

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**Nanoesferas Mesoporosas de Hematita (α -Fe₂O₃) y Hematita Modificada
con Plata (Ag/ α -Fe₂O₃) para Sensores de Gas a Temperatura Ambiente**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

DANIEL SANTOS GARCÍA OSORIO

ASESOR:

Dr. Gino Italo Picasso Escobar

LIMA – PERÚ

2020

*A mis padres y hermanos por su
amor infinito y sus memorables enseñanzas*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por darme vida y salud durante toda la etapa de realización de la tesis. También le agradezco por las fuerzas que me dio para ser constante en el objetivo y empeñoso en el trabajo hasta su finalización.

Agradezco a mis padres, Alicia y Santos, y mis hermanos, Pilar, Martin y Manolo, por el constante apoyo para terminar la tesis, los acertados consejos para superar las dificultades y la excelente motivación diaria que me brindan desde Chimbote para crecer profesionalmente.

Agradezco a mi asesor, el profesor Dr. Gino Picasso Escobar, por las enseñanzas de química y la investigación científica, el soporte académico y financiero, los consejos académicos y personales para mi desarrollo personal y el tiempo dedicado al desarrollo, divulgación y finalización del trabajo presentado.

Agradezco a la profesora Dr. Pilar Hidalgo Falla por la ardua colaboración en la realización de la parte experimental y escrita de la tesis, por el tiempo dedicado a la divulgación del trabajo en papers y congresos, y por disponibilizar su laboratorio de la Universidad de Brasilia para realizar los ensayos del sensor.

Agradezco al profesor Dr. Henrique Estanislau Maldonado Peres por abrir las puertas de su laboratorio de la Universidad de São Paulo para hacer los estudios de sensoramiento, por la atención y la asistencia durante mi estadía, por capacitarme en la operación del equipo Analizador de Semiconductores usado en los ensayos del sensor y por colaborar notablemente en las correcciones del paper publicado.

Agradezco a Josué Gonçalves por la colaboración en la obtención de las imágenes TEM y STEM y por las sugerencias para la mejora del trabajo publicado.

Agradezco al Prof. Neyra Arce por colaborar con los análisis de vapores de etanol y gases por cromatografía de gases.

Agradezco a los asistentes de laboratorio Amed y Denisse por su disponibilidad para atender nuestras necesidades de reactivos y materiales y por su asistencia en resolver las dificultades técnicas presentadas durante el proyecto.

Agradezco a mis amigos y también colaboradores, Raúl, Alfredo, Diego, Alejandro, José, Samuel, Jim y Ricardo, por todos los momentos compartidos durante la universidad, por los consejos académicos y personales, por el apoyo total en todo momento, por las largas discusiones de ciencia y por soñar juntos en llevar la química del Perú a un siguiente nivel.

Agradezco a mis colegas y amigos del grupo FISICOQUÍMICA: Mario, Rómulo, Cconislla, Ivan, Charles y Miguel. Su empeño, dedicación y compromiso de cada uno de ellos con su proyecto me motivó a tornarme un mejor investigador contribuyendo al crecimiento del grupo.

Agradezco a las instituciones Fondecyt, IGI y CONCYTEC por disponer de los recursos económicos necesarios para el desarrollo del proyecto. Además, por el dinero cubierto para las estancias en Brasil y la participación del congreso internacional de materiales en Rio de Janeiro – Brasil.

*“Un científico en su laboratorio no es solo un técnico: es también un niño
colocado ante fenómenos naturales que le impresionan”*

(Marie Curie)

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	1
RESUMEN	12
ABSTRACT	13
CAPÍTULO I	14
1 INTRODUCCIÓN	14
1.1 Objetivos	14
1.1.1 Objetivo general	14
1.1.2 Objetivos específicos	14
1.2 Estado del Arte	15
1.3 Justificación	17
1.4 Hipótesis	18
CAPÍTULO II	19
2 FUNDAMENTO TEÓRICO	19
2.1 Metodologías actuales para cuantificar etanol o vapor de etanol	19
2.2 Sensor de gas: Fundamentos, Clasificación y Propiedades	21
2.2.1 Sensor de gas de combustión catalítica	21
2.2.2 Sensores de gas de absorción de Infrarrojo	22
2.2.3 Sensores de gas electroquímico	22
2.2.4 Sensores de gas de conductividad térmica	23
2.2.5 Sensores de gas de óxidos metálicos semiconductores (Chemiresistors)	24
2.3 Sensores de gases comerciales: Vapor de etanol	26
2.4 Óxidos Metálicos Semiconductores como Sensores de Gas	27
2.4.1 Óxidos semiconductores	28
2.4.2 Funcionamiento y Parámetros de la fase activa	30
2.4.3 Mecanismo general de detección del gas	32
2.4.4 Influencia del tamaño de partícula	34
2.4.5 Efecto del dopante	36
2.5 Hematita pura y modificada como sensor de gas	37
2.5.1 Propiedades de los óxidos de hierro	37
2.5.2 Estructura cristalina de la hematita	38
2.5.3 Propiedades semiconductoras de la hematita	39
2.6 Síntesis de nanopartículas	40
2.6.1 Método de coprecipitación	40

2.6.2	Química de la formación de óxidos metálicos vía sol gel: Modelo de carga parcial	41
2.6.3	Aplicación del modelo PCM: Comportamiento Ácido-Base del precursor	42
2.6.4	Hidrólisis del precursor	43
2.6.5	Condensación del catión.....	44
2.6.6	Formación del sólido.....	46
2.6.7	Teoría de la Nucleación	46
2.6.8	Teoría de Crecimiento de nanopartículas.....	48
2.7	Construcción del sensor: Método Screen Printing	50
CAPÍTULO III.....		51
3	PARTE EXPERIMENTAL	51
3.1	Materiales de partida:.....	51
3.2	Procedimiento experimental	51
3.3	Preparación de los sensores	53
3.4	Caracterización	56
3.4.1	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.....	56
3.4.2	Análisis de difracción de rayos x (XRD).....	56
3.4.3	Sorción de N ₂ (método BET).....	57
3.4.4	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS).....	57
3.4.5	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM) con microanálisis EDS.....	58
3.4.6	Microscopía electrónica de barrido por transmisión (STEM).....	58
3.4.7	Sistema experimental para detección de gases	59
CAPÍTULO IV		63
4	RESULTADOS Y DISCUSIONES	63
4.1	Formación de la hematita pura y modificada con plata.....	63
4.2	Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido	66
4.3	Análisis de difracción de rayos x.....	68
4.4	Sorción de N ₂ (Método BET)	69
4.5	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	70
4.6	Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FEG-SEM/EDS)	72
4.7	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	73
4.8	Ensayos del sensor	75
4.8.1	Prueba de resistor.....	75
4.8.2	Señal de sensores en vapor de etanol: Efecto de la Ag.....	76

4.8.3	Efecto de la carga metálica .	78
4.8.4	Curva de calibración para vapor de etanol: Ag/Fe ₃ O ₄ 3% m/m	79
4.8.5	Prueba de selectividad: Ag/Fe ₃ O ₄ 3 % m/m	80
4.8.6	Pruebas para metil mercaptano CH ₃ SH	81
CAPÍTULO V		84
5	CONCLUSIONES	84
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de un sensor de gas de combustión catalítica. Se muestra las bobinas de platina y el recubrimiento con alúmina pura (inactivo) y alúmina con Pd (activo). Adaptado de la referencia (19).....	21
Figura 2. Diseño de un sensor de gas infrarrojo mostrando la fuente de radiación infrarroja, el camino óptico, la cámara de gas y los detectores. Adaptado de la referencia (19).....	22
Figura 3. Partes de un sensor de gas electroquímico. En rojo se muestra el montaje de los electrodos de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo. Adaptado de la referencia (20)	23
Figura 4. Representación de un sensor de gas de conductividad térmica mostrando el circuito “Puente Wheatstone” (amarillo), la cámara de gas analito (crema) y la cámara de gas de referencia (verde).....	23
Figura 5. Diseño de un sensor de gas de OMS, se muestran capa por capa la fase activa (marrón) y el circuito que mide la diferencia de conductividad eléctrica(amarillo). Adaptado de la referencia (21).....	24
Figura 6. Sensores comerciales de vapor de etanol. (Izquierda) Sensor de OMS Figaro TGS 2620. (Derecha) Sensor de OMS Henan Hanwei Electronics MQ-3 con una placa arduino, se muestran la conexiones a la fuente de voltaje (rojo), tierra (negro), salida analógica (verde) y/o salida digital (amarillo).	27
Figura 7. Representación esquemática de la teoría de bandas tomando como ejemplo un metal alcalino.....	29
Figura 8. Imagen de la banda de valencia, banda de conducción y nivel de fermi para la hematita como semiconductor tipo n.....	29
Figura 9. Representación de sensores de gases en diferentes sustratos. (a) Alumina en forma de tubo, (b) alumina en forma de placa y (c) microscopía de un filme depositado sobre una placa de alúmina.....	30
Figura 10. Función transductor y receptora de un sensor de gas semiconductor: a) superficie, provee la función receptora, b) microestructura de la capa sensor, provee la función transductora y c) elemento, capaz de detectar el cambio en la resistencia de salida de la capa sensitiva, depositada sobre un microelectrodo interdigital.	31
Figura 11. Tiempo de respuesta ($T_{90\%}$) y tiempo de recuperación ($T_{90\%}$) en una señal de respuesta eléctrica.....	32
Figura 12. Ilustra el enlace de la especie de oxígeno en la superficie y su posición en el modelo de bandas. E_c , E_v , E_F denotan la energía de la banda de conducción, banda de valencia, y el nivel de Fermi, mientras que Λ_{aire} denota el espesor de la capa	

espacio-carga, y $eV_{\text{superficie}}$ la barrera de potencial. Los electrones conductores se representan como e^- y $+$ representa sitios donadores. (Adaptado de referencia (33)).....	33
Figura 13. Modelo de bandas y estructural para partículas con $D \ll 2\lambda_{\text{air}}$ el cual produce el caso de bandas planas: a) estado inicial, b) el efecto de CO en la posición de la banda de conducción E_c	35
Figura 14. Mecanismo de detección para dopantes metálicos u óxidos metálicos: a) sensibilidad electrónica, donde el dopante es un aceptor de electrones y el potencial redox químico es cambiado por la reacción con el analito; b) sensibilidad química por activación del analito (H_2) seguido por spill over y cambio de la concentración de oxígeno superficial.	37
Figura 15. a) Diagrama de la estructura cristalina de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).b) Arreglo tridimensional de octaedros unidos por las caras. Adaptado de la referencia (39).	38
Figura 16. Representación del aumento del band gap con el tamaño de partícula.....	40
Figura 17. Diagrama de la energía libre de Gibbs de la formación de nanopartículas. Adaptado de la referencia (45).....	48
Figura 18. Esquema del crecimiento de una nanopartícula. Adaptado de la referencia (43).....	49
Figura 19. Diagrama de flujo de la síntesis de nanopartículas de hematita dopado con Ag. Método de coprecipatación.....	52
Figura 20. Sistema de reacción ensamblado para la síntesis de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puro y modificado.	53
Figura 21. (a) Imagen real, se observa, de izquierda a derecha, la muestra 2, muestra 4, muestra 6 y muestra 7. (b) Substrato de alúmina – parte blanca- con cuatro electrodos interdigitados de oro – parte gris- para las medidas del sensor.	55
Figura 22. Diagrama de flujo para la construcción y evaluación de los sensores.	55
Figura 23. Representación esquemática del sistema de medidas del sensor. Los flujómetros permiten encontrar el caudal requerido para las distintas concentraciones de gas. Las válvulas solenoides abren el paso del aire seco a la cámara de análisis para limpieza del sensor. Así mismo, los sensores están dentro de la cámara y conectados al equipo Agilent B1500A. Una resistencia Ni-Cr está ubicada debajo del sensor para el caso de temperaturas altas de trabajo.	59
Figura 24. TG y DSC de FeOOH/Ag 3% m/m.	67
Figura 25. Difractogramas de las muestras preparadas por el método de coprecipitación. Se puede observar los índices de Miller sobre el gráfico indicando la coincidencia con patrones de JCPDS – International Centre for Diffraction Data N° 33-0664. El pico más intenso se encuentra en $2\theta = 33,12^\circ$	68

Figura 26. Difractograma de la muestra HEAg10 mostrando los índices de Miller de la delafossita $3R\text{-AgFeO}_2$. El pico más intenso se encuentra en $2\theta = 36^\circ$	69
Figura 27. (Izquierda) Isotermas de adsorción de las muestras HE, HEAg1, HEAg3 y HEAg5. (Derecha) Distribución de los tamaños de poro calculados por el método BJH.	70
Figura 28. Isotherma de adsorción de la hematita dopado con Ag 0,5%. En la parte superior izquierda de la imagen se muestra una isoterma tipo IV referencial.	71
Figura 29. Imagen SEM de la muestra HEss.....	72
Figura 30. Imágenes SEM de las muestras (a) HEAg1, (b) HEAg3 y (c) HEAg5. Barra de escala: 200 nm.	73
Figura 31. Imagen TEM del material HE que revela el efecto del surfactante, partículas nanométricas con forma esférica. Inset: Distribución de tamaño de partícula con media de 76 nm.....	74
Figura 32. Imágenes con microscopio STEM del sólido HEAg3. (a,c) Modo campo claro y (b,d) campo oscuro para identificación de elementos con diferente número atómico, Ag y Fe. (e) Material visto en modo TEM para análisis de morfología y tamaño de partícula. (f) Imagen HRTEM reconociendo los planos cristalinos de la hematita y plata metálica en el nanocompuesto.....	75
Figura 33. Curvas de voltaje vs corriente a temperatura ambiente para los sensores de muestras puras y modificadas con Ag.	76
Figura 34. Estudio de la influencia de la Ag en la sensibilidad del sensor: (a) Comparación de la señal de respuesta de los sensores para 35 ppm de vapor de etanol a temperatura ambiente. (b) Variación de las señales con la concentración del vapor de etanol y la cantidad de Ag adicionada.....	77
Figura 35. Variaciones del (a) tiempo de respuesta y (b) tiempo de recuperación de los sensores a diferentes concentraciones de vapor de etanol.....	78
Figura 36. Estudio del sensor de mayor sensibilidad HEAg3 para detección de vapor de etanol. (a) Respuestas del sensor a través del tiempo para concentraciones entre 2 a 35 ppm de vapor de etanol. (b) Curva de calibración con análisis por triplicado por punto.	79
Figura 37. Comparación de la respuesta a temperatura ambiente (25°C) del sensor HEAg3 para diferentes analitos.	80
Figura 38. Influencia de la masa de Ag sobre la hematita para la detección de 80 ppm de metil marcaptano a temperatura ambiente.....	82
Figura 39. Estudio de la muestra HEAg3 como sensor de metil mercaptano a temperatura ambiente. (Izquierda) Análisis de diferentes concentraciones del gas	

disuelto en aire seco, 20 - 80 ppm. (Derecha) Curva de calibración con análisis de duplicado por punto. 83

Figura 40. Mecanismo de detección de metil mercaptano en el sensor de gas de hematita modificada con plata ($\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Primero, la molécula CH_3SH se quimiadsorbe debido a la acción de la plata. Seguido ocurre la reacción de la molécula con el O_2^- generándose CO_2 , SO_2 , H_2O y electrones libres (e^-) realizando cambios de señales eléctricas proporcionales a la concentración del gas. Adaptado de la referencia (54) 83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Evaluación comparativa de los tipos de sensores más usados. Escala de calificación en orden descendiente: Excelente (A), Bueno (B), Moderado (C) y Pobre (D). Adaptado de la referencia (22).....	25
Tabla 2. Resumen de aplicaciones atendidas por sensores de gases de la empresa Figaro Engineering Inc. (23).....	26
Tabla 3. Óxidos metálicos sensores dopados y su gas analito. ⁽⁸⁾	36
Tabla 4. Algunos óxidos de hierro con su tipo de arreglo cristalino.....	38
Tabla 5. Fase activa del sensor preparado por el método de coprecipitación.....	53
Tabla 6. Materiales para preparar los sensores.....	54
Tabla 7. Lista de sensores preparados en este trabajo y usados para las medidas de gas.....	55
Tabla 8. Características principales del microscopio electrónico de barrido	58
Tabla 9. Parámetros del test de resitor. Estas medidas son para un electrodo mientras que su par se encuentra en conexión a tierra.	60
Tabla 10. Valores de voltaje-corriente para cada sensor.	61
Tabla 11. Concentración de los patrones preparados para la curva de calibración. ...	61
Tabla 12. Gases usados para evaluar la selectividad del sensor.....	62
Tabla 13. Muestras con sus respectivos tamaños de grano y área superficial BET	69
Tabla 14. Composición elemental y energía de enlace de Fe 2p _{3/2} y Ag 3d _{5/2} de las muestras puras y modificadas.	71
Tabla 15. Tiempo de respuesta y recuperación de la muestra HEAg3 con diferentes concentraciones iniciales de metil mercaptano en el rango de 20 a 80 ppm.	83

ABREVIATURAS

Hematita: α -Fe₂O₃ alfa-trióxido de dihierro.

Ppm: Partes por millón.

Band gap: Diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de un material sólido (aislantes o semiconductores).

STEM: Microscopía de transmisión con barrido.

XRD: Difracción de rayos X.

XPS: Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

EDX: Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva.

Insitu: Análisis en el lugar de la reacción.

VOCs: Compuestos orgánicos volátiles.

Chemiresistors: Material que cambia su resistencia eléctrica al cambiar su entorno químico.

Pellistore: Sensor de combustión catalítica.

OMS: Óxido metálico semiconductor.

Λ: Región o área de depleción de un semiconductor producida por la inmovilización de los portadores de carga.

RESUMEN

El análisis in situ de los procesos químicos evalúa eficientemente la calidad de los productos, determina las emisiones contaminantes en tiempos cortos y verifica la productividad, permitiendo una producción óptima y sostenible. Procesos con sustancias gaseosas o vapores de líquidos volátiles suelen emplear métodos fisicoquímicos e instrumentales que requieren tiempos largos de análisis o equipos costosos dificultándose el control en tiempo real de los procesos. Una alternativa viable frente al problema actual son los sensores de gases por sus características como portabilidad, rápido tiempo de respuesta, alta sensibilidad y bajo costo.

Sensores basados en nanoesferas mesoporosas de $\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se prepararon por el método de coprecipitación en medio básico para la detección de vapor de etanol principalmente. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras coinciden totalmente con los picos característicos de la hematita sin mostrar los picos correspondientes al metal Ag incluso a altas concentraciones. Las imágenes STEM y los análisis EDX revelaron la presencia de nanopartículas de Ag (2 a 5 nm) altamente dispersas en la superficie de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con una relación de masas Ag/Fe de 0.014 a 0.099. Los sensores se aplicaron para la detección de vapor de etanol, usado como molécula modelo. Los análisis de sensoramiento revelaron que la adición de 3% en masa de Ag tuvo la mayor señal de respuesta con correlación lineal desde 2 a 35 ppm.. El sensor también mostró buena selectividad comparada con gases tóxicos, hasta 4 veces mayor, y estabilidad durante 4 días con un tiempo de respuesta de 15 s y recuperación de 25 s, respectivamente. La presencia de la Ag metálica detectada por los análisis de XPS en alta dispersión tuvo un rol físico y químico importante en el mecanismo de detección del vapor de etanol porque favoreció la conductividad eléctrica de la hematita debido a la mayor adsorción de moléculas de etanol en la superficie.

ABSTRACT

In situ analysis of chemical processes track efficiently the product quality, pollutants emissions and productivity. Therefore, analysis in real time ensure the product optimization and a sustainable process. Gases or vapors released by factories are usually analyzed using physicochemical methods or instruments, but, they require long time analysis, qualified employments and expensive instruments. Gas sensors are an affordable alternative to the current problem due to its characteristics such as portability, rapid response time, high sensitivity and low cost.

Sensors based on Ag/ α -Fe₂O₃ nanoparticles have been prepared by the coprecipitation method for ethanol analysis at room temperature. X-ray diffraction patterns of samples matched perfectly with characteristic peaks of hematite with no peaks assigned to Ag even at the highest concentration. STEM images and EDX analysis revealed the presence of Ag nanoparticles (from 2 to 5 nm) which were highly dispersed onto α -Fe₂O₃ surface with an Ag/Fe mass ratio from 0.014 to 0.099. Sensing tests of Ag/ α -Fe₂O₃ 3% (wt) showed much higher response signal with linear correlation from 2 to 35 ppm. The sensor also depicted a good selectivity, up to 4 times higher and stability during 4 days with recovery and response time equal to 15 s and 25 s, respectively. The high dispersion of reduced Ag evaluated by XPS analysis played an important physical and chemical role in the sensing mechanism because improved conductivity of hematite.

CAPÍTULO I

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanoesferas mesoporosas de hematita pura ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y cargadas con diferentes porcentajes de masa de Ag ($\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para aplicación como sensor de vapor de etanol determinando las mejores condiciones de sensoramiento y reconociendo el sensor con mayor sensibilidad y menor tiempo de respuesta. Estudiar la selectividad del sensor óptimo comparándose frente a la señal de respuesta con otros gases.

1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar mediante el método de coprecipitación nanoesferas mesoporosas de hematita pura ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y modificadas superficialmente con Ag ($\text{Ag}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en el rango de 1 a 10 % en masa y preparar los sensores depositando las muestras sintetizadas sobre electrodos de oro en substratos de silica.
- ✓ Caracterizar la composición, estructura y morfología de los óxidos preparados mediante análisis elemental ICP, espectroscopia de fluorescencia de rayos X (EDX), termogravimetría (TGA), isothermas de adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X (XRD). Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (STEM).
- ✓ Analizar a temperatura ambiente vapor de etanol de 2 a 35 ppm aplicando los sensores preparados y estudiar la selectividad del sensor frente al metano, propano, metilmercaptano y dióxido de azufre.

1.2 Estado del Arte

Los sensores de óxidos metálicos semiconductores (SnO_2 , ZnO , In_2O_3) vienen siendo aplicados en el monitoramiento ambiental, procesos de control químico y alarmas de seguridad.(1–4) Los dispositivos comerciales que cumplen estas funciones están basados en chemiresistors tipo bulk por su bajo costo, fácil síntesis y adaptabilidad a sistemas portables. Sin embargo, su limitada relación área/volumen disminuye su capacidad de transporte de carga; además, solo una pequeña fracción del material es activa produciendo baja sensibilidad, largos tiempos de respuesta y de recuperación.

Actualmente, el uso de nanomateriales puros y modificados han mejorado la sensibilidad de los sensores de gases por su mayor relación área/volumen lo cual incrementa la capacidad de transporte de carga permitiendo la fabricación de sensores más sensibles, con tiempos de respuesta y recuperación cortos que atienden a las demandas actuales. (5–7)

Específicamente, con la hematita se han publicado hasta la actualidad diversos trabajos mostrando respuestas relativas (R_g/R_a , resistencia con el gas entre la resistencia en aire) moderadas y temperaturas de operación altas. Nanopartículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fueron reportadas con respuesta de 5,54 a 50 ppm de etanol (240°C). En el mismo trabajo, microesferas con superficie tipo erizo de hematita y modificadas con nanopartículas de plata (5 nm) mostraron 11,82 de respuesta para 50 ppm a 240°C (Área superficial de $20\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). (8) Otro trabajo reportó sensores de nanocompuestos de core-shell $\text{Ag@Fe}_2\text{O}_3$ con respuesta de 6 para 100 ppm a 250°C . (9) La respuesta de Nanobelts (nanocintas) de Fe_2O_3 fue 2,2 frente a 50 ppm de etanol a 285°C . (10) Nanoropes (nanocuerdas) 10,2 para 100 ppm a 240°C ($18,95\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). (11) En todos los casos, las temperaturas de operación están entre 200 a 300°C y las señales de respuestas son comparables.

