



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

Estudio de la respuesta a compuestos orgánicos volátiles de  
un sensor de microbalanza de cristal de cuarzo de alta  
frecuencia usando micropartículas de etil celulosa

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**Licenciado en Física**

por

Isis Itzel Ramírez Valdés

Asesorada por

Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Puebla Pue.  
Junio de 2025





Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

Estudio de la respuesta a compuestos orgánicos volátiles de un sensor de microbalanza de cristal de cuarzo de alta frecuencia usando micropartículas de etil celulosa

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**Licenciado en Física**

por

Isis Itzel Ramírez Valdés

Asesorada por

Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Puebla Pue.  
Junio de 2025



**Título:** Estudio de la respuesta a compuestos orgánicos volátiles de un sensor de microbalanza de cristal de cuarzo de alta frecuencia usando micropartículas de etil celulosa

**Estudiante:** ISIS ITZEL RAMÍREZ VALDÉS

COMITÉ

---

Dra Claudia Oliva Mendoza Barrera  
Presidente

---

Dr. Salvador Alcántara Iniesta  
Secretario

---

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino  
Vocal

---

Dr. Marcos Rodríguez Torres  
Vocal

---

Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar  
Dr. Severino Muñoz Aguirre

Asesor



# Índice general

Nomenclatura y abreviaciones . . . . .	1
Objetivos . . . . .	3
<b>Introducción</b>	<b>5</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>7</b>
1.1. Compuestos Orgánicos Volátiles . . . . .	7
1.1.1. Biomarcadores . . . . .	8
1.1.2. Descripción de los COV de interés . . . . .	9
Etanol . . . . .	9
Acetato de etilo . . . . .	10
Heptano . . . . .	10
1.2. Nariz electrónica . . . . .	10
1.2.1. Sensores de gas basados en QCM . . . . .	11
1.2.2. Teoría piezoeléctrica lineal . . . . .	12
1.2.3. Ecuación de Sauerbrey . . . . .	14
1.2.4. Circuito equivalente de Butterworth Van-Dyke . . . . .	15
1.2.5. Factor de calidad Q . . . . .	17
1.2.6. Etil Celulosa . . . . .	18
1.3. Técnica de electrorociado ( <i>electrospray</i> ) . . . . .	19
1.4. Técnicas de caracterización . . . . .	20
1.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	20
Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) . . . . .	21
Microscopía de barrido electrónico de emisión de campo (FESEM) . . . . .	22
1.4.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	22
1.4.3. Análisis Termogravimétrico (TGA) . . . . .	24
1.4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) . . . . .	25
<b>2. Metodología y desarrollo experimental</b>	<b>27</b>
2.1. Fabricación de micropartículas de etil celulosa . . . . .	27
2.2. Construcción de los sensores basados en QCM . . . . .	28
2.2.1. Construcción de sensores QCM-30MHz con micropartículas de etil celulosa mediante electroroció . . . . .	29
2.2.2. Fabricación de sensores QCM-30 MHz de películas de etil celulosa mediante <i>drop casting</i> . . . . .	31
2.3. Exposición a los compuestos orgánicos volátiles . . . . .	32
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>35</b>
3.1. Micropartículas de etil celulosa . . . . .	35
3.1.1. Microscopía óptica . . . . .	35
3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	38

Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) . . . . .	41
3.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de las micropartículas de EC . . . . .	43
3.1.4. Análisis térmico TGA y DSC de las micropartículas de EC . . . . .	45
3.2. Sensores . . . . .	47
3.2.1. Espesor de los sensores . . . . .	47
3.2.2. Respuestas a los COV . . . . .	48
<b>4. Conclusión</b>	<b>53</b>
<b>A. Diámetro promedio de micropartículas de EC</b>	<b>55</b>
<b>B. Concentración en ppm</b>	<b>61</b>
<b>C. Micrografías SEM</b>	<b>63</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>65</b>

# Índice de figuras

1.1.	Esquema conceptual sobre las fuentes de COV y su presencia como biomarcadores.	8
1.2.	Estructura molecular del etanol. Los átomos blancos representan al hidrógeno (H), los grises al carbono (C) y los rojos al oxígeno (O) [18]. . . . .	9
1.3.	Estructura molecular del acetato de etilo y heptano. Los átomos blancos representan al hidrógeno (H), los rojos al oxígeno (O) y los grises al carbono (C) [19, 20]. . . . .	10
1.4.	Esquema de las principales componentes de una nariz electrónica [24]. . . . .	11
1.5.	Esquema de una microbalanza de cristal de cuarzo. . . . .	11
1.6.	Esquema sobre el efecto piezoeléctrico directo [28]. . . . .	12
1.7.	Deformación de cizalla producida en un piezoeléctrico sometido a un voltaje reversible [26]. . . . .	15
1.8.	Deformación de cizalla y tensiones producidas en los extremos de un plato piezoeléctrico sujeto a un campo eléctrico [26]. . . . .	15
1.9.	Circuito equivalente Butterworth Van-Dyke [30] . . . . .	17
1.10.	(a) Representación de la cadena de EC [31]. Los vértices representan carbonos (C), se omiten algunos hidrógenos (H) a excepción de los grupos hidroxilos; los oxígenos se representan con O; y (b) Estructura 3D de la etil celulosa. Las esferas grises corresponden al carbono (C), las rojas al oxígeno (O) y las blancas al hidrógeno (H) [32]. . . . .	18
1.11.	Esquema de (a) los componentes de la técnica de electrospray, (b) las fuerzas que generan el cono de Taylor y (c) la dispersión de Rayleigh. Adaptado de [10, 36]. . . . .	19
1.12.	Esquema de las señales generadas en el análisis SEM [43]. . . . .	20
1.13.	Esquema de la microscopía de barrido electrónico [43]. . . . .	21
1.14.	Rayos X característicos. El círculo rojo representa a un electrón primario [45] . . . . .	22
1.15.	Bandas infrarrojas producidas por grupos funcionales (entre 4000-1500 $\text{cm}^{-1}$ ) y la región específica o <i>huella digital</i> de los compuestos analizados mediante FTIR, (entre 1500-500 $\text{cm}^{-1}$ ) [50]. . . . .	23
1.16.	Tipos de vibraciones moleculares. El símbolo “+” indica movimiento hacia fuera de la página mientras que el “-” indica movimiento hacia dentro de la página [51]. . . . .	23
1.17.	Esquema de los componentes de un instrumento TGA, donde “S” ( <i>sample</i> ) es la muestra, y “R” ( <i>reference</i> ) el material de referencia [52]. . . . .	24
1.18.	Termograma TGA que ejemplifica la descomposición de una muestra en un solo paso [53]. . . . .	24
1.19.	Termograma típico de un DSC [52]. . . . .	25
1.20.	Esquemas de los dos tipos de calorimetría diferencial de barrido, donde “S” ( <i>sample</i> ) es la muestra, y “R” ( <i>reference</i> ) el material de referencia [52]. . . . .	25
2.1.	Formación del cono de Taylor durante el electroroció vista con la cámara del equipo BIOINICIA FLUIDNATEK LE-50. . . . .	27
2.2.	QCM-30MHz sin capuchón previa al depósito de $\mu\text{P}$ por electrorociado. . . . .	28
2.3.	Máscara para QCM-30MHz utilizada en el electrorociado de EC. . . . .	29

2.4. Proceso de fabricación y depósito de las micropartículas de EC, con electrorociado, sobre una QCM de 30 MHz. . . . .	29
2.5. Posición de los QCM en el colector durante el depósito de las $\mu$ P-EC generadas con la(s) disolución(es) de a) 5 % m/v y b) 1 % m/v y 0.3 % m/v. . . . .	30
2.6. Esquema que representa el método <i>drop casting</i> para la fabricación de sensores poliméricos basados en QCM. . . . .	31
2.7. Esquema de los componentes que conforman el sistema estático utilizado en la medición de la respuesta de los sensores de gas basados en QCM expuestos a los COV. . . . .	32
2.8. Fotografía del arreglo experimental correspondiente al sistema estático de la Figura 2.7. . . . .	33
3.1. Micrografía óptica ( $20\times$ ) de tres disoluciones que muestran: (a) 1 %m/v, micropartículas, (b) 22.5 %m/v, micropartículas con microfibras y (c) 30 %m/v microfibras . Histogramas del diámetro de 100 partículas y fibras: de la disolución (d) 1 %m/v, (e) 22.5 %m/v y (f), 30 %m/v), donde “dprom” es el diámetro promedio y “ $\delta$ ” es el error estándar. . . . .	36
3.2. Relación entre viscosidad y micropartículas o microfibras fabricadas por electroroció. No se incluyen las disoluciones de concentración 0.3 %, 1 % y 7.5 % m/v quedó fuera de rango. . . . .	36
3.3. Diámetro promedio de las (a) micropartículas de EC y (b) microfibras de EC obtenidas por electroroció con base en las micrografías ópticas. Se presentan los datos medidos, el ajuste lineal y las bandas de predicción al 95 %. . . . .	37
3.4. Micrografías SEM de las partículas obtenidas por electrorociado por la etil celulosa en etanol (EC-EtOH) de (a) M1, 0.3 % m/v y (b) M2, 5 % m/v $2\ 000\times$ . . . . .	38
3.5. Micrografías electrónicas (SEM) de las partículas de EC generadas por electrorociado con aumento de $10\ 000\times$ . Se observan ( $10\ 000\times$ ) de las muestras (a) M0 (control negativo), (b) M1 (EC-EtOH al 0.3 % m/v), (c) M2 (EC-EtOH al 1 % m/v) y (c) M3 (EC-EtOH al 5 % m/v). . . . .	39
3.6. Distribución del diámetro de las partículas de EC generadas mediante electrorociado con la disolución al 5 % m/v de etil celulosa en etanol (EC-EtOH). . . . .	39
3.7. Distribución del diámetro de las partículas de EC generadas mediante electrorociado con la disolución al 0.3 % m/v de etil celulosa en etanol (EC-EtOH). . . . .	40
3.8. Espectros de dispersión de energía (EDS) de las muestras a) M0 (control negativo), b) M1 (partículas generadas con la disolución de 0.3 % m/v). . . . .	41
3.9. Espectros de dispersión de energía (EDS) de las muestras a) M2 (partículas generadas con la disolución de 1 % m/v), b) M3 (5 % m/v). . . . .	42
3.10. Espectro FTIR de las micropartículas de etil celulosa fabricadas ( $\mu$ PEC). . . . .	43
3.11. Termograma de TGA y DSC de la muestra de micropartículas de etil celulosa. . . . .	45
3.12. a) Análisis termogravimétrico junto a su primera derivada (DTG) que permite identificar las temperaturas de cambio. b) Curva DSC donde se muestra la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y otros cambios de la muestra . . . . .	46
3.13. Región de integración de las gráficas de a) $C_P$ y b) $C_P/T$ contra la temperatura (Temp) (K). Note que el análisis se realiza con la temperatura en Kelvin. . . . .	46
3.14. Impedancia de los sensores de micropartículas de EC QCM_9ES,QCM_10ES,QCM_13ES, antes (UVO) y después del depósito de material (Dep). . . . .	47
3.15. Impedancia de los sensores de película de EC QCM_1C,QCM_6C,QCM_11C, antes (UVO) y después del depósito de material (Dep). . . . .	47
3.16. Respuesta ( $\Delta f$ ) a etanol (EtOH), acetato de etilo (AcEt) y heptano (Ht) de los sensores QCM_9ES (izquierda) y QCM_6C (derecha). . . . .	49

