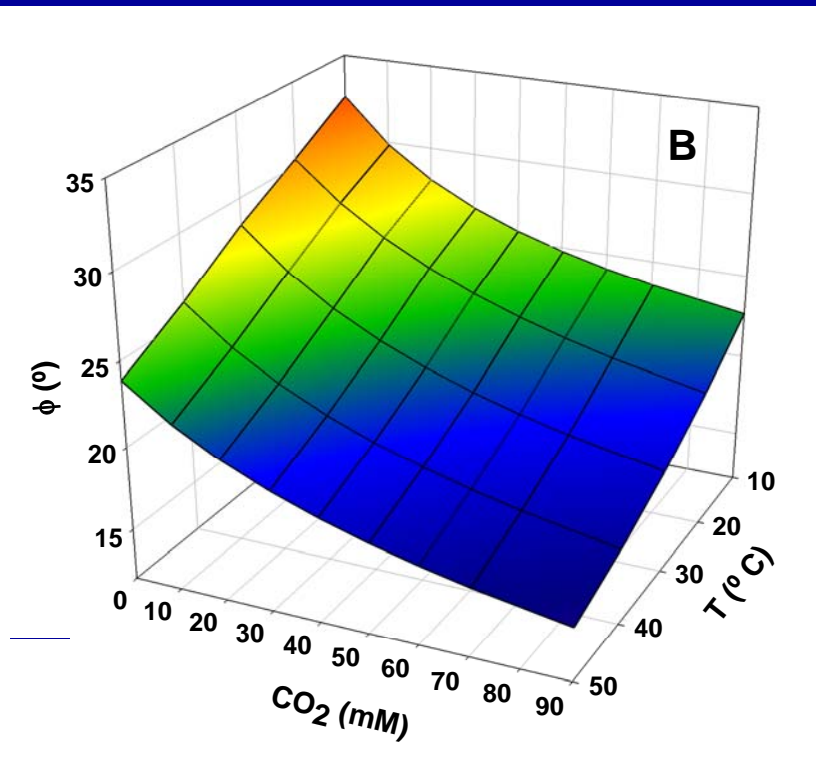


Sensores para monitorización de CO_2 en cultivos de microalgas

(Líquida)



(Sólida)



Sensores para monitorización de CO₂ en cultivos de microalgas (TIPO II)

ISO 9963-2:1996

Microalgae samples	Optical Sensor (mM HCO ₃ ⁻)	S	Standard Titration (mM HCO ₃ ⁻)	S	<i>P</i> _{val} (%)
1	66.7	1	66	0.1	37
2	66.1	1.6	65.9	0.1	87
3	66.6	2.3	64	0.1	18.4
4	82.7	3.2	81.4	0.5	63.2
5	85.2	1.5	81.9	0.4	7.6
6	82.9	2.5	82.8	3.2	94.5

S: standard deviation, *P*_{val}: probability value, three replicate samples in every case.

Conclusiones

- Un cuidadoso *diseño* de las *moléculas* indicadoras, el *polímero* para soportarlas y la *instrumentación* para interrogarlas, hace posible la fabricación de *sensores* opto-químicos competitivos y versátiles.
- El problema potencial de la *respuesta cruzada* a varios analitos puede resolverse mediante *corrección* de la señal y/o el *polímero* utilizado (soporte, barrera).
- La *miniaturización* de los dispositivos es posible con los modernos semiconductores electroluminiscentes.
- Sólo los esfuerzos *combinados* de la Química, la Ingeniería, la Óptica y la Ciencia de los Materiales dotarán a la electrónica de "sentidos" que mejoren nuestra calidad de vida.

Agradecimientos

Prof. Dr. María C. Moreno-Bondi (Dpmt. of Analytical Chem., UCM)

- Prof. David García-Fresnadillo
- Dr. Ana B. Descalzo
- Dr. Nelia Bustamante
- Dr. Laura Tormo
- Dr. Javier L. Urraca
- Dr. Juan López-Gejo
- **Dr. Clara Cano**
- Dr. Manoel Veiga
- André Santos
- Silvia Mateos
- **David Haigh**

Prof. Dr. E. Costas (Facultad de Veterinaria, UCM)

Prof. Dr. E. Muñoz (ETSI Telecomunicación, UPM)

Prof. Dr. C. Palacios (Facultad de Ciencias, UAM)



- **(Dr. Jesús Delgado)***
- **Dr. Maximino Bedoya**

The acknowledgements (2/2)

- **Spanish Ministry of Science & Innovation**
(BQU2002, PROFIT, PETRI, CTQ2006, CTQ2009, CENIT)
- **Madrid Community Regional Government**
(S-0505/AMB/0374)
- **Spanish Ministry of Education and Science**
(Doctoral grants)
- **European Union** (IV, VI FP)
- **Universidad Complutense de Madrid**



Algunas lecciones aprendidas de la colaboración Universidad-Industria

- ¡La empresa **no** es una **ONG**!
- La investigación aplicada está **escasamente valorada**:
 - ❑ por la comunidad científica
 - ❑ por la empresa
- Imprescindible un equipo **multidisciplinar**
- Necesidad de **proteger** las invenciones (patentes)
- La Universidad presta un **escaso apoyo** a sus profesores
- Un buen **descubrimiento** en el laboratorio es necesario, pero no suficiente (*la ciencia en el mundo real es dura...*)
- La tecnología no crea productos, sino la **demanda**
- La realización de ensayos preliminares en condiciones **reales** y la obtención de **patentes** ayuda en los primeros contactos.