Sensores de etanol a temperatura ambiente han sido reportado usando otros óxidos metálicos semiconductores mostrando baja y alta sensibilidad. Nanocajas de Cu_2O fueron estudiados frente a 100 ppm de vapor de etanol obteniéndose

señales relativas (R_g/R_a) de 4,5. (12) Otra referencia muestra, nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) para análisis de 1000 ppm con señal de 3,5. (13) Materiales de alta demanda como quantum dots de CdS también fueron testeados para vapor de etanol y la respuesta fue de 0,2 para 100 ppm de muestra. (14) Los sensores que aún siguen mostrando mayor señal de respuesta son los que se basan en estructuras de carbono en su composición; así, los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) dopados con Sn-SnO₂ (óxido de estaño) tienen alta sensibilidad al vapor de etanol alcanzando concentraciones de 1 ppm con señal de respuesta de 3.7, de los mejores observados hasta la actualidad, pero, con aplicación limitada por su costo elevado. (15)

La preparación de sensores con señales de respuesta comparables, operando a temperatura ambiente y con bajo costo representarían un avance significativo para esta área de investigación.

1.3 Justificación

Análisis in-situ eficientes de compuestos contaminantes gaseosos deben ser atendidos para prevención de accidentes en el trabajo o en la casa, activación de alarmas de seguridad y control de calidad inmediato y confiable de productos sin necesidad de requerir análisis sofisticados de laboratorios. El análisis de vapor de etanol, por ejemplo, es requerido para evitar incendios debido a su inflamabilidad y combatir la adulteración de bebidas alcohólicas realizándose el control de calidad in situ. Por lo tanto, la búsqueda actual es el desarrollo de un dispositivo capaz de realizar análisis confiables de vapor de etanol en muestras reales a temperatura ambiente y con rápido tiempo de respuesta y recuperación.

La obtención de sensores basados en óxidos semiconductores sensibles a bajas concentraciones a temperatura ambiente requiere materiales con gran área superficial y una superficie altamente activa debido a que el mecanismo de detección depende de la superficie. El presente trabajo presenta un método sencillo basado en el método de coprecipitación (16) para preparar nanoesferas mesoporosas de hematita con áreas relativamente grandes ($74 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) en comparación con otros sensores de hematita ($18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Otros métodos de preparación (solvotermal, suspensión, polyol) y morfologías de hematita (cubos, tubos, icosaedros) presentan limitada aplicación por su baja área superficial, baja estabilidad mecánica y térmica y menor cantidad de defectos superficiales.

1.4 Hipótesis

La detección de gases es un fenómeno principalmente superficial, por lo tanto, el uso de nanopartículas de hematita mesoporosa con alta área superficial comparado con trabajos previos de hematita ofrecerá mayor área de adsorción para el etanol implicando una mejor señal de respuesta. Además, la modificación de la hematita con nanopartículas de plata en la superficie disminuye la energía de activación de adsorción del etanol facilitando su sensoramiento y disminuyendo su temperatura de operación. El sensor de hematita modificado con plata reportado en la tesis sería una alternativa viable para las técnicas fisicoquímicas e instrumentales actuales que carecen de practicidad. La detección de 2 ppm de vapor de etanol a temperatura ambiente con alta selectividad en comparación con gases tóxicos, alta señal relativa comparado con trabajos previos, su estabilidad en el tiempo y su capacidad de recuperación son características resaltantes del sensor que permitirían su aplicación para análisis online en el monitoramiento de procesos industriales, bebidas alcohólicas, pruebas de alcoholimetría o alarmas de seguridad. La pregunta que se formula en este trabajo es que si los sensores basados en hematita dopados con Ag pueden detectar el vapor de etanol con suficiente sensibilidad, selectividad y estabilidad a temperatura de ambiente.

CAPÍTULO II

2 FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Metodologías actuales para cuantificar etanol o vapor de etanol

Actualmente los gases o vapores son cuantificados por métodos fisicoquímicos e instrumentales dependiendo del rango de concentración requerido y la matriz de la muestra.

Los métodos fisicoquímicos para análisis de vapor de etanol usan indicadores colorimétricos. El método reportado por Nishiyama y Motohashi para análisis de alcohol en aire usa una solución ácida 0.05N de permanganato de potasio (KMnO_4) que cambia de púrpura a pardo al pasar un flujo de etanol. Haciendo una curva de calibración y midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro se puede determinar la cantidad de alcohol en la muestra. Otro método de análisis consiste en pasar un flujo gaseoso de etanol dentro de un tubo conteniendo polvo de vidrio, sílica gel y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), dependiendo de la concentración de alcohol se observa un cambio de naranja (Cr^{6+}) a verde amarillo (Cr^{3+}) o verde azulado (Cr^{2+}). Mokhov y Shinkarenko reportaron un método que usa ácido crómico para detectar alcohol en un flujo de aire. Después de pasar un flujo durante 20 a 25 s la solución cambia de color naranja a verde revelando la oxidación de etanol a ácido carboxílico. (17)

Por su parte, los métodos instrumentales de análisis más usados para detectar etanol son: Cromatografía de gases con detector de ionización de llama. (GC-FID), Cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas (GC-MS), Cromatografía líquida de alto performance (HPLC), Cromatografía de gases acoplado con olfactometría (GC-O) y espectroscopía infrarroja (IR). Cada técnica es apropiada dependiendo del tipo de análisis requerido (matriz de la muestra, concentración estimada, análisis cualitativo o cuantitativo, entre otros). La técnica GC-FID es la más sensible para análisis de etanol, un gas de arrastre (helio) transporta la muestra dentro de una columna conteniendo una fase adsorbente, al pasar los analitos su velocidad de difusión disminuye dependiendo de la afinidad por la fase estacionaria adsorbente. Así, cada analito tiene diferente tiempo de retención y pasa por un detector de ionización de llama

para ser cuantificado. La intensidad de la señal guarda proporcionalidad con la concentración del etanol. El análisis por GC-MS se diferencia en el detector porque usa un espectrómetro de masas para cuantificar al analito y además permite la identificación espectroscópica de otros analitos de interés. El análisis de etanol por HPLC se aplica para muestras líquidas con matriz no volátil, presentando sensibilidad comparable con el análisis por GC-FID. Para análisis simples y rápidos, el análisis de etanol por IR es una buena opción, tiene sensibilidad inferior al GC y HPLC pero es práctico para análisis de aseguramiento de calidad. (18)

Aunque los métodos clásicos e instrumentales para medir etanol han sido ampliamente usados hasta la actualidad obteniéndose resultados confiables y reproducibles, todavía presentan limitaciones para monitoramiento de procesos y control de calidad in situ de productos. Los métodos fisicoquímicos usan procedimientos simples, no requieren de entrenamiento especializado para ejecutarlos, usan materiales o equipos relativamente baratos, están basados en medidas absolutas (masa, temperatura) y muestran resultados precisos. Sin embargo, estos métodos usan grandes cantidades de solventes que generan cantidades considerables de residuos tóxicos (H_2SO_4 , KMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), además reactivos como el permanganato o el dicromato de potasio son altamente reactivos complicando el proceso de análisis de etanol. El dicromato presenta riesgo de cáncer mientras que el permanganato de potasio es explosivo en contacto con ácido sulfúrico. Por otro lado, los métodos instrumentales son muy sensibles, requieren de pequeñas cantidades de muestra (1 uL a 100 uL), permiten identificar y cuantificar varios analitos al mismo tiempo, son rápidos y resultan baratos para análisis en larga escala y actualmente los análisis son automatizados. No obstante, este método usa equipamiento caro, los procedimientos son complejos y se requiere personal capacitado para su operación. Además, ambos métodos no se adaptan para análisis in-situ de etanol requiriéndose el desarrollo de una técnica de análisis con bajo costo de operación, que sea portable y práctica.

2.2 Sensor de gas: Fundamentos, Clasificación y Propiedades

Los sensores de gas son dispositivos que detectan gases a través de cambios físicos o químicos en su entorno y emiten una señal de salida (eléctrica, óptica, infrarroja). Estos dispositivos se destacan por ser portables, de fácil operación y baratos, y emitir una rápida señal de respuesta con resultados precisos. Dependiendo del tipo de señal de respuesta, los sensores de gases pueden ser de combustión catalítica, espectroscópico (absorción de luz infrarroja), electroquímico, termoconductor y conductimétrico (sensores de óxidos metálicos semiconductores). Todos ellos ya vienen siendo usado en diversas aplicaciones como: control de procesos industriales (análisis on-line), monitoramiento ambiental, control de reactores, alarmas contra incendios, análisis de alcoholemia, detección de gases tóxicos en minas, seguridad en el hogar, control de calidad de productos agrícolas o bebidas alcohólicas.

2.2.1 Sensor de gas de combustión catalítica

El sensor de gas de combustión catalítica, también llamado pellistor, consiste de un alambre de platino recubierto con óxido metálico (comúnmente alúmina, Al_2O_3), ver **Figura 1**. Al entrar en contacto el gas combustible con la superficie del óxido metálico se produce la oxidación del gas con liberación de calor, a su vez la resistencia eléctrica del alambre de platino cambia proporcionalmente al calor de la reacción lo que produce una señal de respuesta.

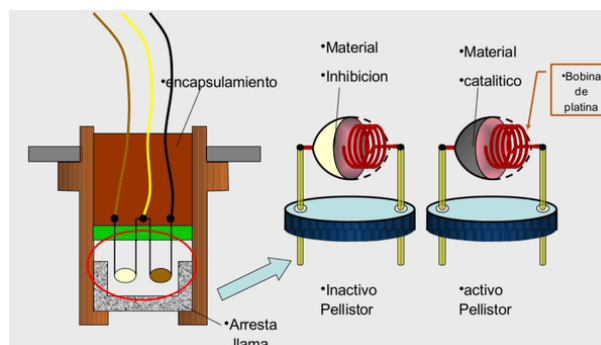


Figura 1. Representación de un sensor de gas de combustión catalítica. Se muestra las bobinas de platina y el recubrimiento con alúmina pura (inactivo) y alúmina con Pd (activo). Adaptado de la referencia (19).

2.2.2 Sensores de gas de absorción de Infrarrojo

Gases como el CO, CO₂, SO₂, NO y CH₄ absorben radiación infrarroja con una longitud de onda característica. Los sensores de infrarrojo precisamente detectan la disminución de la radiación IR debido a la absorción del gas analito y la señal de respuesta es proporcional a la concentración del gas (**Figura 2**).

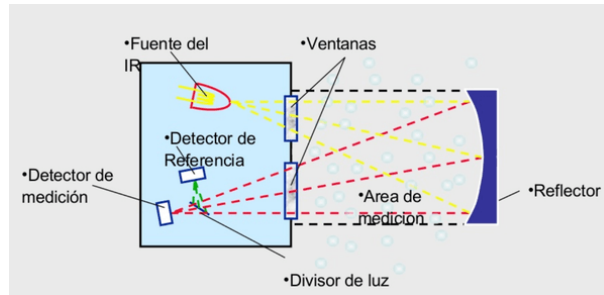


Figura 2. Diseño de un sensor de gas infrarrojo mostrando la fuente de radiación infrarroja, el camino óptico, la cámara de gas y los detectores. Adaptado de la referencia (20)

2.2.3 Sensores de gas electroquímico

El principio de funcionamiento se basa en una reacción redox. Un gas analito se difunde hasta el electrodo de trabajo (Pt) donde se oxida o reduce químicamente, los iones generados (H⁺) se propagan a través del analito (sales o hidróxidos de metales alcalinos) hasta el contra electrodo generándose una diferencia de potencial que es proporcional a la concentración del gas. Algunos sensores incluyen un electrodo de referencia que mantiene un voltaje estable en el sensor, por lo que es necesario un potencióstato para realizar las medidas. (**Figura 3**)

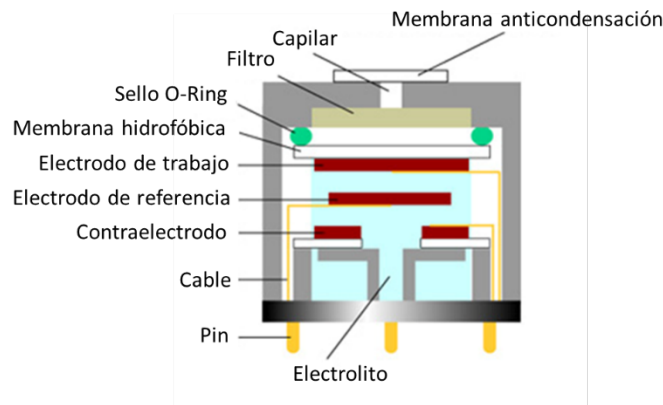


Figura 3. Partes de un sensor de gas electroquímico. En rojo se muestra el montaje de los electrodos de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo. Adaptado de la referencia (19).

2.2.4 Sensores de gas de conductividad térmica.

El sensor de conductividad térmica mide la variación de potencial eléctrico en un circuito (puente de Wheatstone) producido por la transferencia de calor de una resistencia eléctrica hacia un gas analito, ver **Figura 4**. El cambio de temperatura de la resistencia altera la conductividad del circuito, aumenta o disminuye dependiendo de la celda de referencia. La temperatura varía proporcionalmente a la concentración del gas. A diferencia de los sensores catalíticos, los sensores de conductividad térmica analizan gases debajo de su temperatura de ignición (CH_4 , H_2 , He, CO) y no requieren de oxígeno para su funcionamiento.

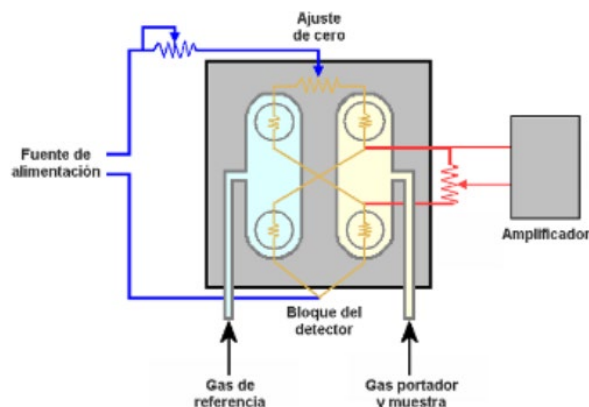


Figura 4. Representación de un sensor de gas de conductividad térmica mostrando el circuito "Puente Wheatstone" (amarillo), la cámara de gas analito (crema) y la cámara de gas de referencia (verde).

2.2.5 Sensores de gas de óxidos metálicos semiconductores (Chemiresistors)

Constituidos principalmente de un filme de óxido metálico semiconductor (OMS) depositado sobre un substrato con electrodos impresos, ver **Figura 5**, la interacción de un gas de muestra (CO , CH_4) con el OMS que actúa como resistencia eléctrica genera un aumento o disminución de la resistencia eléctrica del material. Para explicar el funcionamiento tomamos como ejemplo un semiconductor tipo-n, este material posee portadores de carga (electrones libres) en su superficie, al ser expuestos al ambiente, el O_2 captura los electrones libres de la superficie (otras formas de oxígeno se pueden adsorber dependiendo de la temperatura: O_2^- , O^-) aumentando la resistencia eléctrica hasta llegar al equilibrio. Seguidamente, al pasar un flujo de gas analito, las moléculas gaseosas desplazan o reaccionan con las especies de oxígeno superficial liberándose los electrones y disminuyendo la resistencia eléctrica del OMS. El cambio de resistencia eléctrica varía proporcionalmente con la concentración del gas analito.

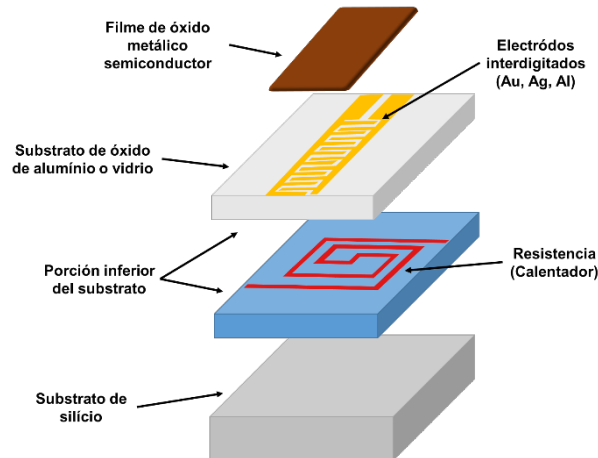


Figura 5. Diseño de un sensor de gas de OMS, se muestran capa por capa la fase activa (marrón) y el circuito que mide la diferencia de conductividad eléctrica(amarillo). Adaptado de la referencia (21)

Cada tipo de sensor presenta sus ventajas y sus limitaciones, ver **Tabla 1**. La mejor opción depende del sistema a medirse y las condiciones de análisis. Sin embargo, de manera general, el sensor de infrarrojo y óxido metálico semiconductor son los que más se destacan por la puntuación en todos los parámetros, aunque principalmente por su mayor sensibilidad y versatilidad. Entre ellos, también hay grandes diferencias en términos de selectividad, costo, portabilidad y mantenimiento. Como la tendencia actual es el desarrollo de sensores portables y baratos de producción y mantenimiento, los sensores de óxidos metálicos semiconductores son materiales con excelente potencial para el análisis de gases, incluso la selectividad se viene mejorando con el uso de dopantes metálicos, tierras raras u óxidos metálicos.

Tabla 1. Evaluación comparativa de los tipos de sensores más usados. Escala de calificación en orden descendiente: Excelente (A), Bueno (B), Moderado (C) y Pobre (D). Adaptado de la referencia (22).

Parámetros	Tipos de sensores de gas				
	Óxido Metálico Semiconductor	Combustión catalítica	Electroquímico	Conductividad térmica	Absorción infrarrojo
Sensibilidad	A	B	B	D	A
Precisión	B	B	B	B	A
Selectividad	C	D	B	D	A
Tiempo de respuesta	A	B	C	B	C
Tiempo de recuperación	A	B	C	B	C
Versatilidad	A	C	B	B	A
Estabilidad	B	B	D	B	B
Durabilidad	B	B	C	B	A
Mantenimiento	A	A	B	B	C
Costo	A	A	B	B	C
Portabilidad	A	B	C	B	D

2.3 Sensores de gases comerciales: Vapor de etanol

Diversas empresas comercializan sensores de gases dependiendo del gas de análisis, la concentración requerida y el área de aplicación. La empresa japonesa Fígaro Engineering Inc fundada por Taguchi y Seiyama es una de las pioneras de este rubro y actualmente ofrece diferentes tipos de sensores dependiendo de la aplicación. Taguchi y Seiyama fueron los primeros en reportar y comercializar un sensor de gas de óxido metálico semiconductor (SnO_2).

Tabla 2. Resumen de aplicaciones atendidas por sensores de gases de la empresa Fígaro Engineering Inc. (23)

	Gases analitos	Aplicación
Seguridad doméstica	<ul style="list-style-type: none"> ▪ monóxido de carbono, ▪ butano, ▪ propano ▪ metano 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ alarma residencial ▪ control de la ventilación ▪ fugas de gases
Control de la calidad del aire	<ul style="list-style-type: none"> ▪ dióxido de carbono ▪ contaminantes de aire (hidrógeno, etanol, etc) ▪ VOCs ▪ amoniaco 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Control automático en campanas extractoras de aire ▪ sistemas de ventilación indoor.
Industria automotriz	<ul style="list-style-type: none"> ▪ contaminantes de aire (VOCs, NH_3, H_2S) ▪ butano ▪ propano 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ detección de fugas ▪ monitoramiento de la calidad del gas de salida.
Salud y seguridad industrial	<ul style="list-style-type: none"> ▪ monóxido de carbono ▪ óxido nítrico ▪ amoniaco ▪ gases refrigerantes ▪ gases halocarbonos ▪ butano ▪ propano ▪ metano ▪ alcohol ▪ vapores de solventes ▪ oxígeno ▪ hidrógeno 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Detección de fugas en celdas de combustibles ▪ gases combustibles ▪ monitoramiento ambiental ▪ control de la calidad del aire indoor ▪ alarmas ▪ control en estaciones de gases ▪ refrigeración.

Específicamente para detección de vapor de etanol, la empresa Fígaro dispone del sensor TGS 2620 (Taguchi gas sensor), ver **Figura 6** (izquierda), este sensor es del tipo OMS con un rango de detección de 50 ppm hasta 5000 ppm de EtOH, presenta interferencias por vapores de solventes y su tiempo de vida es de 10 años. (24) La empresa también ofrece el sensor TGS 2602 para análisis más sensibles de etanol (1 -30 ppm) con tiempo de vida de 10 años. (25) Sin embargo, ambos sensores tienen baja selectividad y requieren temperaturas altas para su operación ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$).

Actualmente el sensor de vapor de etanol más comercial es el MQ-3 de la empresa china Henan Hanwei Electronics Co., Ltd por su alta sensibilidad ($0.05 \text{ mg.L}^{-1} - 10.00 \text{ mg.L}^{-1}$), rápido tiempo de respuesta (10 s), estabilidad y tiempo de vida larga (10 años) (26). El sensor es portable y funciona con un microcontrolador de Arduino, ver **Figura 6** (derecha); aunque, para obtener alta sensibilidad también requiere de altas temperaturas.

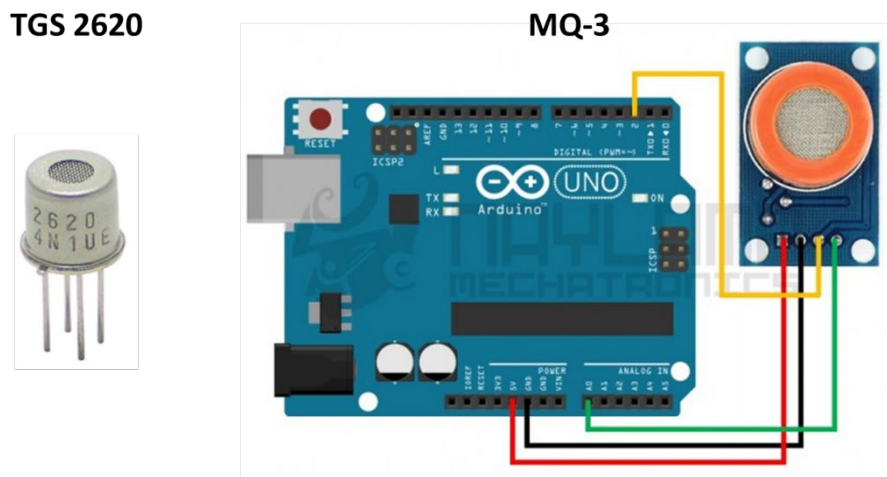


Figura 6. Sensores comerciales de vapor de etanol. (Izquierda) Sensor de OMS Figaro TGS 2620. (Derecha) Sensor de OMS Henan Hanwei Electronics MQ-3 con una placa arduino. Se muestran la conexiones a la fuente de voltaje (rojo), tierra (negro), salida analógica (verde) y/o salida digital (amarillo).

2.4 Óxidos Metálicos Semiconductores como Sensores de Gas

Los chemiresistors son los más aplicados y los óxidos metálicos son usados como material sensor. Brattein y Bardeen observaron este efecto por primera vez con Ge, luego Heiland con ZnO. Luego, el primer material sensor fue reportado por Seiyama y Taguchi (SnO_2).

Las propiedades de los óxidos semiconductores se clasifican en dos grupos: a) Conductancia a través de la superficie (SnO_2 , ZnO, Fe_2O_3) y b) Conductancia a través del bulk (TiO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5). El primer grupo operan a bajas temperaturas ($400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$) mientras que el segundo grupo operan a temperaturas altas ($> 700 \text{ }^\circ\text{C}$). A bajas temperaturas el bulk defect effect es lento y el cambio de conductancia se debe a la formación y remoción de oxígeno superficial. Los materiales basados en conductancia a través del bulk responden

a cambios de la presión parcial del oxígeno y muestra el equilibrio entre estequiometría en la atmósfera y el bulk.

Microestructura de un sensor de gas: Espesura de filme, porosidad y tamaño de grano. El tamaño de grano tiene tres variaciones: $D \gg 2L$, $D = 2L$ y $D < 2L$. Donde D es el tamaño de grano y L es la espesura de la región de depleción.