3.17. Respuesta promedio de los sensores QCM_9,10,13ES para distintas concentraciones ( <i>ppm</i> ) de EtOH, AcEt y Ht, representada con símbolos (cuadrado, círculo, triángulo) y ajuste lineal. . . . .	50
3.18. Respuesta promedio de los sensores QCM_1,6,11C para distintas concentraciones ( <i>ppm</i> ) de EtOH, AcEt y Ht, representada con símbolos (cuadrado, círculo, triángulo) y ajuste lineal. . . . .	51
3.19. Sensibilidad ( $s_i$ ) en función del espesor de los sensores QCM construidos mediante <i>drop casting</i> (QCM_C, izquierda) y electrorociado (QCM_ES, derecha). El promedio de los datos experimentales se representan con los símbolos (cuadrado, círculo y triángulo) y se acompañan de un ajuste lineal. . . . .	51
3.20. Sensibilidad ( $S_i$ ) en función del espesor de los sensores QCM_ES, con ajuste lineal (líneas y símbolos sólidos). También se muestra la sensibilidad calculada a partir del ajuste lineal de los sensores QCM_C (líneas punteadas y símbolos huecos) . . . . .	52
A.1. Micrografías ópticas con aumento de 20× de las partículas generadas por electrorociado con las disoluciones de 0.3 (a) y 1 (b) %m/v sobre sustratos de papel aluminio. . . . .	55
A.2. Micrografías ópticas con aumento de 20× de las partículas generadas por electrorociado con las disoluciones de 5 (a) y 7.5 (b), 10 (c), 17.5 (d), 20 (e), 22.5 (f) %m/v; y fibras generadas por la disolución de 22.5 (f) %m/v sobre sustratos de papel aluminio. . . . .	56
A.3. Micrografía óptica con aumento de 20× de las fibras generadas por electrorociado de las disoluciones de 25 (a), 27.5 (b) y 30 (c) %m/v sobre sustrato de papel aluminio. . . . .	57
A.4. Histogramas del diámetro de 100 partículas, obtenidos con el software <i>Image Focus Alpha</i> , correspondientes a las disoluciones de 0.3 (a), 1 (b), 5 (c), 7.5 (d), 10 (e) y 17.5 (f) %m/v. . . . .	58
A.5. Histogramas del diámetro de 100 partículas y/o fibras, obtenidos con el software <i>Image Focus Alpha</i> , correspondientes a las disoluciones de 20 (a), 22.5 (b), 25 (c), 27.5 (d) y 30 (e) %m/v. . . . .	59
C.1. Micrografías SEM de las partículas generadas por electrorociado con aumento de 25 000×. . . . .	63
C.2. Micrografías SEM de las partículas generadas por electrorociado con aumento de 50 000× . . . . .	64



# Índice de tablas

1.1. Propiedades fisicoquímicas de los COV etanol, acetato de etilo y heptano [2, 18-20].	9
2.1. Concentración de las disoluciones utilizadas en la fabricación de las partículas de etil celulosa (EC).	28
2.2. Parámetros experimentales utilizados en la fabricación de las partículas de EC para la construcción de los sensores QCM de cada concentración de EC-EtOH (%m/v).	30
2.3. Relación entre el amortiguamiento y el tiempo de exposición de los sensores construidos con la disolución de EC-EtOH al 5 % m/v.	30
2.4. Relación entre la amortiguación y el tiempo de exposición de los sensores construidos con las disoluciones de EC-EtOH al 1 y 0.3 %m/v.	31
3.1. Disoluciones de EC en EtOH que generan micropartículas y/o microfibras a través de electrorociado.	37
3.2. Valles observados en el espectro FTIR del polvo de y de las micropartículas de etil celulosa [57-59].	44
3.3. Características de los sensores QCM-30MHz funcionales que responden a los COV.	48
3.4. Características de los sensores QCM-30MHz no funcionales, los cuales no respondieron a algún COV ni se estabilizaron	48
3.5. Concentración en ppm correspondiente a los volúmenes medidos.	50

# Resumen

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son compuestos que se evaporan fácilmente, son más ligeros que el aire a temperatura ambiente, tienen una alta presión de vapor y baja solubilidad en agua. Estos provienen de actividades industriales, uso de solventes, así como de la emisión vehicular, siendo éstas fuentes las principales responsables de emisión de los COV presentes en el ecosistema urbano. Por otro lado, el cuerpo humano genera COV como resultado de distintos procesos metabólicos, que son expulsados a través de distintas vías, como aliento, saliva, heces y orina, convirtiéndolos en posibles biomarcadores de distintas enfermedades como la diabetes. Por ello, resulta importante la medición y caracterización de distintos COV. En este trabajo de tesis, se determinaron los parámetros físico-químicos que permiten fabricar partículas de etil celulosa mediante la técnica de electrorociado. Se emplearon microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido en la caracterización de su morfología, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) para establecer su composición química. Para una concentración de 5% m/v de etilcelulosa en etanol, se empleó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico y calorimetría diferencia de barrido para determinar sus terminales químicos y propiedades térmicas. La morfología de las muestras fabricada a partir de la disolución 0.3% y 5.0% m/v de etil celulosa mostró discos bicóncavos con tamaño promedio de  $1.06 \pm 0.42 \mu\text{m}$  y  $0.95 \pm 0.29 \mu\text{m}$ , respectivamente. El análisis de su composición química indicó que la muestra corresponde a etil celulosa con una temperatura de transición vítrea cercana a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\Delta G = -0.816\text{J}$ . En el caso de la muestra 1.0% m/v, se observa la formación de una película con la presencia de nanopartículas. Durante el proceso de electrorociado, se expusieron microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM) de 30 MHz, para depositar etil celulosa (0.3%, 1.0% y 5.0% m/v) sobre el área de los electrodos, con el objeto de establecer las condiciones experimentales para fabricar sensores de gas. Adicionalmente, se fabricaron sensores QCM con película de etil celulosa, depositada por la técnica de *drop casting*. Se estudió el comportamiento entre la respuesta de los sensores QCM con elementos sensor a base de partículas y película de etil celulosa, respectivamente, a diferentes concentraciones (en partes por millón) de etanol, acetato de etilo y heptano. Se determinó que tanto la morfología, espesor como el solvente empleado en la fabricación del elemento sensor, influyen en su respuesta a los mismos COV. Se encontró que los QCM con elemento sensor de partículas embebidas en película de etil celulosa (0.3% m/v) son hidrofóbicos y no polares pues presentan mayor sensibilidad hacia heptano, compuesto no polar; sensibilidad moderada hacia acetato de etilo, compuesto anfílico; y una menor sensibilidad hacia el compuesto polar etanol. Por su parte, las películas depositadas por *drop casting* mostraron una mayor sensibilidad hacia acetato de etilo, seguida por heptano y finalmente por etanol. Entonces, la respuesta de los elementos sensores hacia los COV acetato de etilo, heptano y etanol depende de la concentración del precursor, la morfología del elemento sensor y su espesor.

# Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por la formación brindada.

A mis asesores por su apoyo, dirección y enseñanza en este trabajo.

Al M. en C. Ian Chuey Mendoza por su apoyo, dirección y enseñanza a lo largo de este trabajo.

A la Dra. Claudia Mendoza Barrera por su apoyo técnico y facilidades del uso del Laboratorio de Nanobiotecnología.

Al M. en C. Josué F. Perzábal por su apoyo técnico.

Al proyecto de grupo VIEP 2024 ID 00420 por la beca brindada.

A Carlos Erik Tlapaya Tlapaya por su apoyo en CAD.



# Dedicatoria

A mis padres, hermanos y amigos, quienes con su escucha, consejo y apoyo amenizaron mi camino durante la licenciatura y la realización de este trabajo.

A mi pareja, cuya paciencia y cariño me apoyaron en cada obstáculo, recordándome siempre el rumbo que elegí.



# Nomenclatura y abreviaciones

<b>AcEt</b>	Acetato de etilo
<b>BSE</b>	Electrones retrodispersados ( <i>Backscattered electrons</i> )
<b>COV</b>	Compuestos orgánicos volátiles
<b>CP</b>	Polímero conductor
$d_{ac}$	Distancia aguja - colector
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>EDS</b>	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
<b>EHDA</b>	Atomización electro-hidrodinámica ( <i>Electrohydrodynamic atomization</i> )
<b>EPA</b>	Agencia de Protección Ambiental ( <i>Environmental Protection Agency</i> )
<b>EC</b>	Etil celulosa
<b>EtOH</b>	Etanol
<b>EC-EtOH</b>	Concentración de etil celulosa disuelta en etanol
<b>FE-SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier
<b>GC</b>	Cromatografía de gases
$H_R$	Humedad relativa
<b>Ht</b>	Heptano
<b>MS</b>	Espectroscopía de masas
<b>MOS</b>	Óxidos metálicos
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>ppb</b>	Partes por billón
<b>QCM</b>	Microbalanza de cristal de cuarzo
<b>QCM-30MHz</b>	Sensores QCM de 30 MHz
<b>QCM/PEC</b>	Sensores QCM con película de etil celulosa
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>SAW</b>	Ondas acústicas de superficie
<b>SE</b>	Electrones secundarios ( <i>Secondary Electrons</i> )
$S_i$	Sensibilidad en Hz/ppm de un sensor de gas basado en QCM
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>UVO</b>	Tratamiento UV Ozono

---

$v_i$	Velocidad de inyección
$V_a$	Voltaje aplicado
<b>WDS</b>	Espectroscopía de dispersión de longitud de onda
<b><math>\mu</math>F-EC</b>	Microfibras de etil celulosa
<b><math>\mu</math>P</b>	Micropartículas
<b><math>\mu</math>P-EC</b>	Micropartículas de etil celulosa

# Objetivos

## Objetivo general

Fabricar elementos sensores a base de micropartículas de etil celulosa sobre microbalanzas de cristal de cuarzo de 30 MHz, para la detección en partes por millón de etanol, acetato de etilo y heptano.

## Objetivos específicos

1. Establecer un protocolo para la fabricación de micropartículas de etil celulosa mediante electrorociado.
2. Caracterizar la morfología, propiedades térmicas y grupos funcionales mediante microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, de las micropartículas de etil celulosa fabricadas.
3. Establecer un protocolo para el depósito de micropartículas de etil celulosa sobre microbalanzas de cristal de cuarzo de 30 MHz empleando la técnica de electrorociado.
4. Estudiar la respuesta a 5  $\mu\text{L}$ , 10  $\mu\text{L}$  y 15  $\mu\text{L}$  de etanol, acetato de etilo y heptano de las microbalanzas de cristal de cuarzo con elemento sensor de micropartículas de etil celulosa en condiciones normales de temperatura y humedad relativa.
5. Fabricar y estudiar la respuesta a 5  $\mu\text{L}$ , 10  $\mu\text{L}$  y 15  $\mu\text{L}$  de etanol, acetato de etilo y heptano de las microbalanzas de cristal de cuarzo con película sensora de etil celulosa mediante *drop casting* en condiciones normales de temperatura y humedad relativa.
6. Determinar y analizar las sensibilidades de las microbalanzas de cristal de cuarzo con elemento sensor de micropartículas o película de etil celulosa fabricadas, a etanol, acetato de etilo y heptano.



# Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV), de acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental (EPA, *Environmental Protection Agency*) de los Estados Unidos de América, son aquellos compuestos que participan en las reacciones fotoquímicas de la atmósfera [1]; poseen una presión de vapor mayor a 10 Pa a una temperatura de 25 °C, un punto de ebullición de hasta 260 °C a presión atmosférica y 15 o menos átomos de carbono [2]. Los COV son compuestos que se evaporan fácilmente, son más ligeros que el aire a temperatura ambiente, tiene una alta presión de vapor y baja solubilidad en el agua. Los COV provienen de distintas fuentes, tanto biogénicas como antropogénicas, sin embargo, las actividades industriales, el uso de solventes así como la emisión vehicular, son las principales responsables de emisión de los COV que se encuentran en el ecosistema urbano. Los COV tienen un impacto significativo en la disminución de la capa de ozono en la estratosfera terrestre. Por su parte, en la tropósfera urbana contribuyen al efecto invernadero y también afectan la salud humana, pues irritan las vías respiratorias y la piel, aumentan el riesgo de padecer asma y podrían provocar cambios neuroconductuales [3].

Los COV son capaces de atravesar diferentes membranas, como la ocular, pulmonar y cutánea, lo que facilita su absorción. Sin embargo, se ha observado que el cuerpo humano también genera COV como resultado de distintos procesos metabólicos, que son expulsados a través de distintas vías como el aliento, la saliva, las heces o la orina; convirtiendo así a los COV en posibles biomarcadores de distintas enfermedades, como la diabetes. Un biomarcador es una característica que puede ser medida y evaluada de forma objetiva como un indicador de procesos normales y anormales biológicos, procesos patogénicos o respuesta a fármacos [4].