Sensores basados en SnO_2 son altamente sensibles pero esa sensibilidad solo se consigue a temperaturas altas.

2.4.1 Óxidos semiconductores

En lenguaje sencillo, los semiconductores se definen como materiales que tienen comportamiento aislante y conductor dependiendo de la temperatura.

Los semiconductores se dopan para mejorar sus propiedades eléctricas; de ese modo, dos tipos de impurezas son dopantes en semiconductores. Impurezas donantes e impurezas aceptoras. Típicamente las impurezas están en relación a un átomo de impureza añadida por 10^8 átomos de semiconductores. Los semiconductores que tienen impurezas donantes son llamados semiconductores tipo-n (27) mientras que los semiconductores dopados con impurezas aceptores son llamados tipo-p (28).

Cuando una gran cantidad de átomos se unen, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia (los niveles de energía más altos) es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas más que niveles de energía como ocurre en los átomos aislados. Además, los subniveles que le siguen en energía también generan una banda. La diferencia entre las dos bandas energéticas, mencionadas anteriormente, se llama Band Gap el cual posee una energía determinada llamada energía Gap. (*Figura 7*)

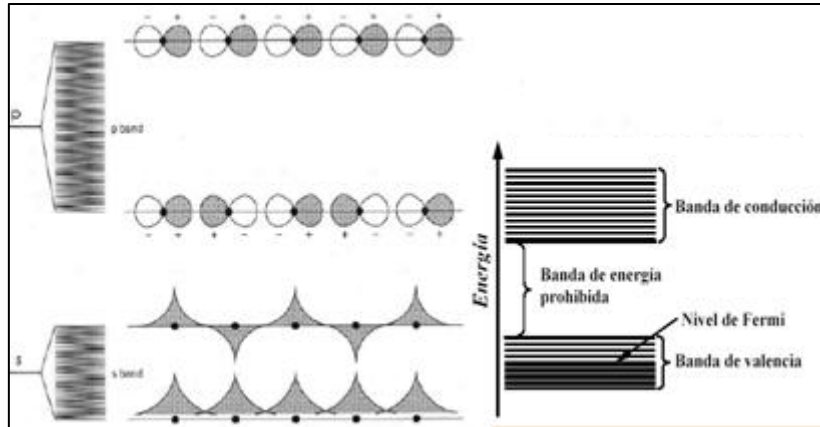


Figura 7. Representación esquemática de la teoría de bandas tomando como ejemplo un metal alcalino.

De manera más precisa, los semiconductores son materiales cuya energía gap para excitaciones electrónicas se encuentra entre cero y alrededor de 4 electronvolts (eV) (**Figura 8**). Los materiales con band gap cero suelen ser clasificados como metales o semimetales mientras que los materiales con band gap mayor a 3eV tienen comportamiento aislante. Aunque existen algunas excepciones a esta definición, se trabaja adecuadamente con ese concepto (29).

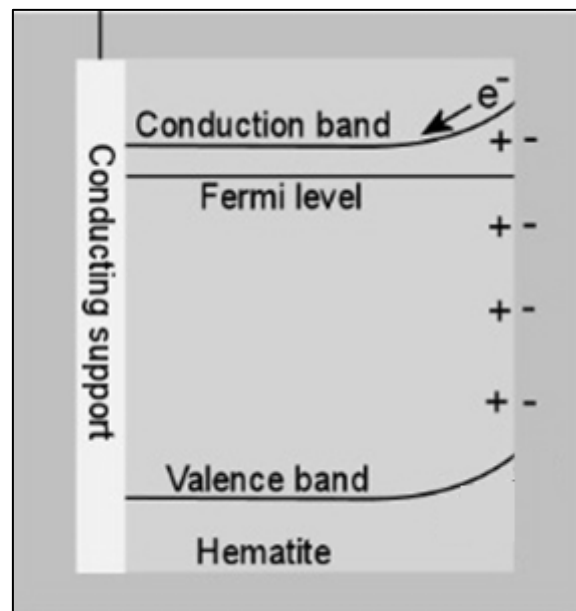


Figura 8. Imagen de la banda de valencia, banda de conducción y nivel de fermi para la hematita como semiconductor tipo n.

2.4.2 Funcionamiento y Parámetros de la fase activa

Un sensor de gas semiconductor se basa en óxidos semiconductores los cuales consisten de sólidos porosos y partículas policristalinas, así tenemos sensores basados en SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 y ZnO . Estos materiales se tratan de fabricar en capas finas o películas delgadas a fin de lograr miniaturizar los dispositivos sensores para su microfabricación (**Figura 9**). Los dispositivos sensores se han estado desarrollando en laboratorios con calentadores para obtener temperaturas de trabajo que producen señales eléctricas óptimas (30).

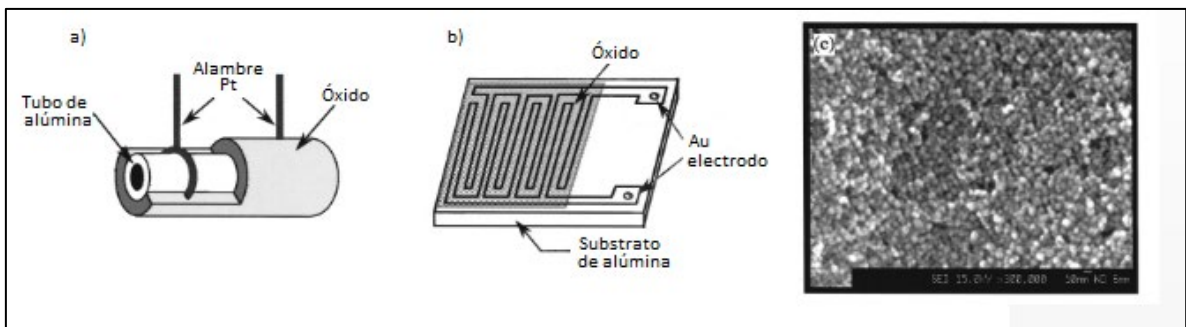


Figura 9. Representación de sensores de gases en diferentes sustratos. (a) Alúmina en forma de tubo, (b) alúmina en forma de placa y (c) microscopía de un filme depositado sobre una placa de alúmina.

Los dispositivos sensores basados en óxidos semiconductores son diseñados para operar en aire, en presencia de humedad y gases residuales (CO_2 , productos de la reacción). En dichas condiciones, en la superficie del material sensor - óxido semiconductor – cantidades significativas de oxígeno, agua y especies relativas al dióxido de carbono están adsorbidas. No todas las especies adsorbidas influyen significativamente en la respuesta del sensor, mientras que algunas especies tales como el oxígeno aprovecha los electrones libres del material sensor y se ionosorbe sobre la superficie. El proceso de ionosorción y las especies de oxígeno dependerá de la temperatura de trabajo (31)

Los sensores conductimétricos tales como la hematita (óxido de hierro (III)) se basan en el cambio en la resistencia eléctrica que se produce en el material sensor después de exponerlo en un gas analito (16).

La fase activa conformada por el óxido semiconductor, posee función receptor y transductor (**Figura 10**). La función receptor se da a nivel de grano, es decir en ausencia de humedad y a temperaturas altas las moléculas de oxígeno se adsorben sobre la superficie del grano atrapando electrones en la superficie (O_2

(adsorbido) + 2e⁻ → 2O⁻ (adsorbido)) y el flujo de gas analito (CO) interacciona con los oxígenos adsorbidos produciendo que los electrones atrapados en la superficie regresen a la banda de conducción. La función transductor es aquella que se produce por el movimiento de las cargas entre grano y grano lo cual se traduce como una variación de la resistencia eléctrica en el material (32,33).

De acuerdo a ello, dado un material base, la sensibilidad del sensor dependerá de las funciones estructurales, la presencia y estado de superficie dopantes catalíticamente activos, y la temperatura de trabajo.

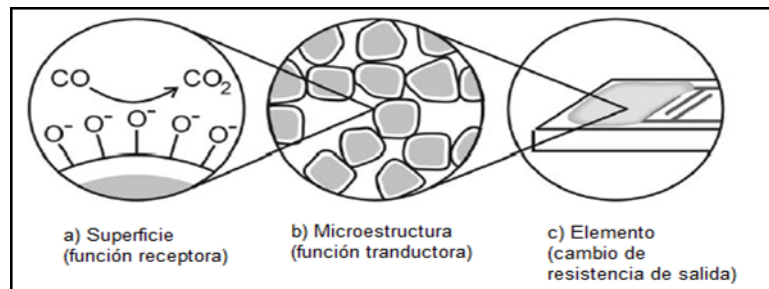


Figura 10. Función transductor y receptora de un sensor de gas semiconductor: a) superficie, provee la función receptora, b) microestructura de la capa sensor, provee la función transductora y c) elemento, capaz de detectar el cambio en la resistencia de salida de la capa sensitiva, depositada sobre un microelectrodo interdigital.

Los parámetros comúnmente a controlar mediante un diseño molecular son: sensibilidad, selectividad y tiempo de repuesta o recuperación.

La **sensibilidad (S)** de un sensor, es la habilidad de un sensor para detectar una concentración dada de una muestra gaseosa (analito), es usualmente definido como la pendiente de señal de salida y por una concentración x del gas específico a ser detectado, está dado por: (32)

$$S = dy/dx$$

La **selectividad (Q)** de un sensor para un gas específico es la capacidad del sensor para discriminar entre una mezcla gaseosa, es definido por la sensibilidad cruzada de los otros gases el cual ocurre con la concentración x' , así:(32)

$$Q (\%) = 100 \cdot \frac{dy/dx'}{dy/dx}$$

El **tiempo de repuesta o recuperación** describe el tiempo necesario para que la respuesta del sensor llegue a 90% (Dt. 90%) de su saturación después de aplicar o desconectar el gas respectivo en una etapa de la función (32).

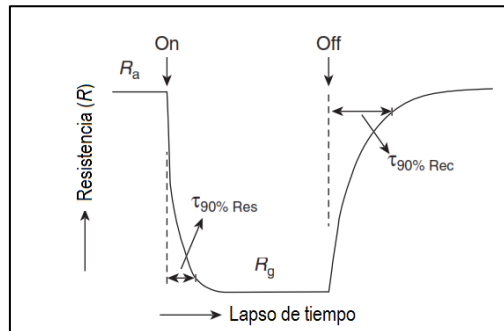


Figura 11. Tiempo de respuesta ($\tau_{90\%}$) y tiempo de recuperación ($\tau_{90\%}$) en una señal de respuesta eléctrica.

2.4.3 Mecanismo general de detección del gas

Se basa en un cambio del estado de equilibrio de la reacción de oxígeno en la superficie debido a la presencia del analito (función del receptor). El cambio resultante del oxígeno quimiadsorbido se registra como un cambio en la resistencia del material del sensor (función de transductor). Por ejemplo, los gases reductores conducen a un aumento de la conductividad de los semiconductores tipo n y decrece para el tipo p, respectivamente, mientras que el efecto para gases oxidantes es viceversa. Usando como referencia el SnO_2 , que es un semiconductor tipo n con amplio band gap, describiremos el mecanismo de conducción general.

Cuando el óxido metálico es expuesto a una corriente de oxígeno (por ejemplo, en aire seco), el oxígeno es quimiadsorbido en la superficie. Las especies adsorbidas, las cuales predominan de acuerdo a la temperatura de trabajo (ver reacciones 1-5), actúan como aceptores de electrones debido a su posición energética relativa con respecto al nivel de Fermi E_F (**Figura 12**). El oxígeno se adsorbe en la superficie predominantemente como iones O_2^- por debajo de 420 K o como iones O^- entre 420 a 670 K, que es en general el rango de temperatura de operación. Por encima de 670 K, se produce formación

paralela de O^{2-} , que es luego incorporado directamente a la red por encima de 870 K. ⁽⁵⁾

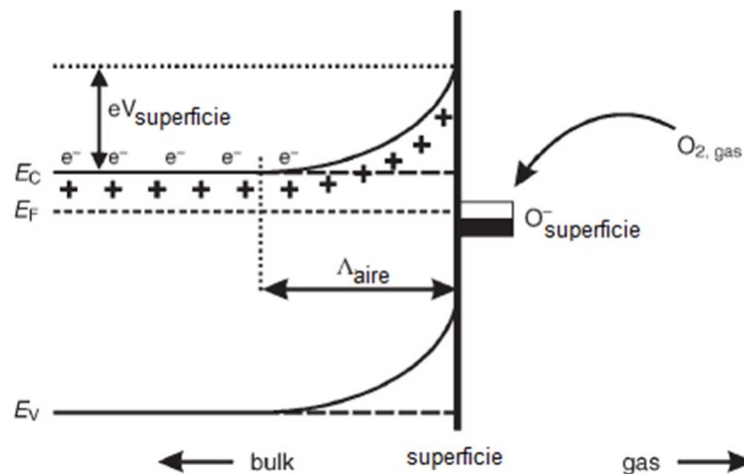
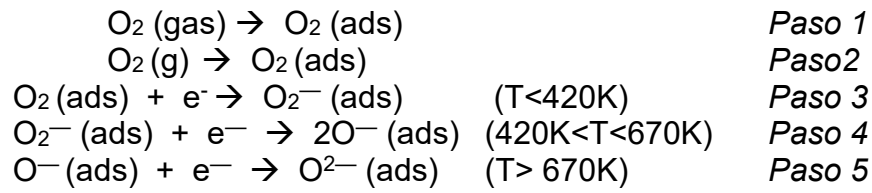


Figura 12. Ilustra el enlace de la especie de oxígeno en la superficie y su posición en el modelo de bandas. E_C , E_V , E_F denotan la energía de la banda de conducción, banda de valencia, y el nivel de Fermi, mientras que Λ_{aire} denota el espesor de la capa espacio-carga, y $eV_{superficie}$ la barrera de potencial. Los electrones conductores se representan como e^- y $+$ representa sitios donadores. (Adaptado de referencia (32))

Los electrones requeridos para este proceso proceden de sitios donantes, es decir, las vacantes de oxígeno intrínsecos, se extraen de la banda de conducción E_C y son atrapadas en la superficie, obteniendo una región superficial llena de electrones, la llamada capa de espacio-carga Λ_{aire} . La máxima superficie cubierta de iones tiene un espesor de 10^{-3} - 10^{-2} cm

Lo cual está dado por el equilibrio entre el nivel de Fermi y la energía de los sitios adsorbidos en la superficie.

La presencia de la carga superficial negativa conduce a una flexión de la banda (Figura 2), que genera una barrera de potencial $eV_{superficie}$ de 0,5 a 1,0eV. La altura ($eV_{superficie}$) y la profundidad (Λ_{aire}) de la flexión de la banda dependen de

la carga superficial, que se determina por la cantidad y tipo de oxígeno adsorbido. (32)

En materiales sensores policristalinos, la conductividad electrónica se produce a lo largo de caminos de percolación vía contacto grano-grano, por lo que depende del valor de $eV_{\text{superficie}}$ de los granos adyacentes donde $eV_{\text{superficie}}$ representa la barrera de Schottky.

Gases reductores, tales como CO, reaccionan con las especies de oxígeno quimiadsorbidos via formación de grupos carbonato y desorbidos finalmente como CO₂. Por lo tanto, incluso traza de gas reductor disminuye significativamente la cantidad de oxígeno adsorbido y los electrones que estaban atrapados en la superficie regresan al bulk del material. Como consecuencia, la altura de la barrera de Schottky disminuye, lo cual resulta en un incremento de la conductancia de toda la capa del sensor.

2.4.4 Influencia del tamaño de partícula

Las nanopartículas de óxidos metálicos son, en principio, los llamados a exhibir una mayor sensibilidad, así como rápido tiempo de respuesta o recuperación en comparación con materiales microcristalinos, esto por su mayor proporción superficie/volumen. Minimizando el diámetro de partícula D se llevará a una convergencia de las barreras de Schottky, si y solo si el radio $r=D/2$ está en el rango de medida de la capa espacio-carga (Λ_{aire}). Eso significa que con radios menores, debido a que es menor que Λ_{aire} , las zonas llenas comienzan a superponerse y por lo tanto las propiedades eléctricas se determinan predominantemente por estados de la superficie (**Figura 13**). Aquí hay que tener en cuenta que los efectos resultantes de disminuir el tamaño de las partículas resultantes de defectos estructurales y electrónicos afectarán a las propiedades del material. Por lo tanto, una dependencia pronunciada de la sensibilidad con el tamaño de partícula hace esperar una mejora de la sensibilidad hacia tamaños más pequeños de partículas. (32)

Trabajos previos mostraron que el uso de nanopartículas aumenta la sensibilidad de los sensores (34). En caso del SnO₂ poroso se encontró que para tamaños

de 5-32nm había una fuerte correlación entre el diámetro de grano y la sensibilidad. Al sensor los gases H_2 , CO y $i-C_4H_{10}$ la sensibilidad para elementos puros y estabilizados incrementan conforme decrece el diámetro D , especialmente para D pequeños en el rango de $2 \Lambda_{aire}$. Para tamaños de partícula menor a 10 nm, la sensibilidad (medida para 800 ppm CO u 800 ppm de H_2 a 573K) incrementó drásticamente. Así, para cada oxido metálico se encuentra su tamaño apropiado para buenas características del sensor.

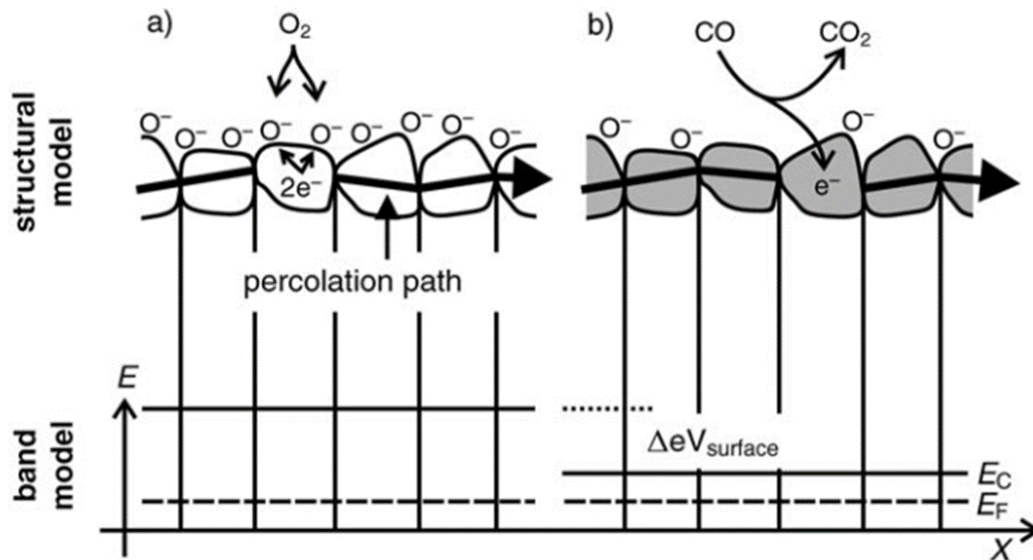


Figura 13. Modelo de bandas y estructural para partículas con $D \ll 2 \Lambda_{air}$ el cual produce el caso de bandas planas: a) estado inicial, b) el efecto de CO en la posición de la banda de conducción E_c .

2.4.5 Efecto del dopante

Los óxidos metálicos frecuentemente usan catalizadores sobre la superficie del semiconductor para acelerar la reacción e incrementar la sensibilidad. Como hemos visto, nuestro sensor se basa en una reacción, así que el catalizador reducirá el tiempo de respuesta mejorando la sensibilidad e influyendo en la selectividad. Precisamente, cuando el catalizador ayuda en la oxidación del gas sin influir en los demás gases se obtiene el catalizador ideal.

Idealmente, el proceso de dopaje mejora el rendimiento del sensor mediante el aumento de la sensibilidad, favoreciendo la interacción selectiva con el analito y así incrementando la selectividad junto con el tiempo de respuesta y disminuyendo el tiempo de recuperación, el cual conduce a una reducción de la temperatura de trabajo.

Con el fin de mejorar las propiedades del sensor se añaden algunos metales, especialmente los nobles como: Pt, Pd, Ag y Au; estos han ayudado a mejorar la sensibilidad y selectividad como dopantes.

Tabla 3. Óxidos metálicos sensores dopados y su gas analito. ⁽⁸⁾

GAS ANALITO	SEMICONDUCTORES DOPADOS/METAL
CO	WO ₃ /Ag, SnO ₂ /Pd, SnO ₂ /Pt
CH₄	SnO ₂ /Pt, SnO ₂ /Pd
H₂	SnO ₂ /Pt, SnO ₂ /Pd, TiO ₂ /Pt, TiO ₂ /Nb
NH₃	In ₂ O ₃ , SnO ₂ /Pd, TiO ₂ /Nb

Los metales dopantes producen **cambios electrónicos** en la carga superficial del óxido o **influencia química** como reacciones catalíticas (32), ver **Figura 14**. En el primer caso, hay una interacción directa entre el metal y la superficie del semiconductor. Cuando cambia el estado de oxidación del metal con la atmósfera de alrededor, los estados electrónicos del semiconductor también cambian, por ejemplo el paladio y la plata forman óxidos estables en el aire y se reducen fácilmente a metales cuando interactúan con gases reductores. El PdO y AgO producen una zona de separación de carga en la superficie del semiconductor que disminuye cuando se reducen a metales. En el segundo

caso, el metal dopante acelera la reacción de los gases detectados, actúan como sitios de adsorción para especies a ser detectadas (spill-over).

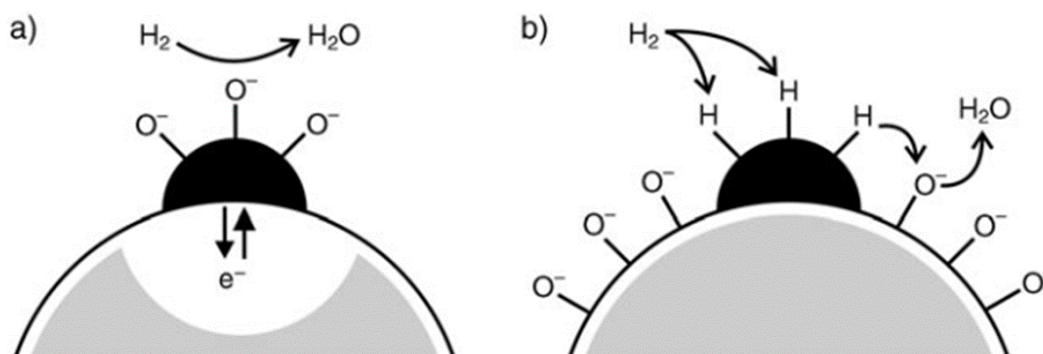


Figura 14. Mecanismo de detección para dopantes metálicos u óxidos metálicos: a) sensibilidad electrónica, donde el dopante es un aceptor de electrones y el potencial redox químico es cambiado por la reacción con el analito; b) sensibilidad química por activación del analito (H_2) seguido por spill over y cambio de la concentración de oxígeno superficial.

2.5 Hematita pura y modificada como sensor de gas

La Hematita pura y dopada con metales nobles (Pd, Pt, Ag, Au) está siendo ampliamente investigada en formas de nanowires, nanorods, nanotubes y nanoesferas. Su alta energía superficial y afinidad por moléculas de etanol le torna un material promisor para sensor de vapor de etanol. (35–37)

2.5.1 Propiedades de los óxidos de hierro

El hierro es un metal de transición del grupo VIII B y es capaz de formar óxidos. Se presentan como óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos con o sin agua de hidratación y en estado ferroso o férrico (*Tabla 4*), con propiedades físicas variadas, como aislantes, semiconductores, conductores, antiferromagnéticos, paramagnéticos o ferrimagnéticos, todo ello depende del tipo de arreglo cristalino que presenten.

Tabla 4. Algunos óxidos de hierro con su tipo de arreglo cristalino.

MINERAL	SISTEMA CRISTALINO	TIPO DE ESTRUCTURA
Magnetita Fe_3O_4	Cúbico	Espinela inversa
Maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Cúbico o tetragonal	Defecto espinela
Hematita $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Hexagonal	Corundum
Goethita $\alpha - \text{FeOOH}$	Ortorrómico	Diaspore

2.5.2 Estructura cristalina de la hematita

Conocida también como óxido de hierro (III), especularita u oligisto, y su fórmula química es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tiene una masa de 70% Fe y 30% O; es de estructura hexagonal, del tipo Al_2O_3 , corundum, con parámetros de red $a_0=5,038 \text{ \AA}$ y $c_0= 13,750 \text{ \AA}$. También puede considerarse como romboédral, $a_{rh}=0,5427\text{nm}$, $\alpha=55,3^\circ$. La unidad estructural básica está constituida por un octaedro con un ion Fe^{3+} central en coordinación seis con oxígenos (O^{2-}), formando un empaquetamiento con significativo grado de enlace covalente Fe-O. (**Figura 15**)

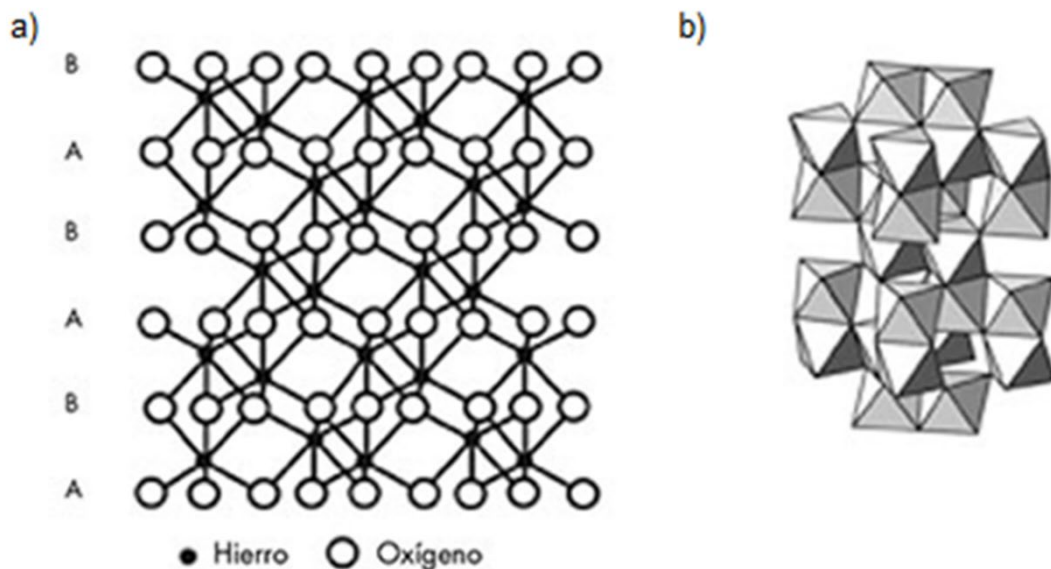


Figura 15. a) Diagrama de la estructura cristalina de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). b) Arreglo tridimensional de octaedros unidos por las caras. Adaptado de la referencia (38).

2.5.3 Propiedades semiconductoras de la hematita

Los electrones de los orbitales $3d^5$ del Fe^{3+} determinan las propiedades electrónicas, magnéticas y algunas espectroscópicas, por lo tanto, los orbitales que contienen estos electrones son los más interesantes.

La hematita es un semiconductor intrínseco tipo n que se forma por la vacancia de oxígenos en la red cristalina. Al retirar oxígenos de la red cristalina se generan electrones libres, tal como se describe a continuación: La banda de valencia en el Fe_2O_3 está formada principalmente por orbitales 2p del oxígeno. Mientras que la banda de conducción está formada prioritariamente por los orbitales del Fe 3d y 4s. Cada unidad de Fe_2O_3 contribuye con 3 orbitales 2p llenos del oxígeno, 6 orbitales 2p semilLENOS y 3 electrones de valencia por cada átomo de Fe (Fe^{3+}). Por lo tanto, los 6 electrones de valencia del Fe llenan los 6 orbitales 2p semilLENOS del oxígeno. Al remover un átomo de oxígeno, 3 orbitales 2p del oxígeno se retiran, pero 2 electrones del hierro son forzados a permanecer en los orbitales 3d del hierro (Fe) generándose cargas libres en la banda de conducción. (39)

El band gap de la hematita en modo bulk, es 2,2 eV. En los semiconductores tipo bulk, las bandas son formadas por un gran número de átomos. Sin embargo, al disminuir la cantidad de átomos (caso de las nanopartículas) el número de solapamiento de orbitales decrece y la distancia entre estados discretos de la banda disminuye. Además, se produce un efecto cuántico (**Figura 16**) y la energía de banda aumenta según la **Ecuación 1**. Donde: E es el band gap de la nanopartícula, E_g es el band gap del semiconductor tipo bulk, m_e y m_h son las masas efectivas para electrones y huecos, R es el radio de nanopartículas, h es la constante de Plank y ϵ_0 es la permitividad del vacío. (40)

Ecuación 1
$$E = E_g + \frac{h^2\pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi(\epsilon_0)R} + CONSTANTE$$

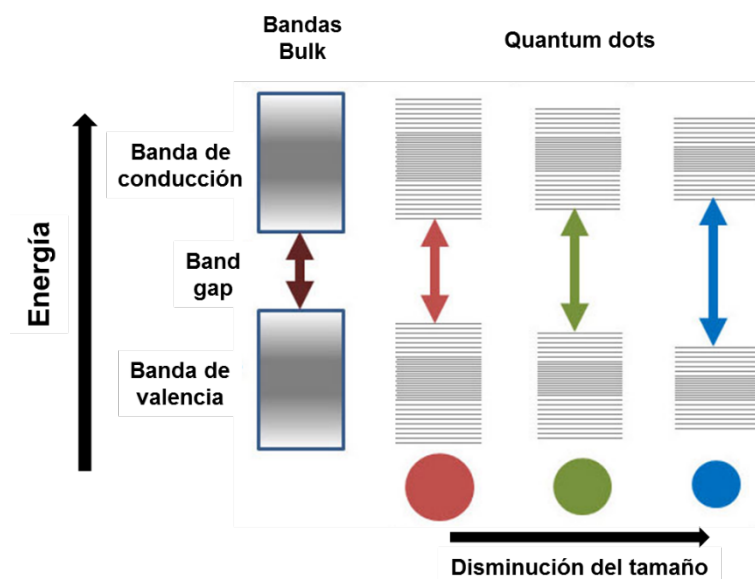


Figura 16. Representación del aumento del band gap con el tamaño de partícula.

2.6 Síntesis de nanopartículas

2.6.1 Método de coprecipitación

El método de coprecipitación permite mayor control de la pureza y cristalinidad de las partículas, involucra procesos de menor complejidad y permite trabajar a temperaturas próximas a la de ebullición del agua, además, los óxidos obtenidos mediante esta técnica presentan menos defectos, composición química homogénea, estructura predeterminada y tamaño en el orden de los nanómetros. El método de coprecipitación o también llamado precipitación controlada tiene como objetivo la formación de óxidos metálicos mediante la alcalinización y posterior precipitación de sus sales solubles. Para la síntesis de hematita se utilizó nitrato férrico nonahidratado ($\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) como precursor e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante en medio acuoso a condiciones suaves: 80°C y pH 9,8.

2.6.2 Química de la formación de óxidos metálicos vía sol gel: Modelo de carga parcial

Al disolverse el precursor ocurren reacciones químicas con el solvente y las especies disueltas. Precisamente, el modelo de carga parcial (PCM) desarrollado por Henry y Livage (41) que se basaron en el principio de igualdad de electronegatividades de Sanderson predice la reactividad química del precursor. El modelo PCM es capaz de mostrar las posibles reacciones de hidrólisis y condensación del precursor con sus respectivos productos.

El modelo de carga parcial (PCM) se basa en las siguientes hipótesis:

- La electronegatividad de cada átomo (x_i) en un complejo es función lineal de su carga.

$$\text{Ecuación 2} \quad x_i = x_i^0 + n_i \delta_i$$

La electronegatividad de los átomos aislados es equivalente al potencial químico de los electrones que también es equivalente al potencial químico termodinámico. Es decir, en un compuesto, los electrones se deslocalizan desde regiones de alta densidad a regiones de baja densidad electrónica. Donde x_i^0 es la electronegatividad de un átomo aislado en la escala de Allred-Rochow, n_i es la dureza de un átomo y δ_i es la carga parcial del átomo en el complejo. El término $n_i \delta_i$ es una medida de la desviación del estado basal del átomo debido a la variación de la carga.

- La dureza de un átomo se define en la **Ecuación 3**, donde k es una constante que varía con la escala de electronegatividades, por ejemplo k es 1.36 en la escala de Pauling.

$$\text{Ecuación 3} \quad n_i = k \sqrt{x_i^0}$$

- La electronegatividad promedio \bar{x} en el complejo se calcula con la **Ecuación 4**. Donde p_i es el coeficiente estequiométrico de cada átomo en el complejo.

$$\text{Ecuación 4} \quad \bar{x} = \left(\frac{\sum_i p_i \sqrt{x_i^0 + kz}}{\sum_i (p_i / \sqrt{x_i^0})} \right)$$

- La carga parcial de cada átomo (δ_i) en el complejo es calculada mediante la **Ecuación 5**.

Ecuación 5

$$\delta_i = \frac{(\bar{x} - x_i^o)}{k \sqrt{x_i^o}}$$

A pesar de predecir correctamente la reacción de los precursores en sistemas acuosos, el modelo de carga parcial presenta limitaciones que deben considerarse antes de su aplicación.

- ✓ No considera la estructura cristalina del sólido formado.
- ✓ La influencia de la resonancia de especies y el overlapping de orbitales π es descartado.
- ✓ La variación de la coordinación el cual ocurre durante el proceso químico.

2.6.3 Aplicación del modelo PCM: Comportamiento Ácido-Base del precursor

El comportamiento ácido-base de un elemento M se puede estudiar considerando el catión M^{z+} en su forma neutra $MO_{N-1}H_{2N-z}$, por ejemplo, el Fe^{3+} se representaría en su forma neutra como FeO_6H_9 o su equivalente $[Fe(OH)_3(H_2O)_3]^0$

El complejo de carga cero $MO_{N-1}H_{2N-z}$ se comportará como **ácido** si intercambia un protón con el solvente produciendo la especie $[MO_{N-1}H_{2N-z-1}]^{-1}$. Aplicando el balance de carga en la especie se obtiene la **Ecuación 6**, donde $x_{A,z}$ es la electronegatividad crítica calculada únicamente usando la carga formal z .

Ecuación 6

$$\sqrt{x_{A,z}} = -0,136 (z - 4) + \sqrt{[0,136(z - 4)]^2 + 2,49}$$

Por lo tanto, el complejo $MO_{N-1}H_{2N-z}$ se comportará como un ácido fuerte si la electronegatividad del metal M es mayor que la electronegatividad crítica de acidez $x_{A,z} < x_{M,z}$.

El comportamiento de **base** del complejo de carga cero MO_NH_{2N-z} involucra la liberación de un ion hidroxilo a la solución generándose la especie $MO_{N-1}H_{2N-z-1}$. Realizando el balance de cargas en la especie se obtiene la expresión cuadrática de la electronegatividad crítica $x_{B,z}$ en función de la carga formal **z**, **Ecuación 7**.

$$\text{Ecuación 7} \quad \sqrt{x_{B,z}} = -0,136(z + 4) + \sqrt{[0,136(z + 4)]^2 + 2,49}$$

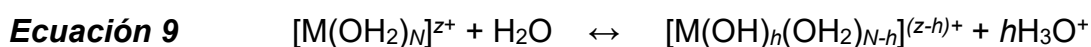
El complejo MO_NH_{2N-z} será una base fuerte si la electronegatividad del metal es menor que la electronegatividad crítica para una base $x_{M,z} < x_{B,z}$.

La especie MO_NH_{2N-z} como ácido fuerte o base fuerte no presenta condensación debido que los ligandos hidroxilo no son estables en la esfera de coordinación lo cual generaría especies estables en solución. La condición necesaria para la condensación del complejo MO_NH_{2N-z} se muestra en la **Ecuación 8**, es decir, el ligando hidroxilo con carácter nucleofílico, mientras que, el metal de carácter electrofílico.

$$\text{Ecuación 8} \quad x_{B,z} < x_{M,z} < x_{A,z}$$

2.6.4 Hidrólisis del precursor

La reacción global de hidrólisis del precursor es un equilibrio químico, ver **Ecuación 9**.



De acuerdo al modelo PCM, el intercambio de protón se detiene cuando la electronegatividad promedio del complejo y del solvente se igualan, ver **Ecuación 10**.

$$\text{Ecuación 10} \quad x \left([M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+} \right) = x_s$$

Al aplicar la **Ecuación 4** en la **Ecuación 10** obtenemos el grado de hidrólisis **h** del precursor, ver **Ecuación 11**, es decir la cantidad de protones liberados a la solución. Donde **z** es la carga formal, **N** es el número de coordinación, **x^o** es la electronegatividad del metal y **pH** es el potencial de hidrógeno de la solución.

Ecuación 11

$$h = \left(\frac{1}{1 + 0,41pH} \right) \left[(1,36z - N)(0,23 - 0,08pH) - \frac{2,621 - 0,02pH - x_M^o}{\sqrt{x_M^o}} \right]$$

Los valores de **h** pueden ser positivos o negativos. Valores negativos de **h** indican que el ion acuoso no presenta carácter ácido.

2.6.5 Condensación del catión

La aplicación del modelo PCM a la condensación considera la hidrólisis del precursor hasta producir el complejo neutro MO_NH_{2N-z} que cumple la **Ecuación 8**. Dependiendo de la carga formal **z**, la condensación del complejo se puede dar por mecanismos de olación u oxolación. Aplicando las ecuaciones del modelo de carga parcial al complejo neutro se obtiene el valor crítico de olación $x_{ol,z}$ (**Ecuación 12**).

$$\mathbf{Ecuación 12} \quad \sqrt{x_{ol,z}} = -0,136z + \sqrt{(0,136z)^2 + 2,49}$$

Entonces, la condensación se da por olación para valores de electronegatividad del metal menores que el valor crítico de olación $x_{ol,z}$, ver **Ecuación 13**,.

$$\mathbf{Ecuación 13} \quad x_{B,z} < x_{M,z} < x_{ol,z}$$

Mientras que la oxolación ocurrirá para valores de electronegatividad mayores que el valor crítico de olación $x_{ol,z}$, ver **Ecuación 14**.

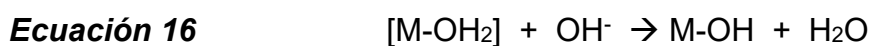
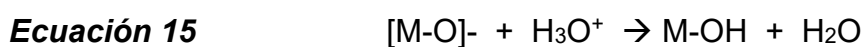
$$\mathbf{Ecuación 14} \quad x_{ol,z} < x_{M,z} < x_{A,z}$$

A partir de los cálculos se plantea el mecanismo de formación del complejo iniciador del sólido. Se tomará una sal metálica MX como precursor que al disolverse en un medio dieléctrico como el acuoso se disocia eficazmente en iones muy bien dispersados en la solución. Los aniones permanecen en todo el proceso y por eso se les denomina interferentes. Ambos iones son solvatados

por las moléculas de agua debido a la naturaleza polar del agua. Los cationes altamente cargados pueden llegar a formar complejos acuo.

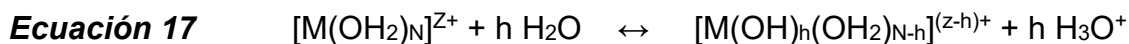
- **Iniciación:**

Esta parte implica la formación del ligando hidroxilo en la esfera de coordinación del catión, esto ocurre mediante dos mecanismos; la adición de una base a un acuo complejo (elementos con $z \leq 4$), ver **Ecuación 15** o mediante la adición de un ácido a un oxo complejo ($z \geq 4$), ver **Ecuación 16**



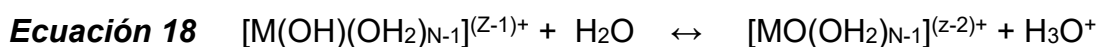
- **Formación de ligandos hidroxilo:**

En caso el metal actúe como un ácido y el agua como base de Lewis, se producen h pérdidas de protón de acuerdo a la **Ecuación 17**.



- **Formación de ligandos oxo:**

Un ligando oxo es un anión O^{2-} enlazado al metal M dentro del complejo. Este ligando se forma por la desprotonación de un ligando hidroxilo:



El producto obtenido, $[MO(OH_2)_{N-1}]^{(Z-2)+}$, es un acuo-oxo complejo; también se pueden formar los complejos oxo-hidroxilo y oxo-hidroxilo-acuo.

- **Propagación:**

Si el complejo hidroxilado no está saturado, puede completar su coordinación mediante reacciones de adición nucleofílica, por el contrario, si tiene coordinación saturada procede por reacciones de sustitución nucleofílica.

- **Terminación**

La condensación puede ser limitada a la formación de oligómeros o continuar descontroladamente hasta la precipitación del sólido. Esto dependerá generalmente de las condiciones ácido-base dadas en la solución.

2.6.6 Formación del sólido

Las nanopartículas de hematita se forman básicamente en cuatro pasos (41).

i) Formación del complejo iniciador de carga cero $[M(OH)_z(OH_2)_{N-z}]^0$: será el que se condense y precipite.

ii) Creación de núcleos a través de la condensación: Esto sucede a una velocidad en función de la concentración del precursor.

iii) Crecimiento de núcleos: Aparición de las partículas primarias sobre las cuales se formaran los monocristales, si el crecimiento de los primeros núcleos es mucho mayor que los más jóvenes, se logrará mayor distribución en el tamaño de la partícula generando partículas polidispersas.

iv) Envejecimiento de las partículas en suspensión: esto constituye una parte fundamental de la formación cristalina deseada, puede tomar tiempos largos desde horas hasta días. La morfología de las partículas depende mucho de esta etapa.

2.6.7 Teoría de la Nucleación

La nucleación es el proceso inicial de la formación de un sólido donde los núcleos formados son los puntos de partida para el crecimiento de los cristales. Un núcleo se define como la mínima cantidad de una nueva fase sin disolverse. El radio mínimo o crítico r_{crit} que debe poseer el núcleo para ser estable se obtiene a partir de cálculos de la termodinámica de formación de partículas. Considerando una partícula esférica de radio r , la energía libre total sería la suma de la energía libre superficial ΔG_{surf} (función de la energía superficial γ) y la energía libre bulk ΔG_{bulk} , ver **Ecuación 19**. (42)

Ecuación 19
$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_{bulk}$$

Debido que la energía libre de cristal depende de la temperatura T , constante de Boltzman k_B , la supersaturación de la solución S y el volumen molar v ; la energía libre bulk ΔG_{bulk} se expresa según la **Ecuación 20**.

Ecuación 20
$$\Delta G_{bulk} = \frac{-k_B T \ln(S)}{v}$$

La energía libre superficial siempre es positiva debido a lo desfavorable de los enlaces en la superficie mientras que la energía libre de bulk es negativa porque los procesos de enlace entre monómeros son favorables. Los términos positivos y negativos originan una curva con un máximo correspondiente al radio crítico de nucleación r_{crit} , ver **Figura 17**. Diagrama de la energía libre de Gibbs de la formación de nanopartículas. El valor máximo de la curva se obtiene igualando la derivada de G a cero ($d\Delta G/dr=0$), ver **Ecuación 21**. Reordenando los términos se obtiene el radio crítico r_{crit} (**Ecuación 22**) que es el mínimo valor formado por átomos o moléculas para que una partícula sólida sea estable en solución.

Ecuación 21
$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r_{crit} \gamma + 4\pi r_{crit}^2 \Delta G_{bulk} = 0$$

Ecuación 22
$$r_{crit} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_{bulk}} = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln S}$$

Al reemplazar el r_{crit} en la **Ecuación 19** se obtiene la energía libre de Gibbs crítica. (43)

Ecuación 23
$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3} \pi \gamma r_{crit}^2 = \Delta G_{crit}^{homo}$$

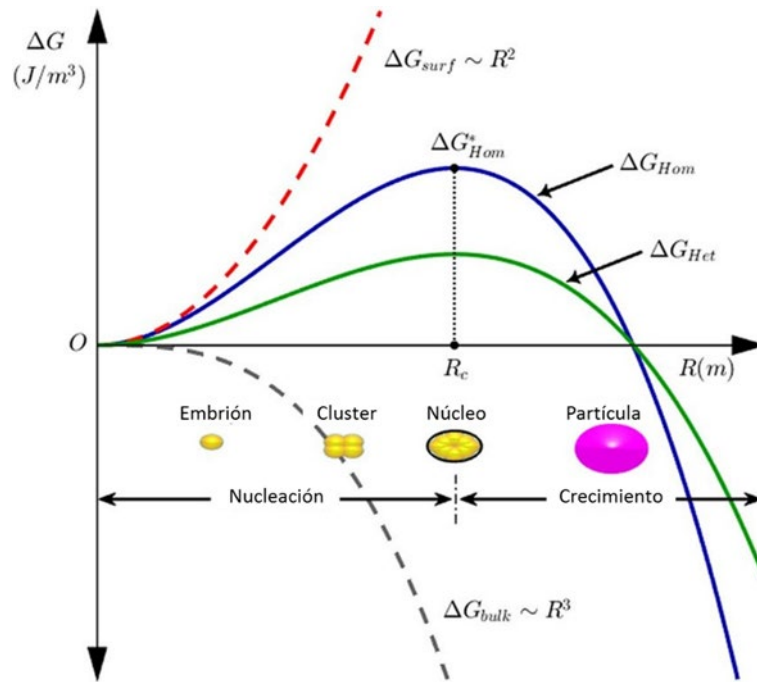


Figura 17. Diagrama de la energía libre de Gibbs de la formación de nanopartículas. Adaptado de la referencia (44)

2.6.8 Teoría de Crecimiento de nanopartículas

Luego de la formación de núcleos, las partículas siguen reaccionando con moléculas precursoras aumentando su tamaño, a este proceso se le conoce como crecimiento. Dos mecanismos rigen el crecimiento de las nanopartículas: la reacción superficial y la difusión del monómero a la superficie. El crecimiento por difusión se modela aplicando la primera ley de Fick (**Ecuación 24**), donde, r es el radio de la partícula, J es el flujo total de monómeros pasando por la partícula de radio x , D es el coeficiente de difusión y C es la concentración en la distancia x . (42)

Ecuación 24
$$J = 4\pi x^2 D \frac{dc}{dx}$$

Considerando una nanopartícula en el rango entre la superficie y bulk (**Figura 18**) se obtiene la ley de Fick modificada (**Ecuación 25**).

Ecuación 25
$$J = \frac{4\pi D r (r + \delta)}{\delta} (C_b - C_i)$$

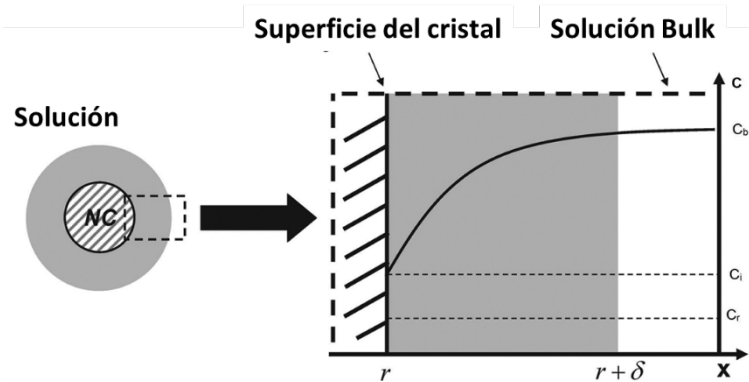


Figura 18. Esquema del crecimiento de una nanopartícula. Adaptado de la referencia (42)

A partir de la ley de Fick se obtiene el cambio del tamaño de partícula en función del tiempo controlado por difusión como etapa limitante **Ecuación 26**

Ecuación 26
$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv}{r} (C_b - C_r)$$

En la se expresa el cambio de tamaño cuando la reacción se controla por reacciones **Ecuación 27** superficiales.