Por ello, resulta importante la medición de distintos COV la cual puede ser realizada a través de narices electrónicas. Las narices electrónicas son dispositivos electrónicos basados en arreglos de sensores de gas que son capaces de cuantificar mezclas complejas de gases. Se puede considerar un sensor de gas a cualquier sensor que se ha desarrollado para que detecte uno o un número limitado de analitos. Existen una gran variedad de sensores tales como los sensores basados en microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM), basados en detectores de fotoionización (PID), de onda acústica superficial (SAW), sensores electroquímicos de estado sólido (SSE) y basados en óxidos metálicos (MOS), etc. [4].

Los sensores de gas QCM han llamado la atención debido a su bajo costo y alta sensibilidad. Para detectar un compuesto COV de interés, sólo es necesario dotar a la QCM de un elemento sensible. Dicho elemento puede ser de distintos materiales, por ejemplo, las películas delgadas de óxido de tungsteno pueden detectar el dióxido de nitrógeno, el óxido de grafeno puede detectar formaldehído (HCHO), entre otros [5]. Las películas poliméricas fabricadas de etil celulosa, polimetilmetacrilato (PPMA), así como apiezon L y T (ApL y ApT) pueden detectar vapores de etanol, acetato de etilo y heptano [6].

La etil celulosa (EC) es un éter derivado de la celulosa, conocido por ser estable en un amplio rango de temperatura, es soluble en disolventes orgánicos, tales como alcoholes, etil y butil acetatos, hidrocarburos clorados (cloroformo, etc.), así como en mezclas de hidrocarburos aromáticos con alcohol [7, 8]. Esto hace a la EC un material adecuado para fungir como elemento sensible en sensores de gas QCM, para medir compuestos orgánicos volátiles.

Este tipo de sensores ya han sido construidos por el cuerpo académico de Optoelectrónica

y Fotónica de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la BUAP mediante la técnica de *drop-casting* obteniendo películas sensibles con buenos resultados [2, 9].

La técnica de electrorociado (*electrospray*) o atomización electro-hidrodinámica (EHDA por sus siglas en inglés), consiste en hacer pasar una disolución líquida dieléctrica a través de un capilar, como una aguja, y aplicar una alta diferencia de voltaje entre dicho capilar y el colector de partículas. Así se generan pequeñas gotas que, en su viaje del capilar al colector, reducen su tamaño debido a la evaporación del disolvente y la interacción de la gota con el campo electromagnético hasta ser del orden micro o nanométrico. Esta técnica ofrece una gran versatilidad al momento de fabricar partículas, pudiendo obtener diferentes tamaños y morfologías, desde partículas esféricas, lisas, porosas, estructuras núcleo-coraza (*core-shell*), partículas Janus e incluso con formas discoidales, con baja dispersión en su diámetro [10].

En el presente trabajo se tiene como objetivo fabricar micropartículas de EC por la técnica de electrospray para la construcción de sensores de gas basados en QCM para detectar tres COV: etanol, acetato de etilo y heptano a distintas concentraciones.

En el capítulo 1 se presentan los antecedentes del trabajo explicando la naturaleza de los COV así como su impacto ambiental y en la salud humana. Se introduce el concepto de nariz electrónica y la teoría relacionada a las microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM). También se describe la técnica de electrorociado para la fabricación de materiales micro y nanométricos. Por último, se describen las técnicas de caracterización: la microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los antecedentes se presentan con el detalle necesario para la comprensión del trabajo.

En el capítulo 2 se describe la metodología experimental incluyendo el proceso de fabricación de micropartículas de etil celulosa mediante la técnica de electrorociado así como el protocolo seguido para el depósito de las partículas sobre los electrodos de las QCM utilizando la misma técnica. También se describe la fabricación de los sensores de película de etil celulosa mediante la técnica de *drop casting*. Por último, se explica el proceso de medición de la respuesta de los sensores hacia los COV en el sistema estático.

En el capítulo 3 se presentan los resultados de la caracterización morfológica, composicional y térmica de las micropartículas de etil celulosa fabricadas mediante electrorociado, utilizando técnicas como microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Asimismo, se describe la respuesta de los sensores de gas basados en microbalanzas de cristal de cuarzo de 30 MHz que emplean micropartículas y películas de etil celulosa como elementos sensibles cuando son expuestos a distintas concentraciones de tres compuestos orgánicos volátiles: etanol, acetato de etilo y heptano.

Finalmente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones obtenidas en este trabajo.

# Capítulo 1

## Antecedentes

*Este capítulo introduce el concepto de compuestos orgánicos volátiles (COV), explicando su naturaleza y su impacto ambiental y en la salud humana. Se aborda cómo éstos pueden actuar como biomarcadores de enfermedades. Posteriormente, se presentan las propiedades físico-químicas del etanol, acetato de etilo y heptano. Se introduce el concepto de narices electrónicas y el funcionamiento de los sensores de gas basados en microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM). Además, se describe la técnica de electrorociado para la síntesis y fabricación de micro y nanomateriales, así como diversas técnicas de caracterización, entre ellas la microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estos conceptos y fundamentos teóricos se presentan con el detalle necesario para la comprensión de esta tesis.*

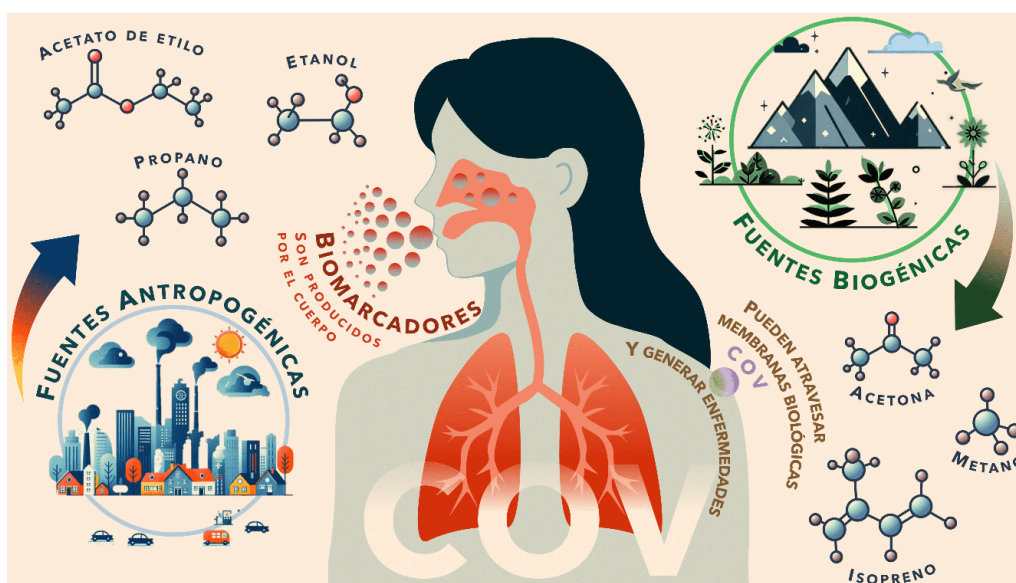
### 1.1. Compuestos Orgánicos Volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son compuestos que se volatilizan fácilmente y son generados por incontables procesos, desde biogénicos (debido a seres vivos) hasta antropogénicos (actividades humanas) (Figura 1.1). Además de carbono e hidrógeno, los COV pueden contener oxígeno, nitrógeno, azufre y halógenos. Esto incluye una amplia variedad de compuestos, como alcanos, alquenos, aromáticos, aldehídos, cetonas, ácidos orgánicos y compuestos halogenados que incorporan cloro, bromo o flúor [11, 12]. La emisión actual de los COV representa una amenaza no sólo para el medio ambiente sino también para la salud humana, pues pueden provocar enfermedades de distintas índoles. Pese a ello, los COV también son generados por procesos metabólicos regulares en el organismo humano que pueden servir para identificar enfermedades, es decir, pueden funcionar como biomarcadores [3, 4].

De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos, los COV son aquellos compuestos de carbono, excluyendo al monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, carburos o carbonatos metálicos, que participan en las reacciones fotoquímicas de la atmósfera [1, 13]. Poseen una presión de vapor mayor a 10 Pa a una temperatura de 25 °C, un punto de ebullición de hasta 260 °C a presión atmosférica y 15 o menos átomos de carbono [2]. Los COV también se pueden describir como compuestos que se evaporan fácilmente, son más ligeros que el aire a temperatura ambiente y tienen una alta presión de vapor así como baja solubilidad en el agua. Ejemplos de estos compuestos son el alcohol, la acetona y el cloroformo, entre otros [3].

Las actividades antropogénicas son las principales contribuyentes a la emisión de los compuestos orgánicos volátiles al medio ambiente, siendo la industria petroquímica el mayor responsable al total de COV emitidos, seguida por el uso de solventes. Debido a la naturaleza de los COV y a

sus vastas aplicaciones, todos estamos expuestos directa o indirectamente a ellos, lo que puede repercutir en irritaciones pasajeras de los ojos, nariz o garganta, hasta daños neuroconductuales, en hígado, pulmones, piel, etc., e incluso provocar distintos cánceres debido a su exposición crónica [3]. Los COV también pueden contaminar aguas y tierras así como afectar a animales terrestres y acuáticos. Otra interacción importante de los COV emitidos en las ciudades debido al uso frecuente de autos, pinturas y la preparación de comidas, entre otras actividades, ocurre en la tropósfera urbana, donde la foto-oxidación de los compuestos orgánicos volátiles debido a la presencia de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ) y luz solar genera ozono. Este ozono troposférico se considera un contaminante pues tiene efectos nocivos en la salud humana y contribuye al calentamiento global [14]. Estos hechos remarcan la importancia de monitorear los COV emitidos por las actividades humanas y buscar reducir dichas emisiones.



**Figura 1.1:** Esquema conceptual sobre las fuentes de COV y su presencia como biomarcadores.

Sin embargo, una de las fuentes biogénicas de los COV es el propio ser humano, que debido a procesos metabólicos libera diferentes compuestos no sólo en el aliento sino también en las heces, orina, sangre y piel [4]. Dichos compuestos se han relacionado con enfermedades o comportamientos específicos, como una mayor concentración de acetona en el aliento de las personas diabéticas o la presencia de acetonitrilo en personas fumadoras de cigarro [15]. Gracias al crecimiento del campo de análisis del volatilo humano, se ha podido vincular la presencia y concentración de ciertos COV con el estado de salud humana. Estos compuestos son conocidos como *biomarcadores* (Figura 1.1).

### 1.1.1. Biomarcadores

Un biomarcador es una o más características objetivas del estado médico de un paciente, como la emisión de un compuesto, resultado de algún proceso normal o anormal del cuerpo humano, que puede ser medido con precisión, es reproducible y siempre está relacionada con el mismo proceso. Al menos 16 patologías tienen el interés de la comunidad científica y se han reportado numerosos COV relacionados [4]. La acetona, el etanol, el acetato de etilo y el heptano, se han reportado como biomarcadores de la apnea del sueño, COVID-19, diabetes, fibrosis quística, malaria, insuficiencia renal crónica, enfermedades pulmonares crónicas, cáncer colo-rectal, de mama, gástrico y pulmonar [4]. El análisis de la concentración de acetona en el aliento (mayor a 1760 partes por billón (ppb)) como método para detectar diabetes ha captado un gran interés. Se ha encontrado que existe una

correlación entre los niveles de acetona en el aliento y la glucosa en sangre [16], lo que abre la posibilidad de desarrollar herramientas indoloras y no invasivas para un monitoreo continuo.