Ecuación 27
$$\frac{dr}{dt} = kv(C_b - C_r)$$

Finalmente, el cambio de tamaño de partícula en función del tiempo cuando no es controlado con difusión ni reacción superficial se expresa en la **Ecuación 28** (42)

Ecuación 28
$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv(C_b - C_r)}{r + D/k}$$

2.7 Construcción del sensor: Método Screen Printing

Diversos métodos se usan para la deposición de filmes finos en un sustrato: Sputtering, CVD (deposición química en fase vapor), screen printing, inkjet. Entre ellos, el método screen printing otorga mejores características para sensores de gases porque produce filmes finos (<100 μm) y superficies altamente rugosas, además de ser un método de bajo costo. Las nanopartículas sintetizadas se mezclan con un solvente para formar la pasta de impregnación. El depósito se hace esparciendo la pasta sobre el soporte que contiene los electrodos impresos. Finalmente, para fijar el óxido depositado se hace tratamiento térmico. (*Figura 21*).

CAPÍTULO III

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales de partida:

Todos los reactivos químicos de partida usados fueron de grado analítico y se utilizaron sin pretratamiento.

- $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Nitrato de hierro nonahidratado, Merk, 99% pureza.

PM=404,00g/mol

- $AgNO_3$

Nitrato de plata, Merk, 99% de pureza

PM = 169,9 g/mol

- Na_2CO_3

Carbonato de sodio, Riedel- deHaen 99,8% de pureza

PM=105,99 g/mol

- $HO(C_2H_4O)_nH$

Polietilenglicol, Merk

PM=20 000g/mol

- Agua desionizada

3.2 Procedimiento experimental

Las muestras de hematita pura y modificadas con el metal plata (Ag) fueron sintetizadas con el método propuesto por Y, Wang (2008) modificado. (16,45) El método se basa en la coprecipitación química de la hematita y la Ag. Para sintetizar las muestras se ensambló el sistema de reacción mostrado en la **Figura 17**. Las soluciones acuosas de los precursores metálicos, $Fe(NO_3)_3$ de 0.1 mol.L^{-1} y $AgNO_3$ 0.5 mol.L^{-1} , fueron preparadas separadamente, mezcladas y colocadas en uno de los funiles de adición del sistema. Por otro lado, la solución

básica con surfactante, Na_2CO_3 0.3 mol.L^{-1} con polietilenglicol 2000 al 0.2% (0.2 g/100mL de Na_2CO_3 inicial), se colocaron en el balón de reacción, uno funciona como agente precipitante y el otro como estabilizador de las partículas. Aparte, una solución de Na_2CO_3 0.1M se preparó y se colocó en el otro funil de adición. La reacción se realizó a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y durante todo el proceso la solución de precursores fue adicionada en razón de 2 mL/min mientras que la solución de carbonato se adicionó en razón de 6 mL/min para mantener el pH de la reacción constante a 10.8. Terminada la coprecipitación, la agitación se mantuvo por una hora y el sólido precipitado se dejó envejecer durante 12 horas.

Para obtener únicamente la fase cristalina hematita fue necesario un tratamiento térmico del sólido precipitado. Así, el sólido envejecido fue separado mediante una centrifuga y después fue lavado tres veces con etanol y se colocó en la estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4h. La muestra seca fue pulverizada con mortero y después calcinada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ con rampa de 2°C/min . La **Figura 19** presenta el diagrama de flujo de la preparación de las muestras puras y dopadas.

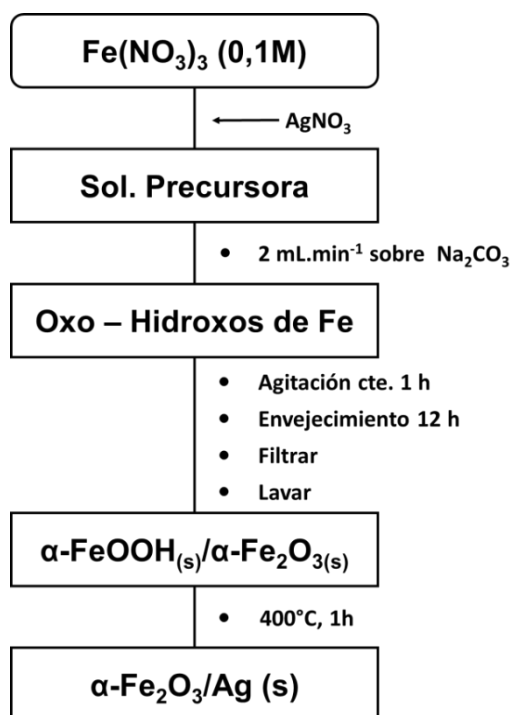


Figura 19. Diagrama de flujo de la síntesis de nanopartículas de hematita dopado con Ag. Método de coprecipatación.

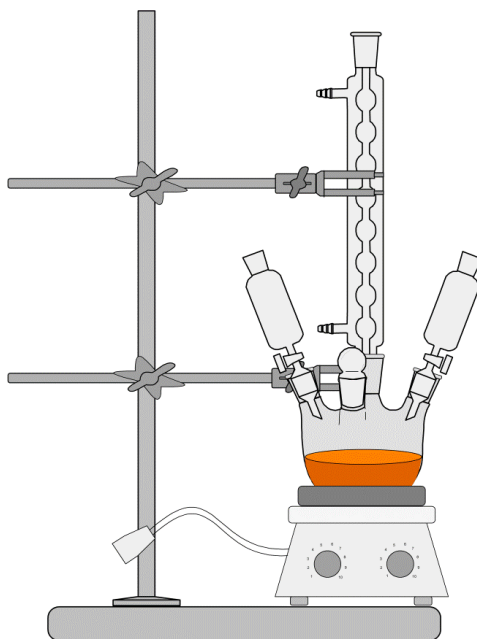


Figura 20. Sistema de reacción ensamblado para la síntesis de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puro y modificado.

En la **Tabla 5** se presentan las muestras sintetizadas que se utilizaron en la caracterización morfológica y eléctrica.

Tabla 5. Fase activa del sensor preparado por el método de coprecipitación.

Orden	Material	Surfactante	Calcinado	Ag (% masa)	Nomenclatura
1	Fe_2O_3	No	Sí	0	HEss
2	Fe_2O_3	Sí	Sí	0	HE
3	$\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Sí	Sí	1.0	HEAg1
4	$\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Sí	Sí	3.0	HEAg3
5	$\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Sí	Sí	5.0	HEAg5
6	$\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Sí	Sí	10.0	HEAg10
7	$\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Sí	Sí	3.0	HEAg3nc

3.3 Preparación de los sensores

En la **Tabla 6** se describen los materiales usados para preparar los sensores. Los sustratos de alúmina fueron adquiridos mediante la Dr. Pilar Hidalgo Falla del grupo de Nanosensores de la facultad de Ingeniería de Energía de la Universidad Nacional de Brasilia. El sustrato de alúmina tiene dimensiones de 25 mm x 25 mm x 2 mm mientras que cada electrodo de Au tiene 0.5 mm de ancho al igual que la región interdigitada, ver **Figura 21b**. La geometría de los

electrodos fue optimizada para maximizar la señal de medida y se cuenta con cuatro sensores en un solo soporte, de modo que, se puede obtener cuatro señales en una sola corrida a un solo gas de análisis. El sustrato de alúmina se ha usado ampliamente como soporte porque es químicamente inerte con los óxidos semiconductores y permite trabajar con altas temperaturas.

Tabla 6. Materiales para preparar los sensores.

Material	Descripción
Nanoparticulas	Muestras pura y dopadas preparadas por el método de coprecipitación (Ver tabla 3)
Sustrato	Alúmina (Al ₂ O ₃)
Solvente	Etilenglicol

Los sensores fueron preparados mediante el método screen printing que consiste en impregnar las muestras mediante un pincel sobre los sustratos de alúmina que contienen los electrodos. En la **Figura 22** se muestra el diagrama de proceso de la preparación de los sensores.

Pre tratamiento. Los substratos se lavaron con una solución 0.05 mol.L⁻¹ de HCl para remover impurezas fijadas y con acetona para retirar la grasa de la superficie de los electrodos.

Tratamiento. Mezclamos 30 mg de cada muestra con 2 gotas de etilenglicol para formar una pasta de impregnación, la cual se aplicó sobre los electrodos impresos de los soportes haciendo un mecanismo de pintado, ver **Figura 21a**. Para eliminar el solvente y estabilizar y fijar la fase activa se realizó tratamiento térmico a 400 °C durante 8 h. Todos los sensores preparados se detallaron en la **Tabla 7**.

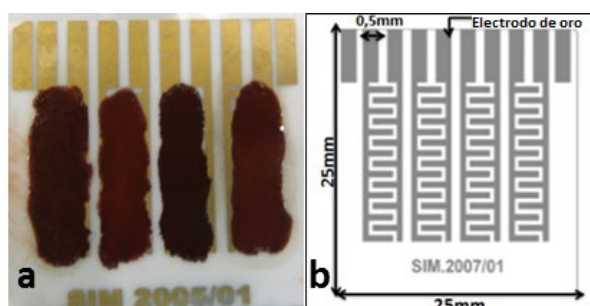


Figura 21. (a) Imagen real, se observa, de izquierda a derecha, la muestra 2, muestra 4, muestra 6 y muestra 7. (b) Substrato de alúmina – parte blanca- con cuatro electrodos interdigitados de oro – parte gris- para las medidas del sensor.

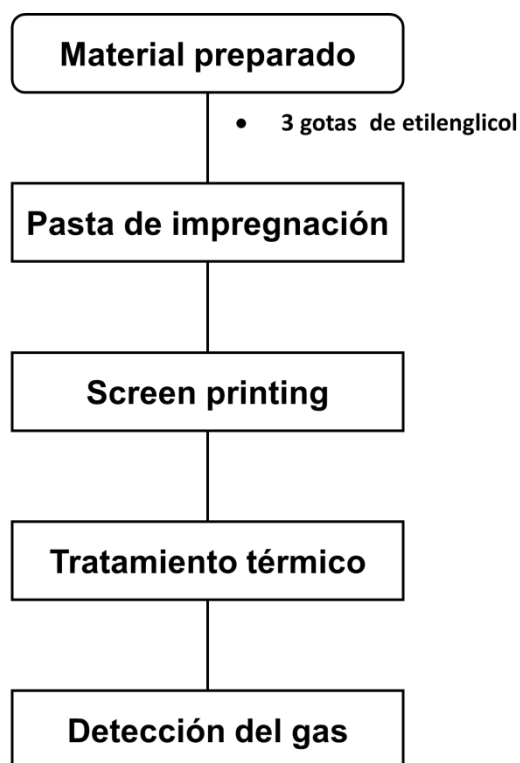


Figura 22. Diagrama de flujo para la construcción y evaluación de los sensores.

Tabla 7. Lista de sensores preparados en este trabajo y usados para las medidas de gas.

Sensor	Nomenclatura	Composición
1	HEss	α -Fe ₂ O ₃ (sin surfactante)
2	HE	Fe ₂ O ₃
3	HEAg1	α -Fe ₂ O ₃ /Ag 1%
4	HEAg3	α -Fe ₂ O ₃ /Ag 3%
5	HEAg5	α -Fe ₂ O ₃ /Ag 5%
6	HEAg10	α -Fe ₂ O ₃ /Ag 10%
7	HEAg3nc	α -Fe ₂ O ₃ /Ag 3% (sin calcinar)

3.4 Caracterización

3.4.1 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TG - DSC)

El análisis térmico de la muestra Ag/ α -Fe₂O₃ 3% m/m sin calcinar se obtuvo en un analizador térmico simultáneo SDT Q600 de la marca TA Instruments equipado con dos crisoles de platina, uno de referencia y el otro con aproximadamente 30 mg de muestra. Antes del análisis las muestras fueron pulverizadas y se homogenizaron con un tamiz de 100 μ m. El análisis se realizó desde temperatura ambiente hasta 600 °C a razón de 10 °C.min⁻¹ sobre atmósfera de N₂ (flujo de 100 mL.min⁻¹). Los datos obtenidos se usaron para graficar una curva TG que muestra la pérdida de masa en función de la temperatura y una curva DSC que presenta el flujo de calor W/g frente a la temperatura lo cual permite identificar procesos endotérmicos y exotérmicos.

3.4.2 Análisis de difracción de rayos x (XRD)

Los difractogramas de las muestras se obtuvieron en un equipo RIGAKU modelo Miniflex con tubo de cobre y filtro de níquel operando a 30 kV y 15 mA, la longitud de onda de la radiación CuK α del ánodo de cobre fue $\lambda=1.5418$ Å. Para las medidas se corrió ángulos (2θ) desde 10° hasta 80° en intervalos de 0.04°.s⁻¹. Condición necesaria para observar los picos de difracción característicos de la hematita. Los datos fueron tratados con el software del equipo, las fases cristalinas fueron identificadas usando la base de datos de la International Centre for Diffraction Data (ICDD) y el tamaño de grano fue calculado con la fórmula de Scherrer:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

L= tamaño promedio del monocristal

K= Constante 0.9

λ = Longitud de onda, 1.541Å

β = Ancho de pico

θ = Ángulo.

3.4.3 Sorción de N₂ (método BET)

Las propiedades texturales de las muestras se midieron en el equipo Micromeritics Gemini VII 2390t del laboratorio de investigación de fisicoquímica (LABINFIS) de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Previo al análisis se limpió la superficie de las muestras pasando una corriente gaseosa de helio por 2h a 250°C. El análisis se realizó a la temperatura del nitrógeno líquido (77K). Las isotermas de adsorción obtenidas son una representación gráfica del volumen de N₂ adsorbido por cm³-STP/g frente a la presión relativa de N₂, P/P₀. A partir de la isoterma se obtiene el área superficial por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) en el rango de presiones relativas de 0.05 hasta 0.30, además, se obtuvo la distribución de tamaño de poros usando el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) en el rango de la histéresis de desorción.

3.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS)

Antes de usar los óxidos semiconductores como sensores, se estudió la estabilidad, la dispersión del dopante y el estado de oxidación de los metales en Ag/Fe₂O₃ con la técnica espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

El análisis XPS se realizó en un espectrómetro VG Escalab 200R equipado con un analizador hemisférico de energía de electrones. Además, los espectros de XPS fueron adquiridos usando una fuente con rayos X monocromatizada Al K α ($h\nu=1486.6\text{eV}$) 120W. Las muestras en polvo se colocaron dentro de una cámara de pretratamiento y se desgasificaron a 573 K. Todas las energías de ligadura (binding energy) fueron referidos al estándar interno de C 1s (284,9 eV) para corregir los efectos de la carga durante la adquisición de datos.

3.4.5 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM) con microanálisis EDS.

Las propiedades morfológicas de los sensores preparados fueron observadas con un microscopio electrónico de barrido con cátodo de emisión de campo, FEG-SEM, las características del microscopio se resumen en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Características principales del microscopio electrónico de barrido

Modelo	JEOL JSM – 7401F
Voltaje de aceleración	0.1 kV – 30.0 kV
Aumento máximo	x1000000
Resolución	1.0 nm a 15 keV 1.5 nm a 1 keV

3.4.6 Microscopía electrónica de barrido por transmisión (STEM)

El tamaño medio de las nanopartículas sintetizadas se midió con microscopía de transmisión electrónica (TEM). El haz de electrones emitidos por el equipo se enfoca hacia la muestra que se desea analizar. Una porción de electrones se retrodispersan o son absorbidos por las muestras y otra porción lo atraviesa formando una imagen aumentada de la muestra.

Las imágenes STEM se tomaron en un equipo FEG de la marca JEOL y modelo JEM-2100 operado a 200 kV del Laboratorio Nacional de Nanotecnología de Brasil - LNNano en Campinas, Sao Paulo, Brasil. Previamente, las muestras se dispersaron en 3 μ L en acetona y se depositaron en una rejilla de cobre de 400 mesh con filme de carbono ultradelgado de la marca Tedpella (Ultrathin carbon film). Finalmente, el tratamiento de imágenes se realizó mediante el programa ImageJ.

3.4.7 Sistema experimental para detección de gases

Los análisis de I vs V (corriente vs voltaje) y los cambios de resistencia en función del tiempo (R vs T) de los materiales sensores requirió de un sistema experimental de inyección, ver **Figura 23**. La **Parte A** del sistema comprende un gas de referencia o gas de lavado (aire seco) y un gas analito (vapor de etanol), los cuales tienen rotámetros (flujómetros) independientemente distribuidos. Las válvulas electromagnéticas permiten el paso y cierre de flujo continuo hacia la cámara.

La **Parte B** es la cámara de análisis (10 cm^3) y tiene un ducto de entrada y un ducto de salida (purga) el cual lleva los gases fuera del ambiente de trabajo. En la cámara de análisis se encuentran conectores eléctricos sencillos que se acoplan con los electrodos interdigitados del sensor. Finalmente, la **Parte C** es la región de colecta de datos, los conectores eléctricos de la cámara de análisis tienen un terminal de entrada en el equipo de caracterización eléctrica, Agilent B1500A donde se muestra la resistencia de salida.

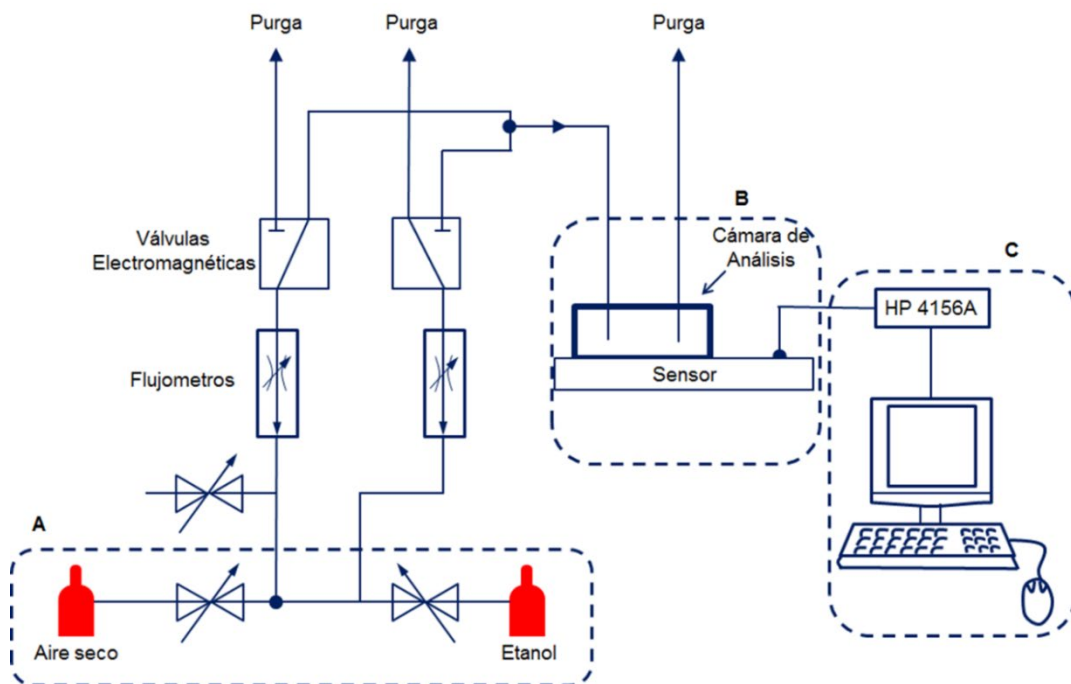


Figura 23. Representación esquemática del sistema de medidas del sensor. Los flujómetros permiten encontrar el caudal requerido para las distintas concentraciones de gas. Las válvulas solenoides abren el paso del aire seco a la cámara de análisis para limpieza del sensor. Así mismo, los sensores están dentro de la cámara y conectados al equipo HP 4156A. Una resistencia Ni-Cr está ubicada debajo del sensor para el caso de temperaturas altas de trabajo.

Las medidas eléctricas se registraron con el equipo AGILENT TECHNOLOGIES, modelo B1500A, y con el software del equipo, llamado *Start Easy Expert*, se programaron los parámetros de I(corriente) y V(voltaje) para la obtención de datos. Todas las señales eléctricas fueron obtenidas tomando como referencia una conexión a tierra ($V=0$).

Pre medición. Se limpió la superficie del sensor con aire seco durante 2 horas y con un flujo constante de $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ a fin de eliminar gases interferentes del ambiente que se encuentran en la superficie del sensor y en la cámara de análisis. Este procedimiento también permitió estabilizar la resistencia base (*baseline*) de los sensores.

Medición. Para la prueba de *resistor* (I vs. V) se usó la librería *R-V* (*resistencia y voltaje*), ver parámetros en la **Tabla 9**. Este análisis fundamentalmente nos indicó si nuestro sensor tiene comportamiento de una resistencia eléctrica; esto es un primer filtro antes de iniciar la aplicación como sensores resistores de las muestras preparadas.

Tabla 9. Parámetros del test de resistor. Estas medidas son para un electrodo mientras que su par se encuentra en conexión a tierra.

Parámetro	Medida
Voltaje de inicio	0 V
Voltaje final	2 V
Intervalo de voltaje	0.1 V
Corriente límite	100 mA

Para los ensayos *R(resistencia eléctrica) vs. T(tiempo)* de los sensores en presencia del gas analito se empleó la librería *I/V-t*. Todos los análisis se realizaron a temperatura ambiente (25°C). Cabe mencionar que el equipo mide en cada punto la corriente variable para un voltaje fijo, por lo que al dividir el V(voltaje) con la I(corriente) se obtuvo la resistencia eléctrica por cada punto. Como el voltaje es una señal relativa se tuvo que tomar como referencia el voltaje de tierra ($V=0$). El voltaje definido y la corriente máxima, se fijaron dependiendo de las características de cada material sensor. Ver parámetros en la **Tabla 10**. Estos valores se obtuvieron a partir de los resultados de la prueba de *resistor* (**Figura 33**), los cuales brindan valores referenciales para la resistencia eléctrica de cada sensor.

Tabla 10. Valores de voltaje-corriente para cada sensor.

Sensor	Voltaje (V)	Corriente (uA)
HE	42	100
HEAg1	42	100
HEAg3	42	100
HEAg5	42	100
HEAg10	42	100
HEAg3 (nc)*	42	100

*nc : no calcinado

Con el sistema experimental de inyección y manteniendo inicialmente una atmósfera de aire seco en la cámara de análisis se procedió a dirigir el caudal del aire seco, con ayuda de la válvula solenoide, a la purga mientras que el gas de análisis se difundió por la cámara de análisis. El volumen pequeño de la cámara, aproximadamente 10cm³, permite menor tiempo de difusión y homogenización del gas de análisis en la cámara, así como la rápida limpieza de la superficie con el aire seco.

Específicamente la detección de vapor de etanol se hizo en dos partes, primero se usó una concentración relativamente alta del gas, 60ppm para determinar el sensor de mejor respuesta eléctrica, mayor estabilidad y linealidad; segundo, el sensor seleccionado se puso a prueba a concentraciones variables de gas analito, ver **Tabla 11**. Ello sirvió para la construcción de una curva de calibración.

Tabla 11. Concentración de los patrones preparados para la curva de calibración.

Señal de Rotámetro	Flujo de aire (L/min)	Volumen de Etanol (mL)	Vapor de Etanol (ppm)
50,0	0,98	10	60
30,0	0,58	10	40
10,0	0,16	10	20
5,0	0,06	10	7
2.5	0,02	10	2

El sensor de mejor desenvolvimiento en las medidas fue sometido a un test de selectividad para determinar el grado de discriminación del sensor frente a un analito de interés entre otros de no interés, aun cuando las concentraciones son relativamente comparables. En la **Tabla 12** se resumen los gases usados para evaluar la selectividad de los sensores preparados.

Tabla 12. Gases usados para evaluar la selectividad del sensor

NOMBRE	FÓRMULA	CONCENTRACIÓN
Propano	C ₃ H ₈	94 ppm
Metano	CH ₄	100 ppm
Dióxido de azufre	SO ₂	100ppm
Metil mercaptano	CH ₃ SH	80ppm

La señal se determinó con la expresión $S = (\Delta R/R_o)$, donde ΔR , es la diferencia entre R_{gas} (resistencia medida en presencia del gas) menos R_o (resistencia medida en presencia del aire). El R_o como denominador nos permite trabajar con medidas relativas. Luego de cada medida es necesario pasar un flujo de aire seco para limpiar la superficie y luego usar en una nueva medición.

$$\text{Axis y: } \frac{\Delta R}{R_{aire}} = \frac{R_{vapor} - R_{aire}}{R_{aire}}$$

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Formación de la hematita pura y modificada con plata.

La síntesis de las nanoesferas mesoporosas de hematita fue realizada mediante el método de coprecipitación química. Este procedimiento consiste en la hidroxilación del precursor de hierro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ seguido de un proceso de policondensación inorgánica para dar origen a una mistura básicamente de goetita y hematita que después de pasar por un tratamiento térmico se obtiene únicamente la fase hematita.

Siguiendo el modelo de carga parcial (41), primero determinamos el comportamiento ácido-base del precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que disuelto en agua se disocia formando cationes Fe^{3+} , $z=3$. Reemplazando la carga formal del catión en la **Ecuación 6**, obtenemos la electronegatividad crítica de acidez $x_{A,3}$.

$$\sqrt{x_{A,3}} = -0,136(3 - 4) + \sqrt{[0,136(3 - 4)]^2 + 2,49}$$

$$\sqrt{x_{A,3}} = 1,719$$

$$x_{A,3} = 2,95$$

Seguidamente, obtenemos la electronegatividad crítica de basicidad $x_{B,3}$ aplicando la **Ecuación 7**.

$$\sqrt{x_{B,3}} = -0,136(3 + 4) + \sqrt{[0,136(3 + 4)]^2 + 2,49}$$

$$\sqrt{x_{B,3}} = 0,891$$

$$x_{B,3} = 0,79$$

La electronegatividad del hierro (Fe) en la escala Allred-Rochow (1,72) es mayor que $x_{B,3}$ pero menor que $x_{A,3}$, por lo tanto, el precursor no es base fuerte ni ácido fuerte, es decir, tiene la capacidad de condensar después de hidrolizarse.

$$x_{B,3} < x_{Fe,3} < x_{A,3}$$

$$0,79 < 1,72 < 2,95$$

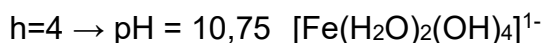
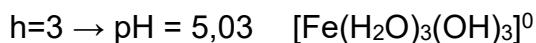
El grado de hidrólisis del precursor $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, es decir, el número de hidrógenos liberados a la solución, se obtiene aplicando la **Ecuación 11** con pH 9,8 determinando así la especie estable en solución.

$$h = \left(\frac{1}{1 + 0,014pH} \right) (1,36z - N(0,23 - 0,038pH) - \frac{2,621 - 0,02pH - x_M^0}{\sqrt{x_M^0}})$$

$$h = \left(\frac{1}{1 + 0,014pH} \right) (1,36(3) - 6(0,23 - 0,038pH) - \frac{2,621 - 0,02pH - 1,73}{\sqrt{1,74}})$$

$$h = \left(\frac{1,988 + 0,243pH}{1 + 0,014pH} \right)$$

De la ecuación obtenemos los siguientes grados de hidrólisis:



Los resultados demuestran que el pH 9,8 usado en la síntesis permite obtener el complejo de carga neutra $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ que posteriormente condensa formando complejos polimetálicos.

La condensación se puede dar por mecanismos de oxolación (puentes oxo) u olación (puentes ol). Para determinar el caso del Fe^{3+} se aplica la **Ecuación 12** con z igual a 3 y determinamos la electronegatividad crítica de olación $x_{ol,z}$.

$$\sqrt{x_{ol,z}} = -0,136z + \sqrt{(0,136z)^2 + 2,49}$$

$$\sqrt{x_{ol,3}} = -0,136(3) + \sqrt{(0,136(3))^2 + 2,49}$$

$$\sqrt{x_{ol,3}} = 1,22$$

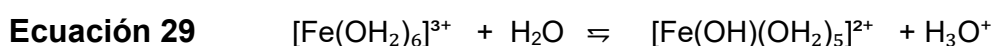
$$x_{ol,3} = 1,48$$

Como la electronegatividad del hierro (1,73) es mayor que la electronegatividad crítica de oxalación $x_{ol,z}$ se concluye que la condensación ocurre principalmente por mecanismo de oxalación.

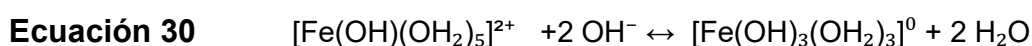
$$x_{ol,3} < x_{Fe,3}$$

$$1,48 < 1,73$$

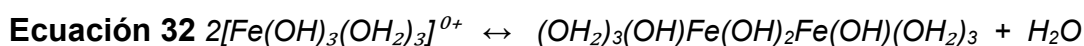
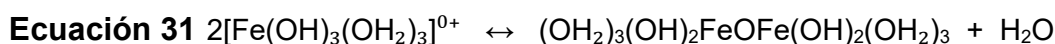
A partir de los resultados obtenidos usando el modelo PCM, se plantea el mecanismo de formación de las nanopartículas de hematita. La sal precursora $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ disuelta en agua produce los iones Fe^{3+} los cuales poseen carga alta, tamaño pequeño y bajo índice de coordinación, esas características hacen que el ion Fe^{3+} presente poder polarizante y tendencia a la hidrólisis; por lo tanto, la disolución acuosa de la sal precursora de Fe^{3+} produce el ion complejo hexaaquo de hierro (III) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (41). Este ion complejo sufre reacciones de hidrólisis y otorga un carácter ácido al sistema. El pH de la solución precursora fue 3.



Cuando se añade la solución de hierro sobre el medio básico pH 9,8 (carbonato de sodio), acontece una hidrólisis de grado 3 generándose el *complejo iniciador de carga zero* $[Fe(OH)_3(OH_2)_3]^{0+}$.

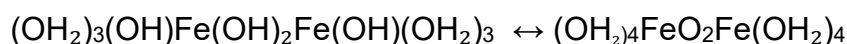


Debido a la labilidad de los ligandos hidroxilo, estos compuestos son capaces de nuclearse a través de varios mecanismos de oxalación.



Como los puentes OH (ol) se encuentran adyacente a un ligando hidroxilo, el hidrógeno de los OH puede ser atraído por el ligando hidroxilo para formarse un ligando acuo y un puente oxo.

Ecuación 33



La condensación por oxolación del complejo de carga cero continúa hasta formar núcleos en la solución a partir de los cuales crecen los cristales. El crecimiento de los núcleos está limitado por la presencia de polietilenglicol permitiendo obtener nanopartículas del tipo hidróxido, oxihidróxido u óxidos hidratados. Algunas investigaciones previas muestran que las partículas sólidas parecen tener composición entre α -FeOOH (goetita) y α -Fe₂O₃ (hematita), una estructura tipo 2Fe₂O₃.FeOOH.4H₂O (46). La etapa de calcinación permitió, tal como muestran los análisis de XRD (**Figura 25**), obtener hematita en la totalidad de los casos.

Es importante tener en cuenta que la solución diluida de carbonato de sodio se agrega para mantener el pH de la solución entre 9 y 11, ya que varía al adicionar la solución de hierro. Tener un pH en ese rango produjo la formación del complejo iniciador de carga cero $[Fe(OH)_3(OH_2)_3]^0$.

Modificación con plata (Ag): Previamente, los iones Ag⁺ fueron mezclados con los iones Fe³⁺ y vertidos sobre una solución básica de pH = 12. El hierro polimeriza hasta formar oxo-hidróxidos de hierro (Fe₂O₃.FeOOH) mientras que la plata coprecipita como Ag₂O depositándose sobre la superficie de las nanopartículas de hierro. La baja concentración de iones plata y la rápida cinética de formación de Ag₂O en medio básico (pH = 12) evita cualquier migración de los iones plata hacia la red cristalina de la hematita, por el contrario, al entrar en contacto con el sólido de hierro, se deposita para iniciar una nucleación heterogénea. Luego el crecimiento de las partículas está limitado por la presencia del surfactante (polietilenglicol).

4.2 Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC)

Los análisis TG y DSC de la muestra hematita modificada con Ag 3% sin calcinar fueron realizados para investigar la estabilidad del material con la temperatura, es decir, los cambios de fase después de la precipitación y secado hasta la calcinación (**Figura 24**). Los análisis TG y DSC mostraron una pérdida

drástica de masa con pico endotérmico alrededor de 100 °C que correspondería con la deshidratación de la muestra. En el rango de 200 a 400 °C, ambos análisis termogravimétricos indicaron una pérdida de masa moderada con pico exotérmico lo cual puede ser asignada principalmente a la combustión del surfactante PEG liberándose CO, CO₂ y H₂O en vapor, y la transformación de la fase cristalina de la goethita residual (FeOOH) a hematita (α -Fe₂O₃). Después de 400 °C la masa de la muestra se mantuvo constante demostrando la estabilidad térmica del material, siendo la temperatura mínima para obtener hematita con alto grado de cristalinidad, como fue reportado en trabajos anteriores. (47) El sólido sin calcinar está compuesto principalmente de agua, hematita y goethita, 2Fe₂O₃.FeOOH.4H₂O, por lo tanto, los cambios de masa observados en la **Figura 24** corresponderían a la **Ecuación 34**.



Del termograma, para la masa de 28.2 mg, la masa perdida fue 4.8 mg sobrando el 82.3% de masa, muy cercano al valor teórico 80.9% con formación única de Fe₂O₃ calculado estequiométricamente de la **Ecuación 34**.

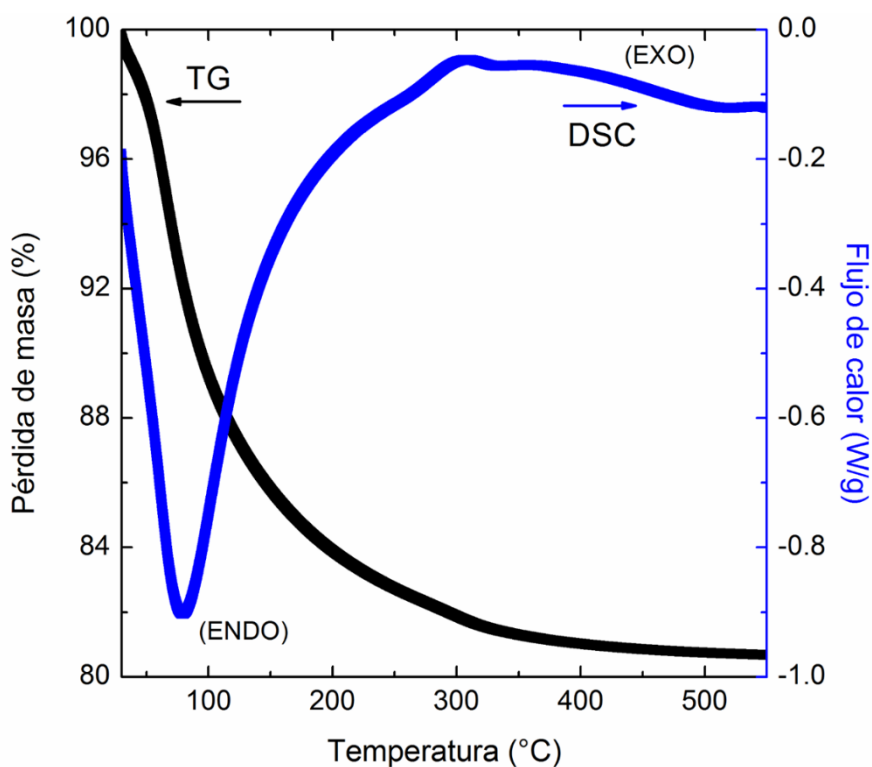


Figura 24. TG y DSC de FeOOH/Ag 3% m/m.

4.3 Análisis de difracción de rayos x

Todos los difractogramas de las muestras modificada con Ag entre 0 - 5% m/m coincidieron con los picos característicos de la hematita (JCPDS – International Centre for diffraction data N° 33-0664), ver **Figura 25**. En ningún caso se observaron picos correspondientes a la Ag, probablemente existe una alta dispersión de las partículas de Ag en la superficie de la hematita que impide su identificación por el análisis de DRX. El pico más intenso se muestra en 33.12° , y se usó para calcular el tamaño medio de cristalito con la fórmula de Scherrer, los datos aparecen en la **Tabla 13**.

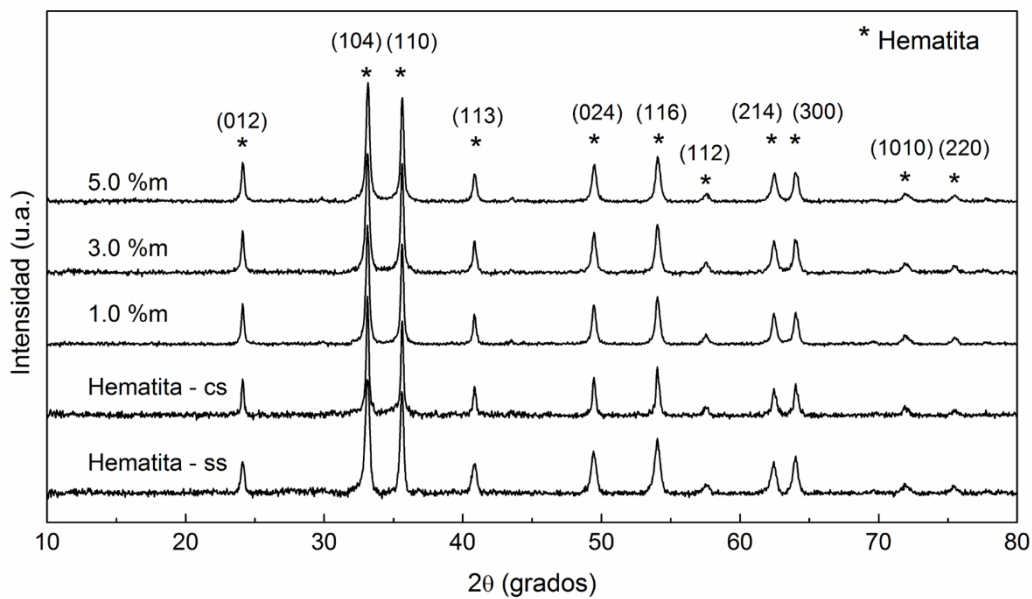


Figura 25. Difractogramas de las muestras preparadas por el método de coprecipitación. Se puede observar los índices de Miller sobre el gráfico indicando la coincidencia con patrones de JCPDS – International Centre for Diffraction Data N° 33-0664. El pico más intenso se encuentra en $2\theta = 33,12^\circ$.

Al adicionarse 10% en masa de Ag no se forma hematita, el sólido formado presenta la estructura delafosita $3R\text{-AgFeO}_2$, ver **Figura 26**. (48) La alta concentración de iones Ag^+ se combina con los iones Fe^{3+} y coprecipitan en medio básico formando un sólido cristalino de celda hexagonal con iones plata dentro de la red.

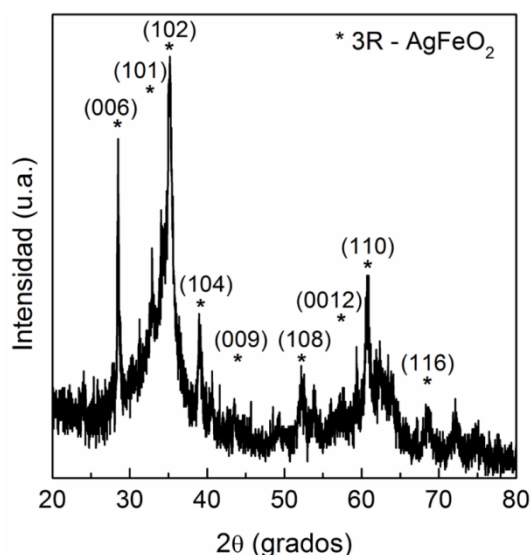


Figura 26. Difractograma de la muestra HEAg10 mostrando los índices de Miller de la delafossita 3R-AgFeO₂. El pico más intenso se encuentra en 2θ = 36°.

Tabla 13. Muestras con sus respectivos tamaños de grano y área superficial BET.

Muestra	Tamaño de grano (nm)	Área BET (g/m ²)	Tamaño de poro (nm)
HEss	21.4	-	-
HE	39.3	41	17.5
HEAg1	31.2	57	-
HEAg3	27.5	74	8.1
HEAg5	28.6	60	7.0

4.4 Sorción de N₂ (Método BET)

El análisis de las propiedades texturales mediante sorción de N₂ indica el área superficial y la distribución de los tamaños de poros; el área está relacionada con la cantidad de sitios activos del material y el poro con la accesibilidad del gas analito hacia los sitios activos. Por lo tanto, un estudio comparativo de las propiedades texturales entre materiales del mismo tipo revelaría el material con mejores condiciones para sensor de gas.

Las isotermas de sorción de N₂ de las muestras HE, HEAg1, HEAg3 y HEAg5 correspondieron a la curva tipo IV con histéresis H1 (**Figura 27-izquierda**) evidenciando un sólido mesoporoso (diámetro de poro entre 2 a 100 nm) con poros en forma de cilindro (49). La **Figura 27** (derecha) mostró específicamente tamaños de poro calculados por el método BJH en el rango de 7.0 a 17.5 nm comprobando la naturaleza mesoporosa del material, los datos aparecen listados

en la **Tabla 13**. Adicionalmente, las áreas superficiales fueron calculadas por el método BET de las isotermas de adsorción entre las presiones relativas de 0.05 hasta 0.3, los resultados se muestran en la **Tabla 13**. Todas las muestras con Ag exhibieron un aumento del área superficial que sería una contribución de las partículas de Ag en la superficie de la hematita. El material HEAg3 presentó mayor área superficial (74 g.m^2) con 8.1 de tamaño de poro, apropiado para permitir la difusión de los gases analitos; ambas características morfológicas son promisorias para su aplicación como sensor de gas.

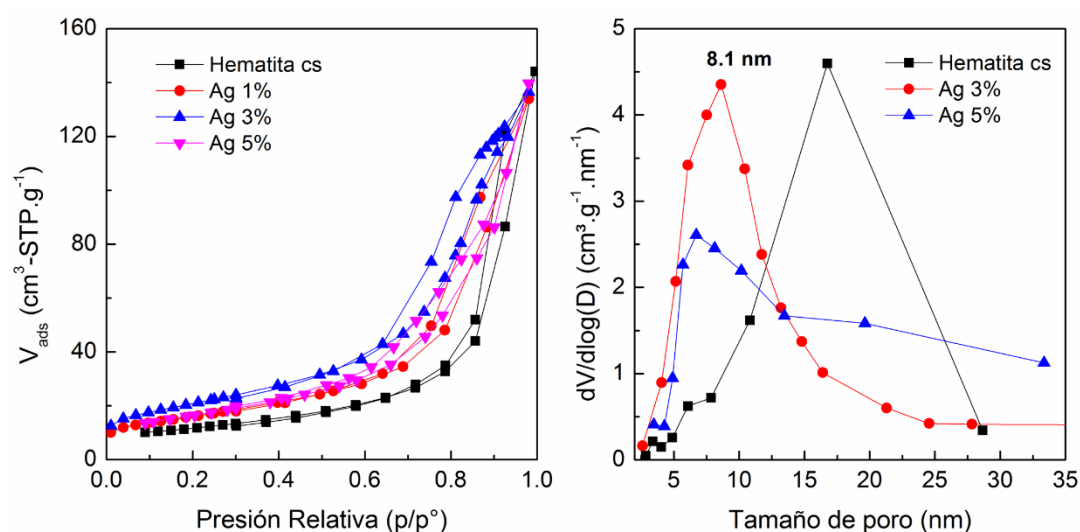


Figura 27. (Izquierda) Isotermas de adsorción de las muestras HE, HEAg1, HEAg3 y HEAg5. (Derecha) Distribución de los tamaños de poro calculados por el método BJH.

4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis XPS se usó para estudiar la composición elemental superficial, con 10 nm de profundidad, de la muestra HEAg3. En la **Figura 28a**, el espectro XPS revela que los picos de Fe 2p_{3/2} y Fe 2p_{1/2} coinciden con las energías de enlace de $711.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ y $724.5 \pm 0.2 \text{ eV}$, respectivamente, indicando la presencia de iones Fe³⁺ en la capa más externa de la superficie el cual está soportado en la literatura. (50) La **Figura 28b** muestra picos bien definidos del doblete Ag3d con energías de enlace de $368.2 \pm 0.1 \text{ eV}$ y $374.1 \pm 0.1 \text{ eV}$ que corresponden a la Ag 3d_{5/2} y Ag 3d_{3/2}, respectivamente; por lo tanto, la plata se encuentra como partícula metálica en la superficie del compuesto tal como se observó en trabajos previos. (16,51) El estado de oxidación de la plata también se explica a partir del proceso de síntesis, la adición de Ag⁺ en medio básico (pH 10.5) produce Ag₂O

que durante la calcinación se descompone térmicamente en Ag metálica y oxígeno, ver **Ecuación 35**. Adicionalmente, el análisis XPS reportó la proporción atómica de Ag/Fe, ver **Tabla 14**, la composición elemental superficial de Ag/Fe sobre la superficie de la hematita es mucho mayor que en su bulk, la cual indica que las partículas de Ag están bien dispersadas. Los picos bien definidos se deben a que los electrones no perdieron energía al salir de la muestra. (52)

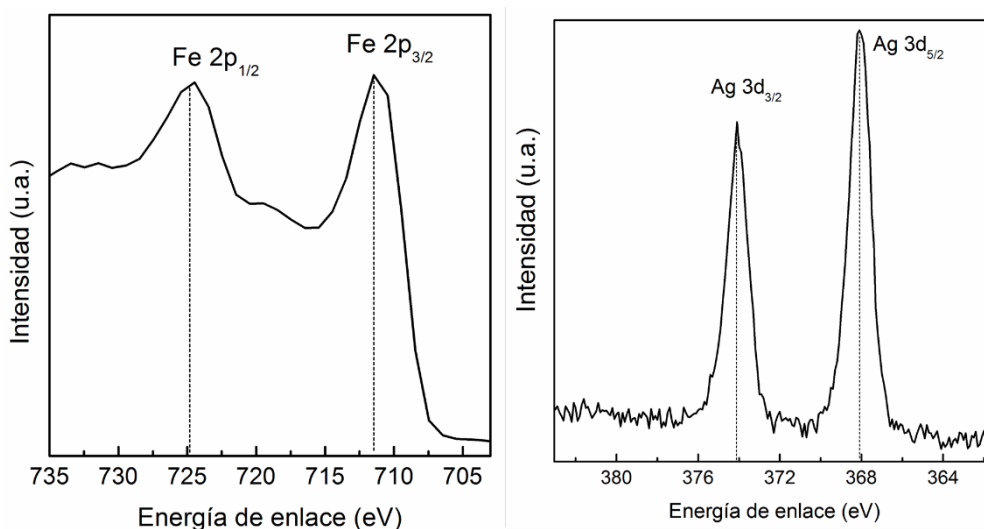


Figura 28. Isotherma de adsorción de la hematita dopado con Ag 0,5%. En la parte superior izquierda de la imagen se muestra una isoterma tipo IV referencial.

Tabla 14. Composición elemental y energía de enlace de Fe 2p_{3/2} y Ag 3d_{5/2} de las muestras puras y modificadas.