Existen dos enfoques en la medición del volatiloma humano: análisis directo (en tiempo real) y análisis *off-line* [15]. El análisis directo se detectan analitos directamente de la muestra, sin pre-concentrar o almacenar el aliento; para ello se utilizan distintas técnicas como la cromatografía de gases (GC) acoplada con espectroscopía de masas (MS), o los arreglos de **sensores de gas** conocidos como *narices electrónicas*, que al ser menos voluminosas que la GC podrían usarse para el monitoreo diario de enfermedades que así lo requieran, como la diabetes. Un desafío que enfrentan dichos sensores es lograr detectar el COV deseado, pues la concentración de estos compuestos en el aliento se encuentra en el rango de partes por millón (ppm) o incluso partes por billón (ppb), como la concentración de acetona, que en personas sanas es de 0.8 ppm (800 ppb) mientras que en pacientes diabéticos es mayor a 1.76 ppm [17].

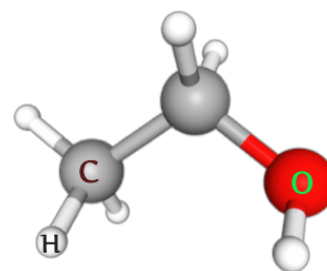
Derivado de ello, en este trabajo se propuso la detección de algunos biomarcadores empleando QCM.

### 1.1.2. Descripción de los COV de interés

#### Etanol

El etanol (EtOH, Figura 1.2) es un líquido incoloro, con un olor vinoso e intenso sabor picante. El EtOH es un alcohol primario que es un etano en el que uno de los hidrógenos está sustituido por un grupo hidroxilo. Tiene un papel como fármaco antiséptico, disolvente polar, neurotoxina, depresor del sistema nervioso central, agente teratógeno, antagonista del receptor N-metil-D-aspartato (NMDA), agonista de la proteína quinasa C, desinfectante, metabolito humano, metabolito de *Saccharomyces cerevisiae*, metabolito de *Escherichia coli* y metabolito de ratón. Además de ser un alcohol primario, es un alcohol alquílico, un compuesto orgánico volátil y un miembro de los etanoles [18].

Cuenta un peso molecular de 46.07 g/cm<sup>3</sup> y con un momento dipolar de 1.69 D, por lo que se considera un compuesto polar, otras propiedades físico-químicas del EtOH se enlistan en la Tabla 1.1.



**Figura 1.2:** Estructura molecular del etanol. Los átomos blancos representan al hidrógeno (H), los grises al carbono (C) y los rojos al oxígeno (O) [18].

**Tabla 1.1:** Propiedades fisicoquímicas de los COV etanol, acetato de etilo y heptano [2, 18-20].

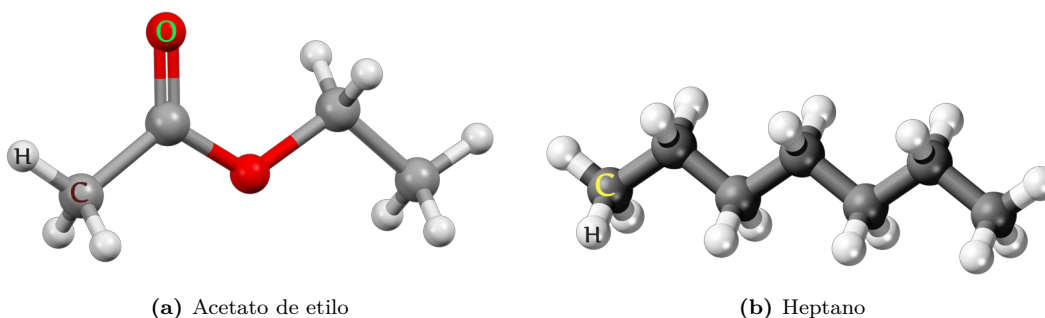
Propiedad	EtOH	AcEt	Ht
Fórmula molecular	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
Punto de fusión [°C]	-114.14	-83.8	-90.549
Punto de ebullición [°C]	78.24	77.1	98.38
Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	0.790	0.902	0.680
Peso molecular [g/mol]	46.07	88.11	100.20
Presión de vapor [Pa a 25°C]	7906	12426	6133
Polaridad relativa	0.654	0.228	0.012
Momento dipolar [D]	1.69	1.78	0

### Acetato de etilo

El acetato de etilo (AcEt) es un líquido incoloro con olor frutal. Es el éster de acetato formado entre el ácido acético y el etanol. Tiene una función como disolvente aprótico polar. Es un éster de acetato, un éster etílico y un compuesto orgánico volátil [19]. Tiene un peso molecular de  $88.11 \text{ g/cm}^3$  y un momento dipolar de 1.78 D, siendo un compuesto polar, además en la Tabla 1.1 se enlistan otras propiedades físico-químicas, mientras que la Figura 1.3 a) corresponde a su estructura.

### Heptano

El heptano (Ht) es un líquido incoloro con olor similar al petróleo. Es un alcano de cadena lineal sin ramificaciones con siete átomos de carbono. Tiene un papel como disolvente no polar y metabolito vegetal. Es un compuesto orgánico volátil y un alcano [20]. Posee un peso molecular de  $100.20 \text{ g/cm}^3$  y un momento dipolar de 0 D, siendo así un compuesto no polar. Otras propiedades físico-químicas del Ht se muestran en la Tabla 1.1.



**Figura 1.3:** Estructura molecular del acetato de etilo y heptano. Los átomos blancos representan al hidrógeno (H), los rojos al oxígeno (O) y los grises al carbono (C) [19, 20].

## 1.2. Nariz electrónica

La nariz electrónica, *e-nose*, es un sistema que comprende sensores de gas y sistemas de reconocimiento automatizados, cuyo diseño pretende emular la nariz humana para clasificar mezclas de gas. Las *e-nose* representan una alternativa más económica y portable de análisis de mezclas de gases u “olores” que los métodos convencionales, como la cromatografía de gases (GC) acoplada con espectroscopía de masas (MS). Las *e-noses* pueden generar una “huella digital” de las mezclas de gases, u olores, que ingresan a la cámara de exposición [21]. Existen diversos tipos de sensores de gas que pueden ser empleados en el arreglo —o matriz— de sensores que conforma el *corazón* de la nariz electrónica, mientras que el *cerebro* es el *hardware* relacionado al microprocesador necesario para identificar los gases (Figura 1.4) [22].

Una nariz electrónica se compone de un arreglo de sensores, un microprocesador y hardware, celda y toma de muestra de los gases así como un método de identificación. Para su diseño y construcción se toman en cuenta una gran cantidad de variables, desde características electrónicas hasta tamaño y capacidad de detección de los diferentes tipos de sensores de gas, lo que varía dependiendo del propósito de la *e-nose*. Los principales tipos de dispositivos considerados para la construcción de *e-noses* son: sensores de gas basados en óxidos metálicos (MOS), polímero conductor (CP), microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), ondas acústicas de superficie (SAW), sensores electroquímicos (*electrochemical*) y ópticos. [22]

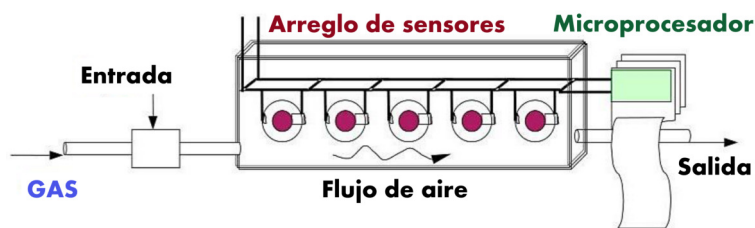


Figura 1.4: Esquema de las principales componentes de una nariz electrónica [24].

Las narices electrónicas son utilizadas en diversas áreas como la alimenticia, ambiental o de salud [22, 23]. Como se mencionó en la Sección 1.1.1, los compuestos presentes en el aliento se encuentran en pequeñas cantidades (ppm o ppb), por lo que para construir una *e-nose* cuyo propósito sea detectar enfermedades, se requiere de sensores de gas capaces de detectar compuestos en el mismo rango de concentración. Los sensores de gas basados en QCM tienen el potencial de detectar compuestos en el orden de ppb pese a que aún se encuentran en la etapa de investigación [22]; ofreciendo una alta precisión, sensibilidad, fiabilidad, tiempos de respuesta rápidos y la capacidad de detección inalámbrica [21].

### 1.2.1. Sensores de gas basados en QCM

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) es un sensor que facilita la medición de cambios de masa al cuantificar las variaciones en la frecuencia de oscilación del cristal de cuarzo. Destaca por su estabilidad, la posibilidad de monitorear los cambios en tiempo real, su amplio rango de temperatura de operación así como su sensibilidad excepcional, que permite observar cambios de masa entre microgramos y nanogramos [25]. Una membrana o una película sobre la QCM es el *elemento sensible* que proporciona selectividad parcial al sensor, es decir, que reduce la interacción entre la QCM y el entorno, limitándola a la interacción con los gases de interés (analitos). Por tanto, la elección de la membrana o película es de suma importancia y uno de los temas de mayor interés en el desarrollo de sensores basados en QCM. La utilización de nanomateriales como elemento sensible ha mostrado un potencial significativo al mejorar la capacidad de detección en sensores QCM [21], debido al aumento en el área superficial que los materiales nanométricos exhiben, lo cual proporciona una mayor relación área-volumen de contacto entre el material y los gases.

La QCM tiene como elemento principal una oblea de cristal de cuarzo, usualmente circular, que es acompañada por dos electrodos circulares de plata u oro, que se encuentran en cada cara de la oblea. Cuando se aplica una diferencia de voltaje eléctrico a través de los electrodos, el cristal experimenta una deformación mecánica. Si el voltaje aplicado es alterno, el cristal oscilará. Este fenómeno es conocido como *efecto piezoeléctrico inverso*. Si la frecuencia del voltaje aplicado coincide con el valor de resonancia del cristal, se genera una onda acústica dentro de la oblea. El tipo de oscilación depende del corte del cristal, los de corte AT ( $35^{\circ}15'$  respecto al eje óptico Z [26]) son más utilizados como sensores. Vibran en el modo de cizalla en el espesor, por lo que la onda viaja a través del cuerpo del cristal. Esto implica que tanto el grosor del cristal como la presencia de adsorbatos en la superficie modifican la frecuencia de oscilación [27].

Existen diferentes aproximaciones teóricas para las microbalanza de cristal de cuarzo que se

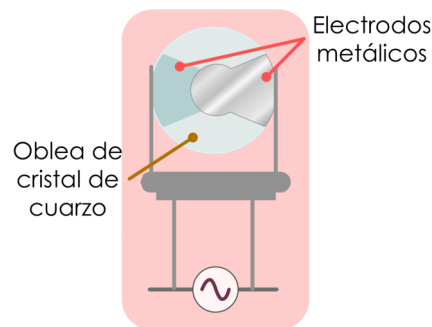


Figura 1.5: Esquema de una microbalanza de cristal de cuarzo.

describen en las secciones 1.2.2, 1.2.3, 1.2.4.

### Efecto piezoeléctrico

El *efecto piezoeléctrico directo* se produce al comprimir la superficie de un material piezoeléctrico y producir cargas ligadas tanto positivas como negativas sobre la superficie. Si se coloca un material de este tipo entre dos placas metálicas conectadas por un cable y un galvanómetro; al ejercer presión, aparecerá una densidad de carga superficial ligada que polarizará el material piezoeléctrico y creará un campo eléctrico que hará que las cargas libres fluyen en la dirección positiva. Al desaparecer la presión, también lo hará el campo eléctrico. Este comportamiento se verá reflejado en el galvanómetro. Esto se puede entender considerando que las cargas del cristal están distribuidas de manera uniforme por lo que los centros de carga coinciden (Figura 1.6 a), Tras comprimir y deformar el material, los centros de carga positivas y negativas son desplazadas, generando dipolos (Figura 1.6 b). El *efecto piezoeléctrico inverso* se produce al aplicar un voltaje entre dos electrodos metálicos en el cristal causando así, que se deforme. Esta deformación podría utilizarse, por ejemplo, para desplazar una carga mecánica acoplada (película sensible), transformando la energía eléctrica en energía mecánica [26].

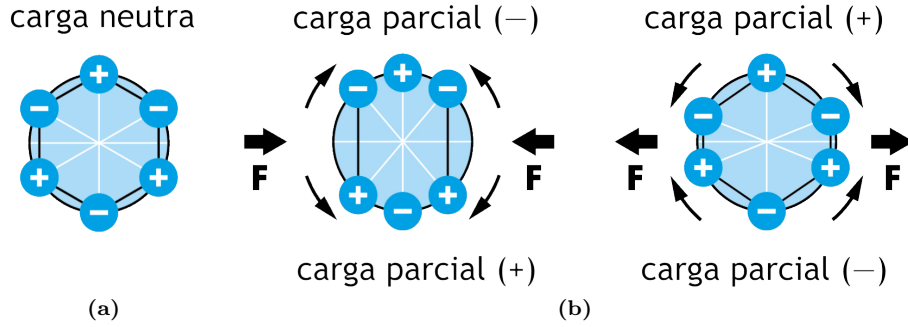


Figura 1.6: Esquema sobre el efecto piezoeléctrico directo [28].

### 1.2.2. Teoría piezoeléctrica lineal

El principio de conservación de la energía para un medio piezoeléctrico establece que para cualquier volumen  $V$  limitado por una superficie  $S$  con una unidad normal hacia afuera  $n$ , la tasa de aumento de energía (cinética más interna) es igual a la tasa a la que se realiza el trabajo por las tracciones superficiales que actúan a través de  $S$  menos el flujo de energía eléctrica hacia afuera a través de  $S$  [29],

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \left( \frac{1}{2} \rho \dot{u}_j \dot{u}_j + U \right) dV = \int_S (t_j \dot{u}_j - n_j \varphi \dot{D}_j) dS, \quad (1.1)$$

donde  $\rho$  es la densidad del material piezoeléctrico,  $\mathbf{u}$  es el desplazamiento mecánico de un punto del material,  $\mathbf{t}(n)$  corresponde al vector de tracción,  $\mathbf{n}$  es el vector unitario normal a la superficie  $S$ ,  $\varphi$  es el potencial eléctrico escalar y  $\mathbf{D}$  es el vector de desplazamiento eléctrico. Esta expresión postula la existencia de una función de energía interna  $U$ .

Si se sustituye  $t_j = n_i \tau_{ij}$  en el principio de conservación de la energía se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \left( \frac{1}{2} \rho \dot{u}_j \dot{u}_j + U \right) dV = \int_S (n_i \tau_{ij} \dot{u}_j - n_j \varphi \dot{D}_j) dS,$$

y al aplicar el teorema de la divergencia ( $\int_V (\nabla \dot{F}) dV = \int_S F \dot{n} dS$ ) y la regla de Leibniz ( $\frac{d}{dx} \left( \int_a^b f(x,t) dt \right) = \int_a^b \frac{\partial}{\partial x} f(x,t) dt$ ), así como  $d/dt \approx \partial/\partial t$  se tiene la expresión

$$\int_V (\rho \ddot{u}_j \dot{u}_j + \dot{U}) dV = \int_V \left( (\tau_{ij} \dot{u}_j)_{,i} - (\varphi \dot{D}_i)_{,i} \right) dV. \quad (1.2)$$

Dado que la deformación volumétrica  $\Delta$  es pequeña ( $\Delta \ll 1$ ), podemos realizar aproximaciones para simplificar el análisis. El volumen diferencial se expresa como  $dV \approx dV_0$ , y la densidad se mantiene cercana a su valor de referencia  $\rho \approx \rho_0$ . Además, la variación temporal del volumen sigue la relación  $\frac{\partial}{\partial t} dV \approx \dot{\Delta} dV$ , con ello, podemos escribir la ec. (1.2) como

$$\rho \ddot{u}_j \dot{u}_j + \dot{U} = (\tau_{ij} \dot{u}_j)_{,i} - (\varphi \dot{D}_i)_{,i}, \quad (1.3)$$

de donde se puede despejar  $\dot{U}$  y obtener la ecuación (1.4)

$$\dot{U} = (\tau_{ij,i} - \rho \ddot{u}_j) \dot{u}_j + \tau_{ij} \dot{u}_{j,i} - \varphi \dot{D}_{i,i} - \varphi_{,i} \dot{D}_i. \quad (1.4)$$

Al considerar las expresiones de tensión de movimiento

$$\tau_{ij,i} = \rho \ddot{u}_j \text{ con } \tau_{ij} = \tau_{ji}, \quad (1.5)$$

carga electrostática

$$D_{i,i} = 0, \quad (1.6)$$

campo y potencial eléctrico

$$E_k = -\varphi_{,k}, \quad (1.7)$$

así como deformación y desplazamiento mecánico

$$S_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}). \quad (1.8)$$

en las ecuaciones (1.3), (1.4) se obtiene que

$$\dot{U} = \tau_{ij} \dot{S}_{ij} + E_i \dot{D}_i. \quad (1.9)$$

Que corresponde a *primera ley de termodinámica* para un medio piezoeléctrico [29].

Tras un desarrollo de la función de entalpía eléctrica ( $H$ )

$$H = U - E_i D_i, \quad (1.10)$$

utilizando (1.9), se obtiene lo siguiente

$$D_i = -\frac{\partial H}{\partial E_i}, \quad (1.11)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\partial H}{\partial S_{ij}}, \quad (1.12)$$

$$H = \frac{1}{2} c_{ijkl}^E S_{ij} S_{kl} - e_{ijk} E_i S_{jk} - \frac{1}{2} \varepsilon_{ij}^S E_i E_j, \quad (1.13)$$

con

$$\begin{aligned} c_{ijkl} &= c_{ijlk} = c_{jikl} = c_{klij}, \\ e_{ijk} &= e_{ikj}, \\ \varepsilon_{ij} &= \varepsilon_{ji}, \end{aligned}$$

Que corresponden a 45 constantes independientes: 21 elásticas, 18 piezoeléctricas y seis dieléctricas en el caso más general. De (1.11)–(1.13), se obtienen las *ecuaciones piezoeléctricas lineales constitutivas* [29]

$$\tau_{ij} = c_{ijkl}S_{kl} - e_{kij}E_k, \quad (1.14)$$

$$D_i = e_{ikl}S_{kl} + \varepsilon_{ik}E_k. \quad (1.15)$$

Que describen la relación entre los campos mecánicos y eléctricos en un material piezoeléctrico, mostrando cómo la tensión mecánica y la deformación son afectadas por los campos eléctricos y desplazamientos.

### 1.2.3. Ecuación de Sauerbrey

La frecuencia fundamental de vibración natural de un material piezoeléctrico está dada por

$$f_0 = \frac{v_0}{2l}. \quad (1.16)$$

Donde  $f_0$  es la frecuencia fundamental de vibración natural o frecuencia resonante,  $v_0$  es la velocidad de propagación de la perturbación en el material sin pérdidas y  $l$  es el espesor del material, que depende de las propiedades intrínsecas y de la dimensión que determina el estado de vibración, en este caso el espesor. Por lo tanto, si las propiedades físicas del material se consideran constantes, la frecuencia está determinada principalmente por su espesor y se puede escribir como  $f_0 = N/l$ , donde  $N$  es llamada *frecuencia constante* que depende del material y tipo de corte.

Así, un cambio en el grosor implica una variación en la frecuencia de vibración del sistema. Esta alteración puede obtenerse matemáticamente a partir de la frecuencia  $f_0$ , por lo que

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta l}{l} \quad (1.17)$$

El cambio del espesor puede ser escrito de acuerdo al cambio de masa como:

$$\Delta l = \frac{\Delta m}{\rho_v A_S}. \quad (1.18)$$

donde  $\rho_v$  es la densidad del material piezoeléctrico,  $\Delta m$  es el cambio de masa y  $A_S$  es la superficie. Considerando la relación entre el espesor y la frecuencia, la variación de la frecuencia determinada por la ecuación (1.17) puede ser escrita como

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{\rho_v N} \frac{\Delta m}{A_S} = -C_f \rho_s \quad (1.19)$$

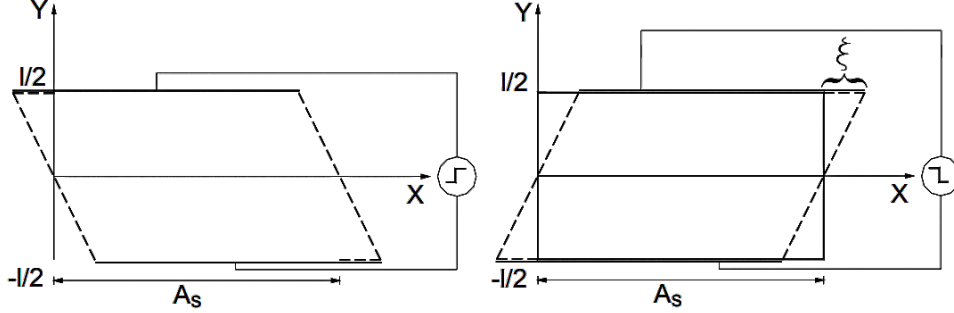
siendo  $\rho_s = \Delta m/A_s$  la densidad del material superficial,  $C_f = f_0^2/\rho_v N$  y  $N$  la *frecuencia constante* depende del material y tipo de corte.

La ecuación (1.19) indica que si la frecuencia de resonancia es elegida como variable, el cambio en la frecuencia de resonancia proporciona una medida de la densidad de masa superficial sobre el sensor. Se asume que el cambio de frecuencia se debe al aumento de espesor del material. Por lo tanto, se considera que el efecto sobre la frecuencia de vibración es el resultado de una perturbación meramente inercial. Es decir, las propiedades viscoelásticas del material depositado no deben afectar a la frecuencia de resonancia. Esta suposición indica que la capa del material no se deforma y, por lo tanto, es una aproximación. Sin embargo, se ha demostrado que es preciso en muchas aplicaciones prácticas [26].

### 1.2.4. Circuito equivalente de Butterworth Van-Dyke

Dado que los materiales piezoeléctricos son utilizados en los circuitos tanto eléctricos como electrónicos debido a sus propiedades, es importante contar con un modelo equivalente eléctrico [26].

Sea una barra piezoeléctrica de grosor  $l$ : Si se aplica un campo en la dirección del espesor (dirección Y) a través de una diferencia de voltaje entre dos electrodos, el material se deformará (Figura 1.7). Cuando el campo es revertido, la deformación también.



**Figura 1.7:** Deformación de cizalla producida en un piezoeléctrico sometido a un voltaje reversible [26].

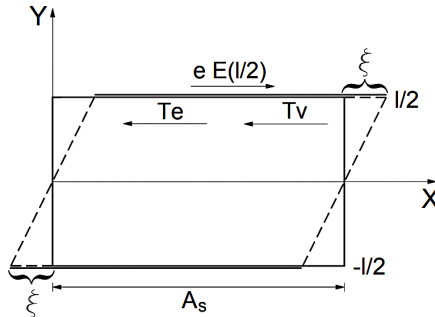
La deformación se produce cuando el desplazamiento de las partículas aumenta o disminuye en una dirección. Por tanto, la deformación  $S$  se define como el gradiente de desplazamiento de las partículas en la dirección considerada. Entonces, si el desplazamiento que las partículas experimentan en una distancia  $y$  es  $\xi(y)$ , la deformación producida a lo largo de la sección es:

$$S(y) = \frac{\xi(y)}{y}. \quad (1.20)$$

La deformación máxima se produce en  $y = l/2$  y es la misma en ambos extremos, pero de signo opuesto. Así, la deformación en  $y = l/2$  es

$$S(l/2) = \frac{\xi}{l/2} = \frac{2\xi}{l} \quad (1.21)$$

siendo  $\xi$  el desplazamiento de la partícula en  $y = l/2$  en cualquier momento.



**Figura 1.8:** Deformación de cizalla y tensiones producidas en los extremos de un plato piezoeléctrico sujeto a un campo eléctrico [26].