Muestra	Ag/Fe (XPS)	Ag/Fe (bulk)	Energía de enlace (eV) (% atom.)	
			Fe 2p _{3/2}	Ag 3d _{5/2}
HE	-	-	710.8 (28.69%)	-
HEAg1	1/12	1/70	710.7 (30.57%)	368.1 (2.5%)
HEAg3	1/5	1/14	711.0 (19.01%)	368.2 (4.2%)

4.6 Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FEG-SEM/EDS)

Luego de identificar los materiales preparados como hematita, la forma de las partículas y la distribución de la Ag en la superficie se estudiaron con microscopía SEM.

La imagen SEM de la muestra HEss reveló aglomeración de partículas formando un sólido amorfo de dimensiones micrométricas, ver **Figura 29**. Sin surfactante, no existe estabilización estérica de las partículas; por lo tanto, durante la síntesis, varios núcleos de hematita crecen rápidamente y al entrar en contacto coalescen entre ellos formando partículas de grandes tamaños sin forma definida. Los materiales con estas características presentan baja sensibilidad como sensor de gas comparado con las nanopartículas.

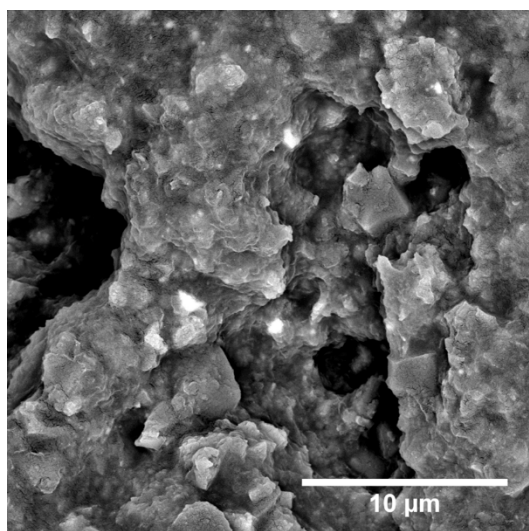


Figura 29. Imagen SEM de la muestra HEss.

Para conseguir partículas esféricas y de tamaño nanométrico, las síntesis de las otras muestras se realizaron usando el surfactante PEG. Las imágenes SEM de HEAg1, HEAg3 y HEAg5 precisamente mostraron esferas con tamaños alrededor de 100 nm, ver **Figura 30**. La imagen también reveló la alta dispersión de las partículas de Ag sobre la hematita; comparando las tres imágenes, la **Figura 30a** presentó esferas (hematita) con pequeña cantidad de partículas de Ag dispersadas, incluso, algunas esferas permanecen sin decorar, probablemente por su baja cantidad de Ag adicionada (1%). La **Figura 30b** de la

muestra con Ag 3% exhibe mayor cantidad de partículas de plata decorando completamente la hematita. Sin embargo, el material con 5% en masa de Ag (**Figura 30c**) mostró esferas sin decorar y aglomerados de partículas pequeñas que corresponden a la Ag. Las imágenes SEM sugirieron la adición de 3% en masa de Ag para obtener partículas esféricas regularmente decoradas, condiciones morfológicas deseadas para sensores de alta sensibilidad.

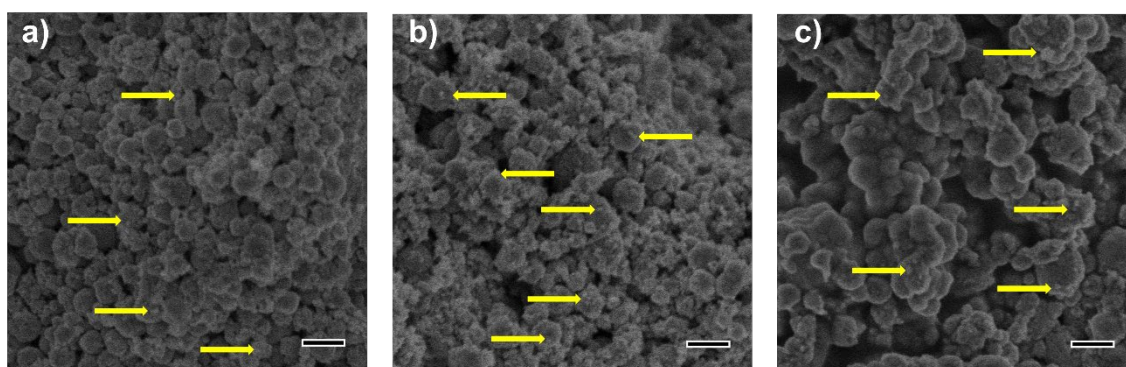


Figura 30. Imágenes SEM de las muestras (a) HEAg1, (b) HEAg3 y (c) HEAg5. Barra de escala: 200 nm.

4.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los análisis TEM se realizaron para reconocer la importancia del surfactante en la síntesis y observar la formación del nanocompuesto HEAg3.

La imagen TEM del material HE reveló partículas esféricas con algunos aglomerados y tamaño medio de 76 nm, ver **Figura 31**. La adición de surfactante PEG en la síntesis cambió totalmente la morfología del material, las moléculas de PEG interactúan con las partículas de hematita estabilizándolas en solución, controlando su crecimiento en el rango nanométrico formando esferas.

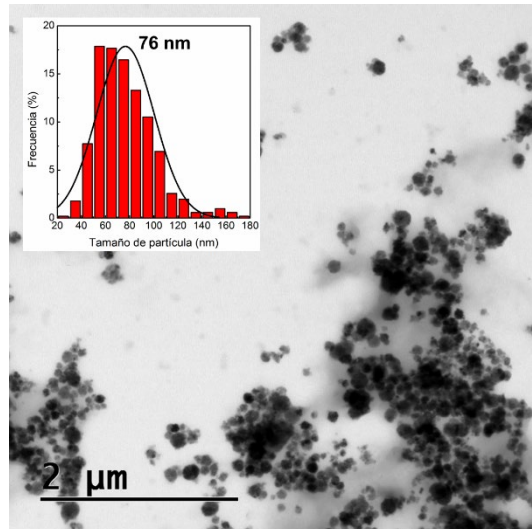


Figura 31. Imagen TEM del material HE que revela el efecto del surfactante, partículas nanométricas con forma esférica. Inset: Distribución de tamaño de partícula con media de 76 nm.

Las imágenes STEM de la muestra HEAg3 (**Figura 32a-d**) revelaron un nanocompuesto compuesto de esferas con tamaño medio de 76 nm (color claro) y decoradas con partículas esféricas menores (color oscura). El modo STEM campo claro y campo oscuro solo indicaron la presencia de dos elementos con diferente número atómico, pero, considerando los análisis EDS, esos elementos corresponderían al Fe ($Z=26$) y la Ag ($Z=47$). En el modo campo claro, el núcleo de la Ag dispersa con mayor intensidad los electrones del haz incidente, desviándolos de su trayectoria y colectándose menos electrones por imagen, por eso, las partículas de Ag se ven oscuras. De acuerdo a la **Figura 32e**, el tamaño de las partículas de Ag está entre 2 a 5 nm, distribuidos homogéneamente en la superficie de la hematita. La imagen HRTEM (**Figura 32f**) proporciona evidencias cristalográficas de la formación del nanocompuesto HEAg3, la distancia interplanar de 0,23 nm que aparece en la figura corresponde con los planos $\langle 111 \rangle$ de la plata, mientras que la otra distancia de 0.27 nm se debe a los planos $\langle 104 \rangle$ de la hematita. Con esas características morfológicas y estructurales, el nanocompuesto HEAg3 tiene propiedades deseadas para su aplicación como sensor de gases: el tamaño nanométrico, deseable para obtener alta sensibilidad de respuesta con tiempos de respuesta cortos, y la decoración con Ag para incrementar la sensibilidad y selectividad en las medidas.

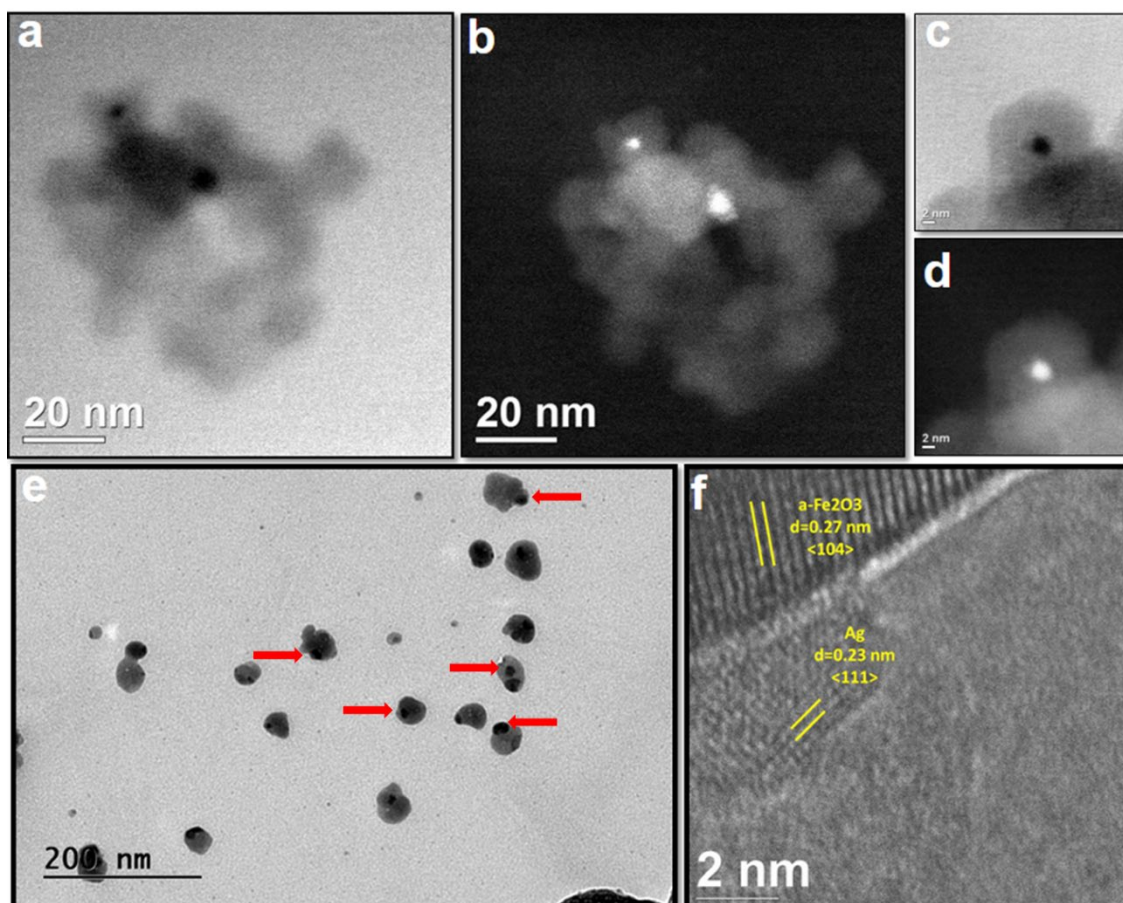


Figura 32. Imágenes con microscopio STEM del sólido HEAg3. (a,c) Modo campo claro y (b,d) campo oscuro para identificación de elementos con diferente número atómico, Ag y Fe. (e) Material visto en modo TEM para análisis de morfología y tamaño de partícula. (f) Imagen HRTEM reconociendo los planos cristalinos de la hematita y plata metálica en el nanocompuesto.

4.8 Ensayos del sensor

4.8.1 Prueba de resistor

Previo a los análisis de detección, todos los materiales preparados fueron evaluados como resistores, propiedad fundamental para su aplicación como sensores de gases. Todas las curvas de corriente-voltaje de los sensores preparados en la tesis, puros y modificados, presentaron linealidad, típico de resistores eléctricos, ver **Figura 33**. La curva de menor pendiente correspondió al sensor HEAg3 que como consecuencia tiene la mayor resistencia eléctrica de base, deducido de la ley de Ohm. La alta resistencia eléctrica del HEAg3 guarda relación con la mayor cantidad de electrones atrapados por las moléculas de oxígeno adsorbidos en la superficie, lo que significa, mayor cantidad de sitios activos del material y, por consiguiente, mayor señal de respuesta. En contraste,

la curva del sensor de HEAg5 fue la de mayor pendiente y su menor señal de respuesta entre todos los sensores preparados en las mismas condiciones (**Figura 34**).

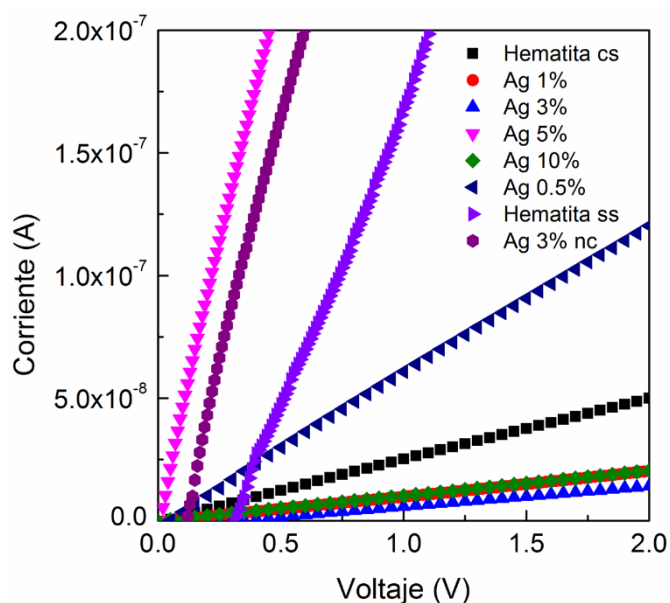


Figura 33. Curvas de voltaje vs corriente a temperatura ambiente para los sensores de muestras puras y modificadas con Ag.

4.8.2 Señal de sensores en vapor de etanol: Efecto de la Ag.

Para correlacionar la influencia de la Ag con las propiedades morfológicas y determinar el sensor con mayor sensibilidad, todos los sensores preparados fueron comparados en un rango amplio de concentraciones de vapor de etanol, 2 a 35 ppm.

El sensor HEAg3 tuvo la mayor señal de respuesta para una concentración de vapor de etanol de 35 ppm. La curva correspondiente a HEAg3 se observó a 4.2 de señal relativa mientras que la curva de la HEAg1, el más próximo, presentó 3.7 de señal, ver **Figura 34a**. En un rango mayor, desde 2 hasta 35 ppm, el sensor de HEAg3 mostró mayor intensidad de señal para cada concentración, ver **Figura 34b**. El sensor de HEAg1 siguió en intensidad, aunque la señal de respuesta fue cercana al HEAg3, su limitación se explica por el decorado incompleto de las esferas de hematita con la plata, como observado en la microscopía SEM (**Figura 30a**). Luego, el sensor de HE (nanopartículas de hematita) fue el tercero en intensidad debido a la alta energía superficial de las nanopartículas y el alto poder de adsorción y afinidad de la hematita por el etanol.

(35–37) La adición de Ag encima de 5% en masa produjo un efecto antagonista, disminuyó la sensibilidad del sensor. En el caso del HEAg5 (5 % m/m), los aglomerados de Ag sin decorar estarían perjudicando la eficiencia del sensor (**Figura 30c**). Por su parte, el sensor de HEAg10 (10% m/m) es delafossita, otro material con propiedades morfológicas y estructurales totalmente diferentes a la hematita decorada (**Figura 26**). Los sensores de HEss y HEAg3nc mostraron una señal de respuesta muy inferior a los demás materiales, demostrando así la importancia de la adición de surfactante y la calcinación en la síntesis para la formación de la fase activa basada en α -hematita dopada con Ag. Las síntesis sin surfactantes producen materiales macroscópicos que son conocidos por su baja respuesta como sensores de gases, mientras que, la calcinación es determinante para obtener el sólido cristalino hematita. Todas las señales de respuesta sugieren la adición de 3% en masa de Ag como cantidad óptima para obtener alta sensibilidad relativa para vapor de etanol.

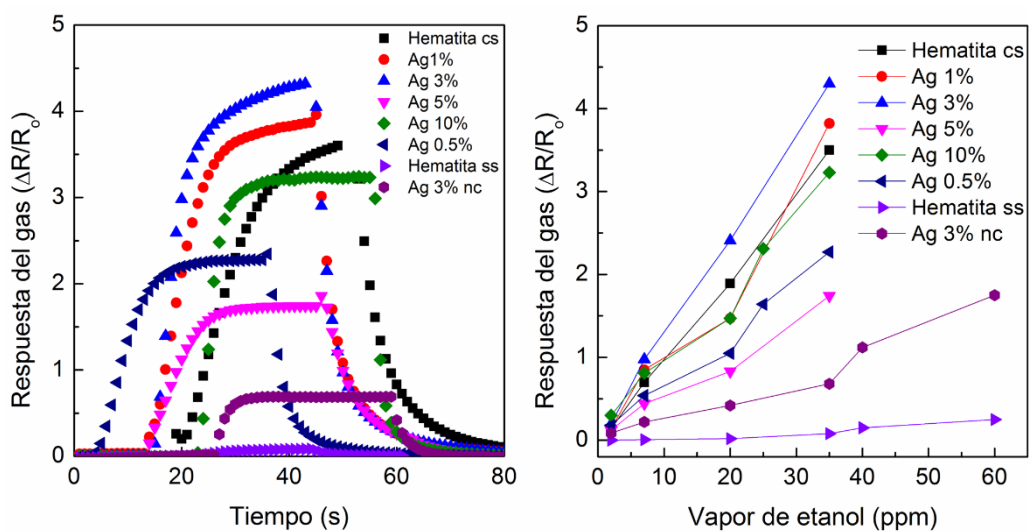


Figura 34. Estudio de la influencia de la Ag en la sensibilidad del sensor: (a) Comparación de la señal de respuesta de los sensores para 35 ppm de vapor de etanol a temperatura ambiente. (b) Variación de las señales con la concentración del vapor de etanol y la cantidad de Ag adicionada.

4.8.3 Efecto de la carga metálica: Tiempo de respuesta y de recuperación.

El tiempo de respuesta y recuperación fueron estudiados para evaluar la aplicabilidad del sensor.

El sensor de HEAg3 se destacó por tener la curva de tiempo de respuesta (**Figura 35a**) y curva de tiempo de recuperación (**Figura 35b**) por debajo de los sensores de mayor sensibilidad, lo cual significa que, el sensor de HEAg3 respondió al analito y recuperó sus propiedades más rápidamente. El tiempo de respuesta depende de la velocidad de difusión del analito hasta llegar a la superficie del sensor, por lo tanto, en todos los casos, a menor concentración, el tiempo fue mayor. En el caso del tiempo de recuperación, el tiempo disminuyó cuando la concentración del analito fue menor porque hubo menos moléculas adsorbidas en la superficie del material que debieron ser removidas. La grande área superficial del material HEAg3 respecto de las otras muestras (**Tabla 13**) explicaría su respuesta y recuperación rápida en los análisis de etanol. A mayor área, mayor cantidad de sitios activos, por lo tanto, la superficie se llena más rápido de analitos permitiendo rápidamente el transporte de cargas (señal de respuesta).

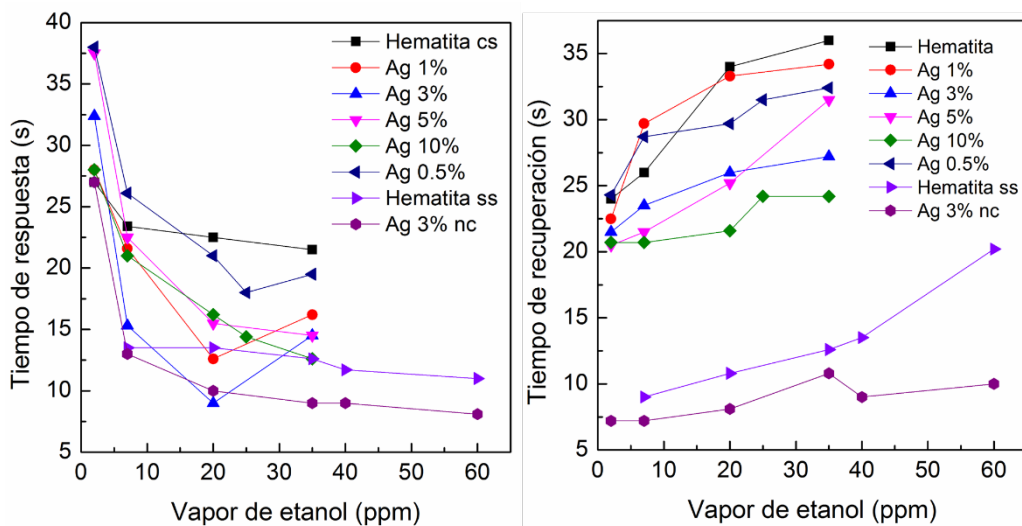


Figura 35. Variaciones del (a) tiempo de respuesta y (b) tiempo de recuperación de los sensores a diferentes concentraciones de vapor de etanol.

4.8.4 Curva de calibración para vapor de etanol: Ag/Fe₃O₄ 3% m/m

Los estudios morfológicos y los ensayos con vapor de etanol determinaron que el sensor de HEAg3 posee propiedades destacables para sensor de etanol en el rango de 2 a 35 ppm.

Parámetros analíticos como repetibilidad y linealidad del análisis fueron realizados para evaluar la aplicación del material HEAg3 como sensor. La **Figura 36a** muestra la alta estabilidad de la señal a través del tiempo del sensor para diferentes concentraciones de vapor de etanol. Hasta tres veces, el sensor fue capaz de recuperarse y responder en la misma intensidad, con los mismos tiempos de respuesta y recuperación. Además, la forma de la curva es igual en todos los casos descartando problemas de contaminación de muestra. A partir de las medidas, la curva de calibración fue realizada por triplicado, ver **Figura 36**. La constante de correlación fue R^2 igual a 0.998 exhibiendo respuesta lineal en el rango de 2 a 35 ppm.

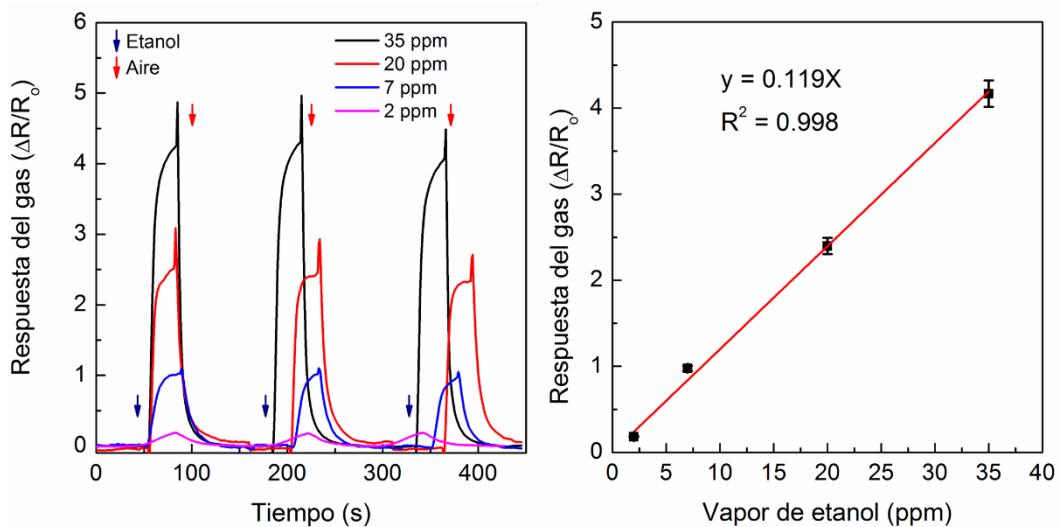


Figura 36. Estudio del sensor de mayor sensibilidad HEAg3 para detección de vapor de etanol. (a) Respuestas del sensor a través del tiempo para concentraciones entre 2 a 35 ppm de vapor de etanol. (b) Curva de calibración con análisis por triplicado por punto.