En la Figura 1.8 se muestran las fuerzas que actúan en los extremos del material al aplicar el campo eléctrico. Este campo crea una fuerza en la dirección  $X$  que produce una tensión piezoeléctrica dada por  $T_p = eE$ . Mientras, una tensión elástica  $T_e = cS_p$  se opone a la piezoeléctrica e intenta evitar la deformación del material. Note la relación de los subíndices  $p$  y  $e$  debido a la

polarización ( $T_p$ ) generada por el campo eléctrico y la deformación mecánica ( $T_e$ ) del material. La fricción interna que experimenta las partículas en su desplazamiento también se opone a la tensión piezoeléctrica, pues se dificulta el desplazamiento. El estrés debido a la fricción interna se considera proporcional al gradiente de la velocidad del desplazamiento de la partícula, es decir

$$T_v = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \frac{d^2\xi}{dydt} = \eta \frac{dS}{dt}, \quad (1.22)$$

siendo  $\eta$  la constante llamada *viscosidad*.

La resultante de las fuerzas será igual al producto de la masa por la aceleración de las partículas. Conforme se tomen en cuenta las tensiones ( $T$ ), es necesario tener en cuenta la densidad de masa superficial  $\rho_s$ . Por tanto, la 1ra ley de Newton aplicada a la superficie del material en  $y = l/2$  es

$$\sum T = eE(l/2) - cS(l/2) - \eta \frac{dS(l/2)}{dt} = \rho_s \frac{d^2\xi}{dt^2}. \quad (1.23)$$

Considerando la ecuación (1.21) (1.23) y que  $E(l/2) = V/l$ , donde  $V$  es la diferencia de voltaje entre los electrodos, se obtiene para el voltaje que

$$V = \frac{2\eta}{e} \frac{d\xi}{dt} + \frac{\rho_s l}{e} \frac{d^2\xi}{dt^2} + \frac{2c}{e} \xi. \quad (1.24)$$

Por otro lado, el desplazamiento eléctrico en los electrodos está dado por  $D = \varepsilon E + cS_p$ . La derivada con respecto al tiempo del desplazamiento eléctrico proporciona la densidad de corriente inducida  $J$  dada por

$$J = \frac{dD(l/2)}{dt} = \varepsilon \frac{dE(l/2)}{dt} + e \frac{dS(l/2)}{dt} = J_d + J_p \quad (1.25)$$

donde el término  $J_d$  corresponde a la densidad de corriente inducida por el efecto dieléctrico mientras que el término  $J_p$  es la corriente inducida debido al efecto piezoeléctrico. Del segundo término de la ecuación (1.21), se obtiene que

$$J_p = \frac{2e}{l} \frac{d\xi}{dt}, \quad (1.26)$$

que se puede reescribir tomando en cuenta que  $J_p = \frac{i_p}{A_s}$ , donde  $i_p$  es la corriente inducida por el efecto piezoeléctrico y  $A_s$  es la superficie de los electrodos

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{l}{2eA_s} i_p. \quad (1.27)$$

Sustituyendo la ecuación (1.27) en (1.24) se tiene que

$$V = \frac{\eta l}{A_s e^2} i_p + \frac{\rho_s l^2}{2A_s e^2} \frac{di_p}{dt} + \frac{c l}{A_s e^2} \int i_p dt. \quad (1.28)$$

Se sabe que el voltaje medido entre los extremos de un circuito en serie formado por una resistencia  $R_m$ , una inductancia  $L_m$  y una capacitancia  $C_m$  a través de la cual fluye una corriente  $i_p$  es

$$V = R_m i_p + L_m \frac{di_p}{dt} + \frac{1}{C_m} \int i_p dt. \quad (1.29)$$

Por lo tanto, de la ec. (1.28) y (1.29), se tiene que la corriente inducida por el efecto piezoeléctrico en el material es la misma que fluiría a través de un circuito eléctrico en serie formado por una resistencia, una bobina y un capacitor dadas como

$$R_m = \frac{\eta l}{Ae^2} = K_R \eta, \quad L_m = \frac{\rho_s l^2}{2Ae^2} = K_L \rho_s, \quad C_m = \frac{Ae^2}{cl} = K_C \frac{1}{c} = K_C s \quad (1.30)$$

Estas expresiones dejan en claro la relación entre los parámetros eléctricos y las propiedades mecánicas. El parámetro *eléctrico resistivo* es proporcional a la viscosidad y modela el fenómeno físico de pérdida de energía debido a efectos viscosos. El parámetro *inductivo* es proporcional a la densidad de masa superficial y modela el almacenamiento de energía por efecto inercial, por último, el parámetro *capacitivo* es proporcional al cumplimiento elástico y modela el almacenamiento de energía debido al efecto elástico. Estas relaciones fijan una clara analogía entre las propiedades eléctricas y mecánicas, que resultan muy útiles al analizar los fenómenos físicos que ocurren cuando un material piezoeléctrico es usado como sensor micro-gravimétrico.

Además de la componente  $i_p$  es necesario considerar  $i_d$ , la corriente debida al efecto dieléctrico. Al considerar la ecuación (1.25), la corriente  $i_d$  puede escribirse como

$$i_d = A_s J_d = A_s \varepsilon \frac{dE(l/2)}{dt} = \varepsilon \frac{A_s}{l} \frac{dV}{dt} \quad (1.31)$$

que corresponde a la corriente inducida a través de un capacitor  $C_o = \varepsilon A_s / l$  cuando un voltaje variable  $V$  es aplicado.

Con esto, se obtiene un circuito que modela la impedancia eléctrica de un material dieléctrico y piezoeléctrico sujeto a una diferencia de voltaje variable, (Figura 1.9). El circuito está formado por dos ramas paralelas: la llamada *rama dinámica* formada por la serie de  $R_m$ ,  $L_m$  y  $C_m$ ; que modela el fenómeno físico en movimiento; y la llamada *rama estática*, formada por el capacitor, que se asocia a la capacitancia eléctrica derivada del material dieléctrico que se encuentra entre los dos electrodos.

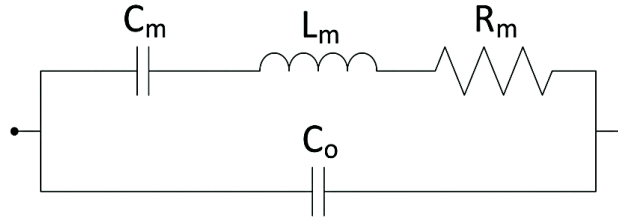


Figura 1.9: Circuito equivalente Butterworth Van-Dyke [30]

### 1.2.5. Factor de calidad Q

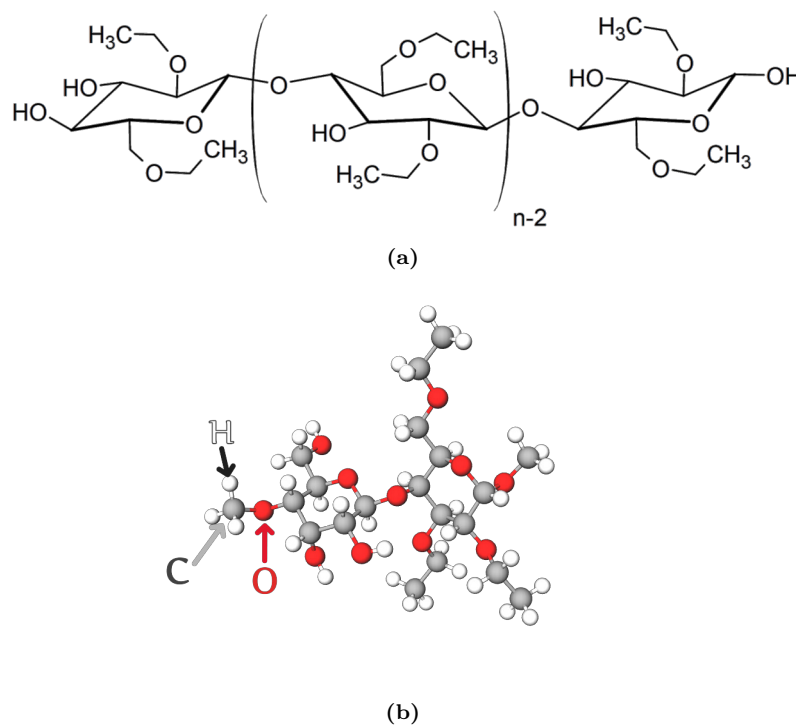
El factor de calidad es un parámetro adimensional que indica la capacidad del resonador almacenando energía [26]. Relaciona la energía máxima almacenada y la energía disipada en cada ciclo de oscilación. Una forma de calcularlo es a través de la inductancia  $L_m$  y la resistencia  $R_m$  del circuito equivalente [26]

$$Q = 2\pi \frac{f_0 L_m}{R_m} . \quad (1.32)$$

Un valor Q alto indica que el sensor tiene menor pérdida de energía, por lo que es más eficiente en mantener su vibración.

### 1.2.6. Etil Celulosa

La etil celulosa (EC) es un éter derivado de la celulosa en el que algunos de los grupos hidroxilos ( $-\text{OH}$ ) presentes en las unidades repetidas de glucosa se convierten en el grupo etilo ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); o grupo etoxi si se considera al oxígeno que antecede al etilo ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Su fórmula química es  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$  (Figura 1.10).



**Figura 1.10:** (a) Representación de la cadena de EC [31]. Los vertices representan carbonos (C), se omiten algunos hidrógenos (H) a excepción de los grupos hidroxilos; los oxígenos se representan con O; y (b) Estructura 3D de la etil celulosa. Las esferas grises corresponden al carbono (C), las rojas al oxígeno (O) y las blancas al hidrógeno (H) [32].

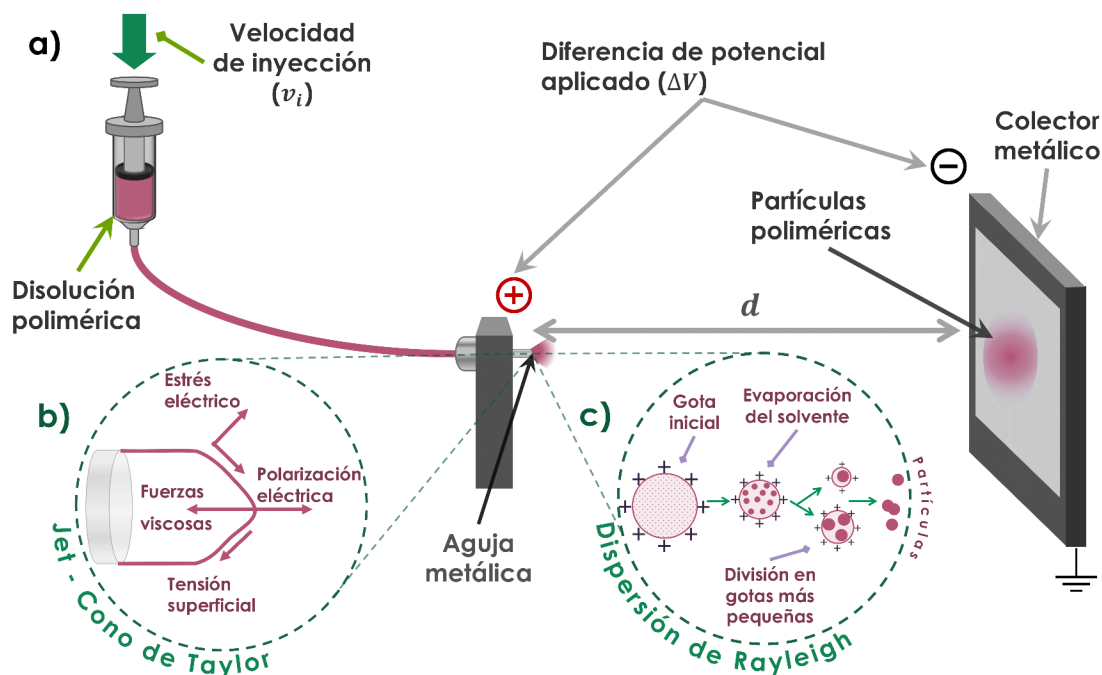
La etil celulosa es utilizada con frecuencia como aglutinante, enmarascador de sabor, agente de recubrimiento y matriz para liberación modificada de medicamentos en las áreas de farmacéutica y de alimentos, debido a sus propiedades, entre las que destaca ser insoluble en agua pero soluble en disolventes orgánicos [33]. Algunos disolventes de este polímero son benceno, tolueno, cloroformo, hidrocarburos clorados, acetona, alcoholes, acetatos de etilo y butilo; aunque no es soluble en gasolina u otros productos derivados del petróleo. Posee buena adherencia a sustratos y tiene buena plasticidad. Es un material térmicamente estable que se descompone a temperaturas de  $240\text{-}255^\circ\text{C}$ . Los materiales a base de EC se caracterizan por buena o alta resistencia al agua, impacto y a los agentes químicos [7, 8].