4.8.5 Prueba de selectividad: Ag/Fe₃O₄ 3 % m/m

El estudio de selectividad del sensor es importante para análisis de muestras reales, que comúnmente consiste en una mezcla de gases. El sensor HEAg3 fue testeado para cuatro analitos (**Figura 37**): metano (100 ppm), propano (100 ppm), dióxido de azufre (200 ppm) y metil mercaptano (80 ppm). La señal de respuesta para metano y propano fue 0.02 y para el dióxido de azufre fue 0.08 mostrando la baja señal de respuesta del sensor preparado para los 3 gases. El gas metil mercaptano respondió notablemente mejor (0.7) incluso en menor concentración que los gases discutidos previamente. Sin embargo, frente a 20 ppm de etanol, el sensor preparado respondió con 2.4 de señal relativa, largamente superior que los otros gases. A partir de las grandes diferencias en la señal de respuesta relativa, el sensor HEAg3 podría ser considerado selectivo para la detección de vapor de etanol.

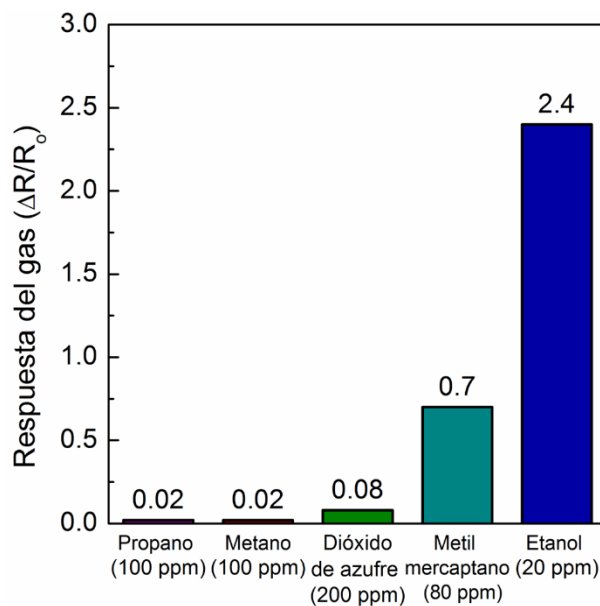


Figura 37. Comparación de la respuesta a temperatura ambiente (25°C) del sensor HEAg3 para diferentes analitos.

4.8.6 Pruebas para metil mercaptano CH₃SH

La buena sensibilidad del sensor HEAg3 para metil mercaptano y el amplio uso del gas como aditivo estándar de olor para gas natural, propano y diferentes gases combustibles motivó su estudio como sensor y la publicación de los resultados en la revista indexada Analytical Chemistry Research. (53) Sensores de metil mercaptano serían apropiados para la activación de sistemas de ventilación o alarmas de emergencia en industrias como la minería.

Todas las respuestas de los sensores han sido evaluadas por la variación relativa de la resistencia eléctrica, como se muestra en la **Ecuación 7**, donde R_{gas} y R_o son las resistencias eléctricas del material en atmósfera de CH₃SH y aire seco, respectivamente.

Ecuación 36
$$\% \left(\frac{\Delta R}{R_o} \right) = \frac{R_{gas} - R_o}{R_o} \times 100\%$$

El efecto de la cantidad de Ag en la sensibilidad del sensor se estudió analizando 80 ppm de metil mercaptano a temperatura ambiente, los resultados se muestran en la **Figura 38**. Los sensores modificados con Ag demostraron respuestas mayores que el sensor de hematita. El incremento de la sensibilidad se debe a dos efectos: (a) la alta afinidad de la plata por el grupo tiol (-SH) del analito y (b) la gran área superficial de las muestras modificadas respecto de la hematita pura. De todos los sensores, la muestra HEAg3 tuvo la mayor señal de respuesta, con 72% de señal relativa; el resultado guarda correlación con la buena distribución homogénea de la Ag sobre la hematita (**Figura 32**) y la gran área superficial (74 g.m⁻²) respecto de los otros sensores (**Tabla 13**).

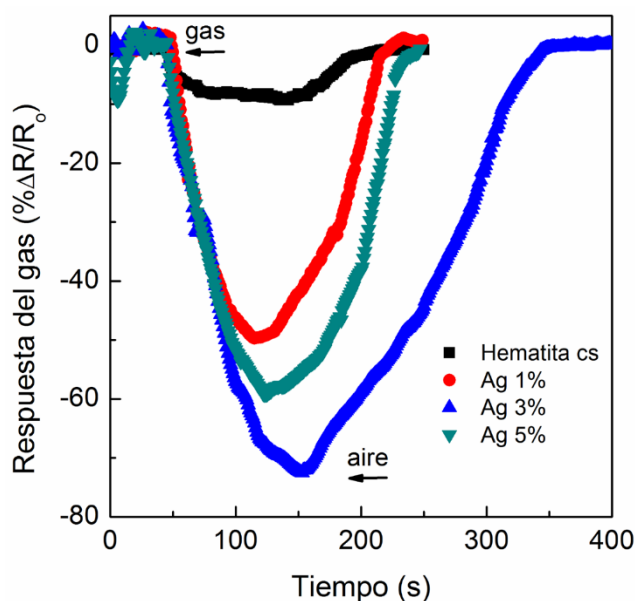


Figura 38. Influencia de la masa de Ag sobre la hematita para la detección de 80 ppm de metil mercaptano a temperatura ambiente.

Para que el material HEAg3 se proponga como sensor de metil mercaptano, la repetibilidad, proporcionalidad y linealidad de las medidas a diferentes concentraciones del gas fueron evaluadas, ver **Figura 39**. En el rango de 20 a 80 ppm, las señales de respuesta fueron reproducibles, además, a mayor concentración, la señal relativa también aumentó, ver **Figura 39** (izquierda). Los datos obtenidos de concentración y señal relativa (duplicado) fueron graficados obteniéndose una curva lineal con pendiente negativa (-0.9174) y un excelente coeficiente de correlación lineal ($R^2= 0.999$), ver **Figura 39** (derecha). La curva lineal fue graficada con intercepto igual a cero porque el punto de certeza fue respuesta cero para concentraciones nulas de metil mercaptano.

Los tiempos de respuesta y recuperación también son dos parámetros importantes para los sensores de gases y los valores para el sensor de HEAg3 se detallan en la **Tabla 15**. Los valores aumentan conforme aumenta la concentración del CH_3SH debido al mayor número de reacciones químicas generadas en la superficie del sensor (**Ecuación 37**), por consiguiente aumenta el número de electrones generados demorando la lectura en el equipo del sensor. Un mecanismo propuesto de acuerdo a los resultados es el mostrado en la figura 37, que representa el decorado de las partículas de Ag metálica alrededor de la hematita (42).



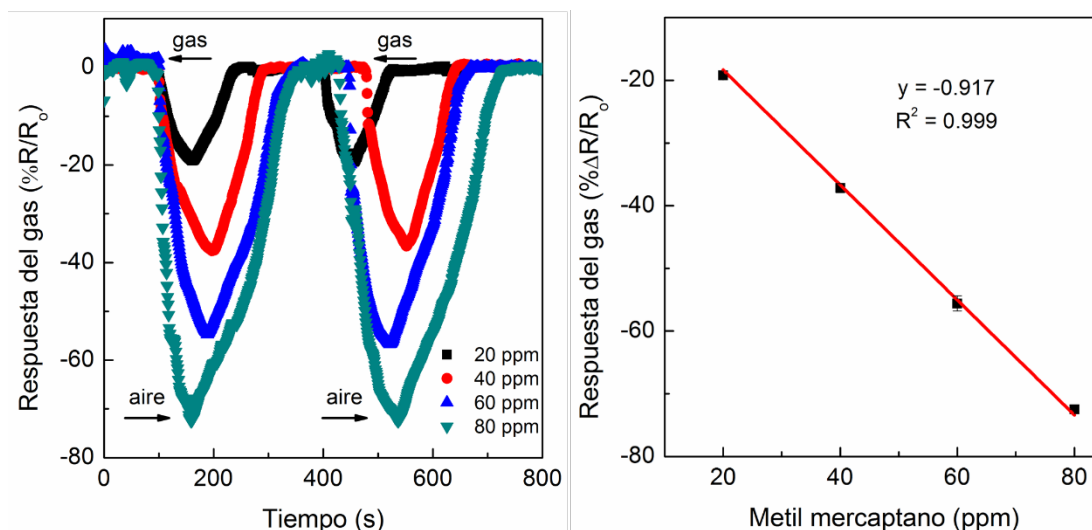


Figura 39. Estudio de la muestra HEAg3 como sensor de metil mercaptano a temperatura ambiente. (Izquierda) Análisis de diferentes concentraciones del gas disuelto en aire seco, 20 - 80 ppm. (Derecha) Curva de calibración con análisis de duplicado por punto.

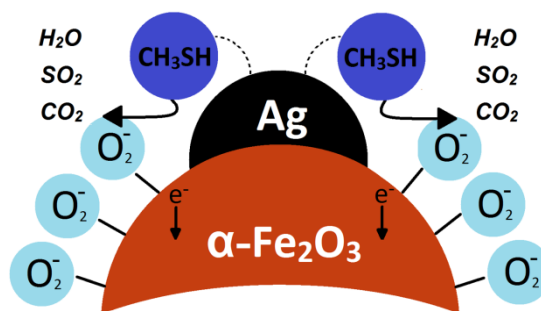


Figura 40. Mecanismo de detección de metil mercaptano en el sensor de gas de hematita modificada con plata (Ag/α-Fe₂O₃). Primero, la molécula CH₃SH se quimiadsorbe debido a la acción de la plata. Seguido ocurre la reacción de la molécula con el O₂⁻ generándose CO₂, SO₂, H₂O y electrones libres (e⁻) realizando cambios de señales eléctricas proporcionales a la concentración del gas. Adaptado de la referencia (53)

Tabla 15. Tiempo de respuesta y recuperación de la muestra HEAg3 con diferentes concentraciones iniciales de metil mercaptano en el rango de 20 a 80 ppm.

Concentración (ppm)	Tiempo de respuesta (s)	Tiempo de recuperación (s)
20	57	71
40	85	83
60	79	115
80	96	172

CAPÍTULO V

5 CONCLUSIONES

Nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) pura y modificadas con Ag en el rango de 1 a 10% fueron preparados por el método de coprecipitación. Las muestras fueron depositadas por el método screen printing sobre soportes de alúmina con electrodos interdigitados de oro. El análisis TGA-DTA demostró que los materiales preparados presentaron una fase estable a 400°C . El XRD reveló el perfil de la hematita para las muestras sintetizadas con tamaños de grano entre 20 a 30nm, calculados por el método Debye-Scherrer. Las isothermas de adsorción de N_2 de tipo IV indicaron que las muestras preparadas son mesoporosas y por el método BET se determinó que la muestra Ag/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 3% m/m tenía la mayor área superficial. La microscopía STEM reveló la obtención de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con tamaños de 76 nm con alta dispersión de Ag. El análisis XPS reveló que la Ag y Fe presentan estado de oxidación 0 y +3, respectivamente. Además, la proporción atómica de Ag/Fe superficial fue mayor que su contraparte bulk (composición nominal), lo cual indica que las partículas de Ag están principalmente en la superficie. El sensor de vapor de etanol a base de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modificado con Ag en 3% de masa fue el de mayor señal, menor tiempo de respuesta y menor tiempo de recuperación. El sensor fue testado a temperatura ambiente para un rango de 2 a 35 ppm de vapor de etanol y se observó buena linealidad, $Y = 0.019X$ con $R^2 = 0.998$. También se mostró la repetibilidad de la medida a temperatura ambiente para el testeo de 2 a 35ppm de vapor de etanol. Se evaluó la selectividad del sensor dopado al 3% para los gases propano, metano y metilmercaptano en comparación con el vapor de etanol, resultando en señales de respuesta poco significativas para todos los gases y con un valor para el etanol de casi 4 veces mayor. Así, las propiedades del sensor modificado con Ag 3% son prometedoras para su aplicación en análisis insitu de vapor de etanol porque los análisis son sensibles, reproducibles, selectivos y de bajo costo.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Peterson PJD, Aujla A, Grant KH, Brundle AG, Thompson MR, Hey J Vande, et al. Practical use of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors for Measuring Nitrogen Dioxide and Ozone in Urban Environments. *Sensors (Switzerland)* [Internet]. 2017;17(7):1653. Available from: <https://www.mdpi.com/1424-8220/17/7/1653/htm#>
2. Nazemi H, Joseph A, Park J, Emadi A. Advanced Micro-and Nano-Gas Sensor Technology: A review. *Sensors (Switzerland)* [Internet]. 2019;19(6):1285. Available from: <https://www.mdpi.com/1424-8220/19/6/1285>
3. Di Natale C, Paolesse R, Martinelli E, Capuano R. Solid-state gas sensors for breath analysis: A review. *Anal Chim Acta* [Internet]. 2014;824:1–17. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2014.03.014>
4. Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* [Internet]. 2007;139(1):1–23. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510707000700>
5. Wang Q, Kou X, Liu C, Zhao L, Lin T, Liu F, et al. Hydrothermal synthesis of hierarchical CoO/SnO₂ nanostructures for ethanol gas sensor. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2018;513:760–6. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979717313784>
6. Hijazi M, Rieu M, Stambouli V, Tournier G, Viricelle J-P, Pijolat C. Modified SnO₂-APTES gas sensor for selective ammonia detection at room temperature. *Mater Today Proc* [Internet]. 2019;6:319–22. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785318327299>
7. An D, Wang Q, Tong X, Lian X, Zou Y, Li Y. ZnO-enhanced In₂O₃-based sensors for n-butanol gas. *Ceram Int* [Internet]. 2019;45(6):6869–74. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218335740>
8. Jia X, Yu X, Xia L, Sun Y, Song H. Synthesis and characterization of Ag/ α -Fe₂O₃ microspheres and their application to highly sensitive and selective detection of ethanol. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2018;462:29–37. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.100>
9. Mirzaei A, Janghorban K, Hashemi B, Bonavita A, Bonyani M, Leonardi S, et al. Synthesis, Characterization and Gas Sensing Properties of Ag@ α -Fe₂O₃ Core-Shell Nanocomposites. *Nanomaterials* [Internet]. 2015;5(2):737–49. Available from: <https://www.mdpi.com/2079-4991/5/2/737>
10. Fan H, Zhang T, Xu X, Lv N. Fabrication of N-type Fe₂O₃ and P-type LaFeO₃ nanobelts by electrospinning and determination of gas-sensing properties. *Sensors Actuators B Chem* [Internet]. 2011;153(1):83–8. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540051000821X>
11. Yan S, Wu Q. A novel structure for enhancing the sensitivity of gas sensors – α -Fe₂O₃ nanoropes containing a large amount of grain boundaries and their excellent ethanol sensing performance. *J Mater Chem A* [Internet]. 2015;3(11):5982–90. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA06861K>
12. Zhou S, Chen M, Lu Q, Hu J, Wang H, Li K, et al. Design of hollow dodecahedral Cu₂O nanocages for ethanol gas sensing. *Mater Lett* [Internet]. 2019;247:15–8. Available from:

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X19304744>
13. Hou L, Zhang C-M, Ma P, Li L, Zhu K-K, Kang X-F, et al. Ethanol Gas Sensor Based on γ -Fe₂O₃ Nanoparticles Working at Room Temperature with High Sensitivity. *Chinese J Anal Chem* [Internet]. 2018;46(7):e1854–62. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872204018610989>
 14. Ghimpu L, Lupan O, Postica V, Strobel J, Kienle L, Terasa MI, et al. Individual CdS-covered aerographite microtubes for room temperature VOC sensing with high selectivity. *Mater Sci Semicond Process* [Internet]. 2019;100:275–82. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800119305347>
 15. Byoun Y, Park S, Jin C, Song Y-J, Choi S-W. Highly sensitive and selective ethanol detection at room temperature utilizing holey SWCNT-Sn/SnO₂ nanocomposites synthesized by microwave irradiation. *Sensors Actuators B Chem* [Internet]. 2019;290:467–76. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400519305179>
 16. Wang Y, Wang Y, Cao J, Kong F, Xia H, Zhang J, et al. Low-temperature H₂S sensors based on Ag-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Sensors Actuators, B Chem* [Internet]. 2008;131(1):183–9. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400507009173>
 17. Hobbs AP. Gas Analysis. *Anal Chem* [Internet]. 1958;30(4):778–92. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50163a026>
 18. Onuki S, Koziel JA, Van Leeuwen J, Jenks WS, Grewell DA. Ethanol production, purification, and analysis techniques: a review. In: *Agricultural and Biosystems Engineering Conference Proceedings and Presentations* [Internet]. 2008. p. 68–91. Available from: https://lib.dr.iastate.edu/abe_eng_conf/68
 19. Ghosh A, Zhang C, Shi SQ, Zhang H. High-Temperature Gas Sensors for Harsh Environment Applications: A Review. *CLEAN – Soil, Air, Water* [Internet]. 2019 Aug 1;47(8):1800491. Available from: <https://doi.org/10.1002/clen.201800491>
 20. Dinh TV, Choi IY, Son YS, Kim JC. A review on non-dispersive infrared gas sensors: Improvement of sensor detection limit and interference correction. *Sensors Actuators B Chem* [Internet]. 2016;231:529–38. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.040>
 21. Fine GF, Cavanagh LM, Afonja A, Binions R. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors* [Internet]. 2010;10(6):5469–502. Available from: <https://doi.org/10.3390/s100605469>
 22. Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* [Internet]. 2018;229:206–17. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
 23. Figaro Engineering Inc. Select by Application : Gas Sensors and Modules - Products [Internet]. [cited 2019 Jan 30]. Available from: <http://www.figarosensor.com/products/sensor/application/>
 24. Figaro Engineering Inc. TGS 2620 - for the detection of Solvent Vapors [Internet]. 2014. Available from: http://www.figaro.co.jp/en/product/docs/tgs2620_product_information%28en%29_rev02.pdf
 25. Figaro Engineering Inc. TGS 2602 - for the detection of Air Contaminants [Internet]. 2015. Available from:

http://www.figaro.co.jp/en/product/docs/tgs2602_product_information%28en%29_rev03.pdf

26. Lima RS, Danielski GC, Pires ACS. Mastitis Detection and Prediction of Milk Composition Using Gas Sensor and Electrical Conductivity. *Food Bioprocess Technol* [Internet]. 2018;11(3):551–60. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11947-017-2029-6>
27. Xiao L, Shaoming S, Shantang L. A facile synthesis of Pd-doped SnO₂ hollow microcubes with enhanced sensing performance. *Sensors Actuators B Chem* [Internet]. 2015;221:120–6. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.099>
28. Hyo-Joong K, Jong-Heun L. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors Actuators B Chem* [Internet]. 2014;192:607–27. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>
29. Yu PY, Cardona M. Introduction. In: *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties* [Internet]. Fourth. Berlin: Springer Berlin Heidelberg; 2010. p. 1–15. Available from: https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1_1
30. Yamazoe N, Sakai G, Shimano K. Oxide semiconductor gas sensors. *Catal Surv from Asia* [Internet]. 2003;7(1):63–75. Available from: <https://doi.org/10.1023/A:1023436725457>
31. Barsan N, Koziej D, Weimar U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors Actuators, B Chem* [Internet]. 2007;121(1):18–35. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>
32. Franke ME, Koplín TJ, Simon U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter? *Small* [Internet]. 2006;2(1):36–50. Available from: <https://doi.org/10.1002/smll.200500261>
33. Lim SK, Hong SH, Hwang S-H, Choi WM, Kim S, Park H, et al. Synthesis of Al-doped ZnO Nanorods via Microemulsion Method and Their Application as a CO Gas Sensor. *J Mater Sci Technol* [Internet]. 2015;31(6):639–44. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.12.004>
34. Neri G. First fifty years of chemoresistive gas sensors. *Chemosensors* [Internet]. 2015;3(1):1–20. Available from: <https://doi.org/10.3390/chemosensors3010001>
35. Leonardi SG, Mirzaei A, Bonavita A, Santangelo S, Frontera P, Pantò F, et al. A comparison of the ethanol sensing properties of α -iron oxide nanostructures prepared via the sol–gel and electrospinning techniques. *Nanotechnology* [Internet]. 2016;27(7):75502. Available from: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/7/075502>
36. Lopes JF, Silva JCM, Cruz MTM, Carneiro JW de M, De Almeida WB. DFT study of ethanol dehydration catalysed by hematite. *RSC Adv* [Internet]. 2016;6(46):40408–17. Available from: <https://doi.org/10.1039/C6RA08509A>
37. Cuong ND, Hoac TT, Khieu DQ, Hoa ND, Hieu N. Gas sensor based on nanoporous hematite nanoparticles: Effect of synthesis pathways on morphology and gas sensing properties. *Curr Appl Phys* [Internet]. 2012;12(5):1355–1360. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.03.026>
38. Cornell RM, Schwertmann U. Crystal Structure [Internet]. *The Iron Oxides*. 2003. 9–38 p. (Wiley Online Books). Available from: <https://doi.org/10.1002/3527602097.ch2>

39. Yang H, Mi W, Bai H, Cheng Y. Electronic and optical properties of new multifunctional materials via half-substituted hematite: first principles calculations. *RSC Adv* [Internet]. 2012;2(28):10708–16. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C2RA21349D>
40. Makori NE, Oeba DA, Mosiori CO. Relationship between Band gap and particle size of Cadmium sulfide Quantum Dots. 2017;2(5):15–21. Available from: <https://ssrn.com/abstract=3148056>
41. Jolivet J, Henry M, Livage J. Water and Cations in Aqueous Solution. In: *Metal oxide chemistry and synthesis from solution to solid state*. 3rd ed. New York: Wiley; 2000. p. 12–20.
42. Thanh NTK, Maclean N, Mahiddine S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chem Rev* [Internet]. 2014;114(15):7610–30. Available from: <https://doi.org/10.1021/cr400544s>
43. Polte J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm* [Internet]. 2015;17(36):6809–30. Available from: <https://doi.org/10.1039/C5CE01014D>
44. Taqieddin A, Allshouse M, Alshawabkeh A. Review-Mathematical Formulations of Electrochemically Gas-Evolving Systems. *J Electrochem Soc* [Internet]. 2018 Jan;165(13):E694–711. Available from: <https://doi.org/10.1149/2.0791813jes>
45. Wang Y, Wang S, Zhao Y, Zhu B, Kong F, Wang D, et al. H₂S sensing characteristics of Pt-doped α -Fe₂O₃ thick film sensors. *Sensors Actuators, B Chem* [Internet]. 2007;125(1):79–84. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.01.037>
46. Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog Solid State Chem* [Internet]. 1988;18(4):259–341. Available from: [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2)
47. Picasso G, Sun Kou M del R, Aguilar Y, López A, Arruebo M. Sensores basados en óxido de Fe dopados con Ag para la detección de sulfuro de hidrógeno. *Rev la Soc Química del Perú* [Internet]. 2010;76(3):199–217. Available from: <http://www.scielo.org.pe/scielo.php>
48. Siedliska K, Pikula T, Surowiec Z, Chocyk D, Jartych E. X-ray diffraction and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy studies of delafossite AgFeO₂ prepared by co-precipitation method. *J Alloys Compd* [Internet]. 2016;690:182–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.092>
49. Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem* [Internet]. 1982;54(11):2201–18. Available from: <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0065>
50. Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, Moulder JF. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [Internet]. Minnesota: Perkin-Elmer; 1979. p. 192. Available from: <https://doi.org/10.1002/sia.740030412>
51. Potlog T, Duca D, Dobromir M. Temperature-dependent growth and XPS of Ag-doped ZnTe thin films deposited by close space sublimation method. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2015;352:33–7. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433215007291>
52. Ferraria AM, Carapeto AP, Botelho Do Rego AM. X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited. *Vacuum* [Internet]. 2012;86(12):1988–91.

Available from: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.05.031>

53. Garcia D, Picasso G, Hidalgo P, Peres HEM, Sun Kou R, Gonçalves JM. Sensors based on Ag-loaded hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles for methyl mercaptan detection at room temperature. *Anal Chem Res* [Internet]. 2017;12:74–81. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ancr.2016.12.001>