La etil celulosa ya se ha utilizado como elemento sensible para fabricar sensores basados en microbalanza de cristal de cuarzo, empleando *drop casting* o atomización ultrasónica [2, 34, 35]. Los sensores fabricados fueron capaces de detectar los COV de interés: etanol, acetato de etilo y heptano; por lo que la EC es un material adecuado para este tipo de aplicación.

### 1.3. Técnica de electrorociado (*electrospray*)

El electroroció, también conocido como Atomización Electrohidrodinámica (EHDA, por sus siglas en inglés), es una técnica versátil en la síntesis y fabricación de materiales nanoestructurados y microestructurados que, mediante la modificación de los parámetros de la técnica o las propiedades físico-químicas del líquido a utilizar, permite la creación de distintas morfologías y estructuras secundarias. Bajo la influencia de una diferencia de voltaje eléctrico aplicado, la técnica genera gotas muy finas monodispersas a partir de un líquido, o disolución [36].

El arreglo básico para la realización del electrorociado/electroroció, o *electrospray* en inglés, consta de: una bomba peristáltica, una jeringa, una boquilla metálica de tipo capilar, una fuente de alto de voltaje y un sustrato conectado a tierra (eléctrica) que sirva de colector. Utilizar una cámara para el arreglo reduce la evaporación de los solventes utilizados y facilita la formación de partículas más pequeñas y una superficie más suave [36]. Los parámetros *físicos* a considerar son: Distancia aguja - colector ( $d_{ac}$ ), voltaje aplicado ( $V_a$ ) y velocidad de inyección ( $v_i$ ), entre otros (Figura 1.11).



**Figura 1.11:** Esquema de (a) los componentes de la técnica de electrospray, (b) las fuerzas que generan el cono de Taylor y (c) la dispersión de Rayleigh. Adaptado de [10, 36].

El líquido que emerge del capilar, conocido como *jet*, se ve afectado por la competencia entre las fuerzas viscosas y de tensión superficial contra la tensión eléctrica, que deforman al líquido y genera distintos modos como el de goteo, micro goteo, jet único (*simple jet*), jet cono de Taylor (*Taylor cone-jet mode* o *stable cone-jet mode*) y *espray* de cono múltiple (*multiple cone spraying*), etc. [10, 36]. El modo del jet cono de Taylor, (Figura 1.11b)), es el predilecto para la síntesis de micro/nano partículas pues ofrece la generación estable de gotitas monodispersas con tamaños desde cientos de nanómetros hasta micrómetros, dependiendo de las características de la disolución [10]. Tras la generación de dichas gotas cargadas, en su viaje hacia el colector sucede el fenómeno conocido como *dispersión de Rayleigh* donde el disolvente se continua evaporando, lo que reduce el tamaño de la gota e incrementa la densidad de carga superficial hasta alcanzar el valor conocido como *límite de Rayleigh*, provocando que las fuerzas de repulsión electrostática superen a las de

tensión superficial, resultando en la fisión de la gota y la generación de gotitas secundarias más pequeñas [10] (Figura 1.11c).

Las propiedades físico-químicas de la disolución, como su tensión superficial y conductividad eléctrica, pueden afectar fuertemente a las partículas generadas. Por ello, el uso de disolventes orgánicos es muy común en el electrorociado, ya que en general su tensión superficial es baja. Un líquido no puede ser electrorociado si su tensión superficial es mayor a  $50 \text{ mNm}^{-1}$ , siendo la del agua de  $71.97 \text{ mNm}^{-1}$  mientras que la del etanol o la acetona es de  $21.97 \text{ mNm}^{-1}$  y  $23.7 \text{ mNm}^{-1}$  (a  $25^\circ\text{C}$  y  $20^\circ\text{C}$ ), respectivamente [18, 37-39]. Además, debido a la dispersión de Rayleigh, electrociar una disolución polimérica cuyo disolvente posee baja presión de vapor y, por ende, alta temperatura de ebullición, suele resultar en partículas de tamaños menores y superficies morfológicamente más suaves, en cambio, utilizar disolvente con alta presión de vapor —y baja temperatura de ebullición— puede resultar en partículas porosas o incluso huecas, así como en superficies texturizadas [36].

En general las partículas generadas por electrorociado son recolectadas sobre sustratos de papel de aluminio que se conectan al colector y éste, a tierra. Aunque el método de recolección puede cambiar dependiendo de la aplicación deseada para las partículas generadas. Se ha visto que la tasa de flujo del líquido, el voltaje aplicado, la duración del proceso, materiales poliméricas y la conductividad de la disolución son factores que afectan la eficiencia de recolección de las partículas [36].

Actualmente, ya se han realizado sensores de gas basados en óxidos metálicos (MOS) con la técnica de electrorociado [40-42]. En el trabajo de Zheng *et al.* (2016)[40] se fabricó un sensor resistivo de gas sensible a alcohol, basado en óxido de zinc (ZnO) al depositar el precursor con electrorociado de campo cercano sobre el electrodo de tipo peine para luego calentar el sensor hasta los  $500^\circ\text{C}$  y así obtener ZnO. El sensor construido es capaz de medir desde 50 hasta 150 ppm de alcohol con claridad, “alta sensibilidad debido a los diámetros pequeños y la alta exactitud del área depositada de las partículas electrorociadas”. En el trabajo de Li *et al.* (2018)[41] también se construyó un sensor resistivo de gas sensible a alcohol basado en ZnO utilizando electrorociado. Además, analizaron la estabilidad del *jet* a distintos voltajes, velocidades de inyección y distancias aguja-colector. En el estudio de Xiang *et al.* (2021)[42] se construyó un sensor de gas muy estable con MOS basado en nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Muestra una amplia respuesta a acetona, en el rango de 1-1000 ppm y de  $160\text{-}240^\circ\text{C}$ . Su mejor respuesta fue a los  $200^\circ\text{C}$ , logrando detectar hasta 0.1 ppm. Es decir, el sensor mostró una mayor sensibilidad y un límite de detección más bajo para acetona, que aquellos sensores preparados por otros métodos de fabricación de película sensora.

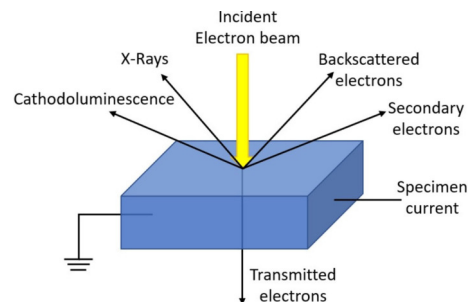
Pese a que los sensores mencionados son de otro tipo, el proceso de electrorociado demuestra mejoras y repetibilidad al momento de construir los dispositivos.

## 1.4. Técnicas de caracterización

### 1.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una herramienta utilizada en distintas áreas de investigación, como en materiales o nanotecnología, así como en control de calidad. Esta técnica permite generar imágenes en escalas de materiales micro y nanométricos al utilizar una fuente de electrones para observar la superficie y morfología de la muestra [44].

El SEM utiliza electrones para generar la imagen de una muestra, que viajan a través del tubo para ser enfocados por lentes electromagnéticas en la muestra. A los electrones provenientes del haz incidente también se los conocen como *electrones primarios* y al interactuar con la muestra se generan distintos efectos adicionales



**Figura 1.12:** Esquema de las señales generadas en el análisis SEM [43].

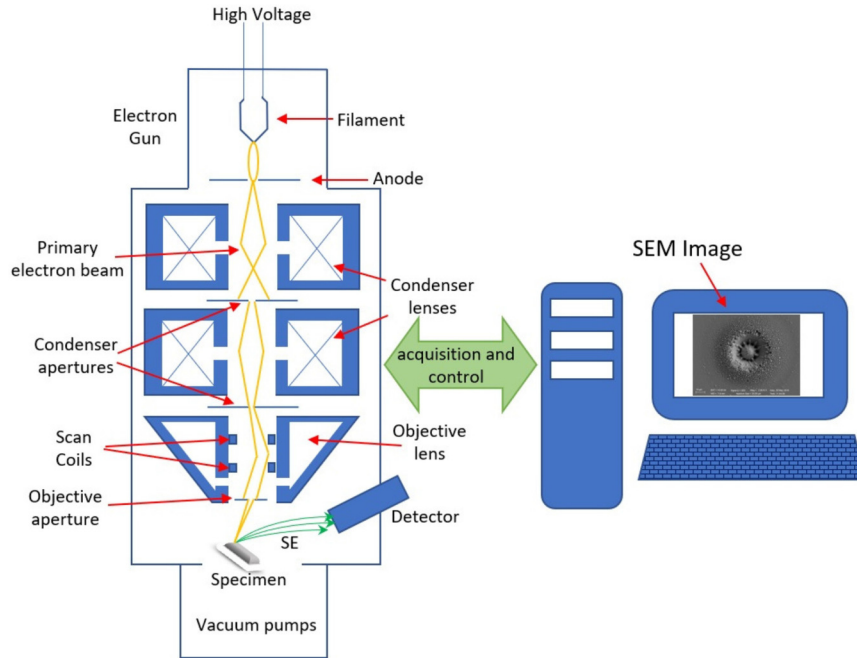


Figura 1.13: Esquema de la microscopía de barrido electrónico [43].

como los electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) o rayos X característicos, entre otros (Figura 1.12). La detección de SE y BSE son utilizados para la formación de la imagen mientras que los rayos X son analizados mediante EDS o espectroscopía de dispersión de longitud de onda (WDS) para un análisis de elementos y mapeo composicional de la muestra. Las muestras analizadas en SEM deben ser conductoras, o en su defecto, ser recubiertas con un material conductor adecuado, como oro, plata o carbono, para su correcto análisis. El SEM se compone de distintas partes que hacen posible su funcionamiento, entre ellas: el cañón de electrones, lentes electromagnéticas, limitadores de aperturas, bobinas de escaneo, el portamuestras, detector y sistema de vacío; etc. (Figura 1.13) [43].

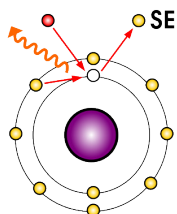
Los electrones retrodispersados (BSE) son electrones primarios que interactúan de manera elástica con el núcleo de los átomos de la muestra, es decir, son reflejados con el mismo ángulo de incidencia y alta energía, alcanzando los cientos de electronvoltios (eV). Sólo una pequeña cantidad de los electrones primarios son BSE y aportan información para el contraste topográfico así como sobre el número atómico de la muestra. Por otro lado, los electrones secundarios (SE) son electrones que emergen de la superficie con baja energía (por debajo de 50 eV). Pueden ser electrones primarios dispersados muchas veces, o bien, electrones provenientes de la superficie a los que el haz de electrones incidentes les concedió suficiente energía para escapar de la superficie. Ambos, BSE y SE, son utilizados para la formación de la imagen SEM [43, 44].

### Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

La espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) es una técnica analítica utilizada para determinar los elementos presentes de una muestra. Se basa en la detección y análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra. Usualmente, se emplea combinadamente el SEM y EDS. Los rayos X característicos se generan cuando un electrón primario impacta un átomo de la muestra, expulsando un electrón de una capa interna y creando una vacante. Para restablecer el equilibrio energético, un electrón de una capa externa desciende a la vacante, liberando la diferencia de energía en forma de un fotón de rayos X característico (Figura 1.14). Al medir la energía o la

longitud de onda de estos rayos X, única para cada elemento, es posible identificar los elementos presentes en la muestra con alta precisión [43].

Characteristic X-rays (EDS)



**Figura 1.14:** Rayos X característicos. El círculo rojo representa a un electrón primario [45]

Los componentes principales de un EDS son el detector de rayos X, un procesador de impulsos y una computadora. El detector de rayos X suele estar basado en semiconductores que al captar los rayos X genera un pequeño impulso de voltaje, el cual es relativo a la energía del rayo, caracterizando así al elemento. La computadora mide todos los impulsos por un periodo de tiempo y luego los traza en un histograma. El nivel de energía caracteriza al elemento y el recuento de rayos X con ese nivel de energía caracteriza la cantidad del elemento presente [44, 46].

Algunos EDS pueden estar precalibrados para detectar automáticamente los elementos. Aun así, se debe tener cuidado al interpretar los resultados pues algunos electrones pueden tener la misma energía aunque pertenezcan a elementos distintos, dependiendo de la capa electrónica de donde provengan [46].

### Microscopía de barrido electrónico de emisión de campo (FESEM)

El microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) es un tipo de SEM con un cañón de electrones distinto al convencional que confiere a la técnica otras propiedades como mejorar la resolución espacial, operar con altos y bajos potenciales y, por tanto, generar menos carga en la muestra, lo que permite analizar muestras aislantes sin aplicar algún recubrimiento conductor [46].

Se utiliza un cátodo de emisión de campo (en vez de uno termoiónico), que hace más estable la generación de electrones y proporciona un tamaño de punto más pequeño. En buenas condiciones, se puede alcanzar una resolución típica de 1 nm [44]. Al ser capaz de utilizar bajos potenciales (0.02-5 kV), se reduce la carga sobre muestras no conductoras y permite observarlas recubrimiento previo [47].

#### 1.4.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica muy útil que permite conocer la estructura de múltiples material, exceptuando metales. La Transformada de Fourier (FT) es un método matemático que describe el análisis de cualquier señal variable en sus componentes de frecuencia constituyentes, mientras que la espectroscopia infrarroja (IR) estudia las interacciones de la radiación infrarroja con la materia [48]. La espectroscopia FTIR se basa en el principio de que los enlaces químicos pueden absorber la radiación infrarroja (IR). Ésta se suele definir como la radiación electromagnética con número de onda ( $k$ ) entre 14 300 y 20  $\text{cm}^{-1}$  (que corresponde a longitudes de onda ( $\lambda$ ) de 0.7 y 500  $\mu\text{m}$ ). Se divide en tres regiones: el infrarrojo cercano (near IR), mediano (mid IR) y lejano (far IR) [49]. El infrarrojo mediano es de gran interés para compuestos orgánicos y corresponde a la región de 4000  $\text{cm}^{-1}$  y 400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda$  entre 2.5 a 25  $\mu\text{m}$ ); mientras que el IR lejano es más útil al analizar moléculas que contengan átomos pesados como los inorgánicos y corresponde al rango de 400  $\text{cm}^{-1}$  hasta 10  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda$  entre 25 a 1000  $\mu\text{m}$ ) [48].

En esta técnica de caracterización, la muestra se expone a radiación infrarroja, la cual es absorbida por la muestra en valores específicos, produciendo así un espectro (Figura 1.15). Los picos observados corresponden a distintas energías de vibración de enlaces químicos (enlace simple, doble y/o triple). Cada energía tiene una frecuencia única, relacionada al tipo de enlace (por ejemplo, C-C, C-H o C=O, entre otros) así como al tipo de vibración (por ejemplo, estiramiento simétrico o asimétrico, entre otros, (Figura 1.16), pero también pueden ser afectados por el ambiente en el que se encuentran [48, 49].

A lo largo de los años se han generado bibliotecas de infrarrojos con miles de espectros IR que permiten identificar compuestos desconocidos a través de su espectro IR. La obtención del espectro IR de un material permite identificar diferentes especies químicas y su entorno pues el espectro resulta en una *huella digital* única para la mayoría de los compuestos químicos o grupos funcionales. Existen cuatro tipos de muestreo en FTIR. El modo de transmisión para analizar muestras líquidas, gaseosas, en polvo y películas. El modo de reflectancia que puede analizar muestras líquidas, películas delgadas y materiales brillantes en bulto. El modo de reflexión difusa que se usa principalmente para polvos. El modo de reflectancia total atenuada que puede ser utilizada para cualquier muestra exceptuando las gaseosas [48].

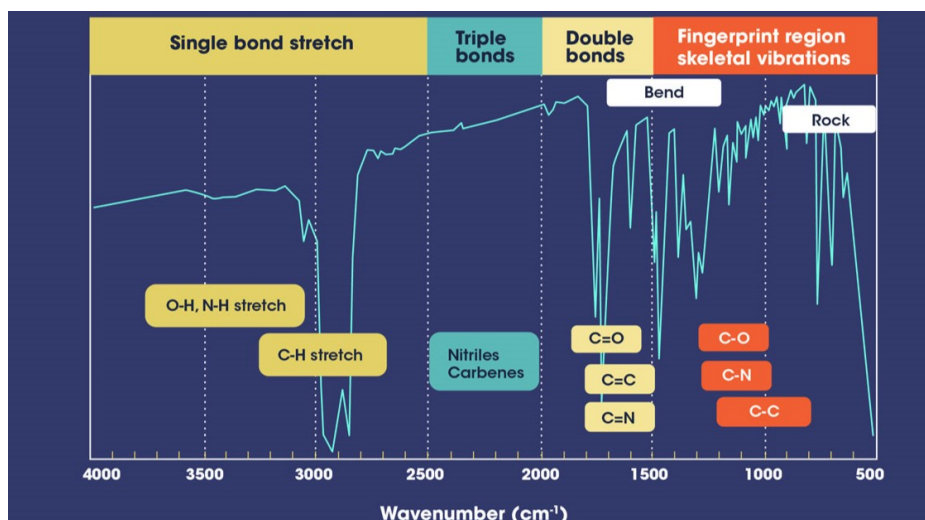


Figura 1.15: Bandas infrarrojas producidas por grupos funcionales (entre 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) y la región específica o *huella digital* de los compuestos analizados mediante FTIR, (entre 1500-500  $\text{cm}^{-1}$ ) [50].

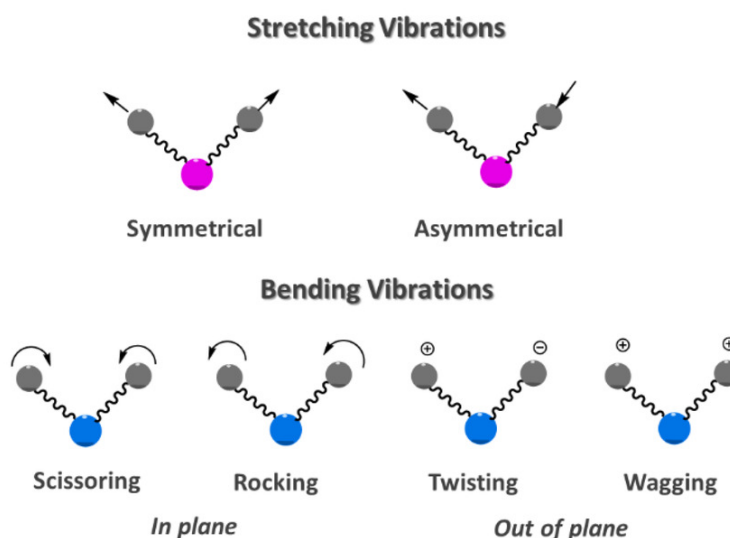
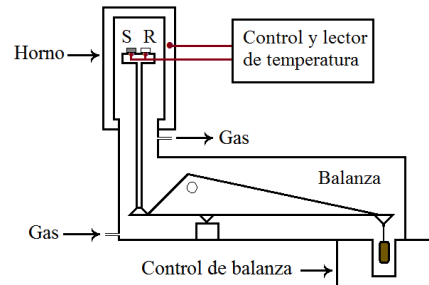


Figura 1.16: Tipos de vibraciones moleculares. El símbolo “+” indica movimiento hacia fuera de la página mientras que el “-” indica movimiento hacia dentro de la página [51].

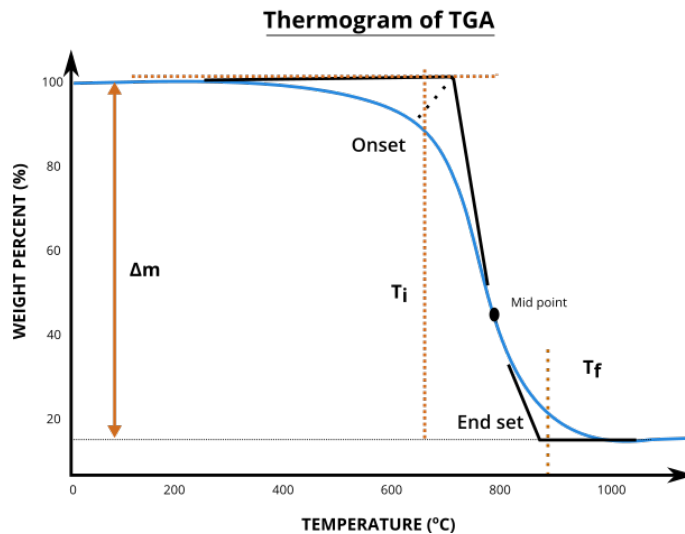
### 1.4.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de análisis térmico, cuyo funcionamiento se basa en la relación de la masa con la estructura y composición de la materia. Consiste en calentar la muestra a temperatura constante mientras se mide el cambio de masa [53]. Es empleada para obtener información sobre la estabilidad química de sustancias, tanto puras como mezclas; la influencia del entorno y volatilización de componentes pertenecientes a una muestra. El TGA permite evaluar procesos de descomposición, oxidación, reducción, e incluso sobre absorción y desorción de gases sobre sólidos porosos. La técnica también ofrece información sobre las condiciones térmicas correspondientes a formas estables de la muestra [52].

En este análisis se registra la masa del analito bajo una atmósfera controlada en función de la temperatura o el tiempo. Las atmósferas pueden ser inertes, oxidantes o reductoras. La temperatura puede ir desde 25 hasta 1500 °C, aumentando de manera lineal con gradientes de 0 a 200 K/min. Un instrumento de TGA “consta de una balanza analítica muy sensible, un horno, un programador de rampas de temperatura, un sistema de control de atmósfera y un microprocesador” [52] (Figura 1.17).



**Figura 1.17:** Esquema de los componentes de un instrumento TGA, donde “S” (*sample*) es la muestra, y “R” (*reference*) el material de referencia [52].



**Figura 1.18:** Termograma TGA que ejemplifica la descomposición de una muestra en un solo paso [53].

Los termogramas obtenidos (Figura 1.18), y representan la variación de masa en función de la temperatura del sistema [52]. Los cambios de masa se deben a procesos físicos o químicos como consecuencia del calentamiento de la muestra. Por su parte, los procesos que producen una pérdida de masa suelen ser evaporación, descomposición de los compuestos, reducción (pérdida de oxígeno) o desorción (eliminación de adsorbatos). Los procesos que causan un aumento de masa son oxidación, absorción, adsorción o formación de nitruros [53].

1.4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

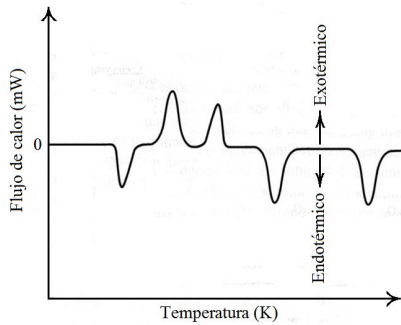


Figura 1.19: Termograma típico de un DSC [52].

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es otra técnica del análisis térmico, que mide el flujo de calor perteneciente a una muestra mientras se somete a cambios de temperatura controlados [54]. Proporciona información sobre distintas propiedades físico-químicas como la capacidad calorífica aparente, estabilidad térmica, cinética de cristalización y transiciones relacionadas a la temperatura tales como transición vítrea, paramagnética, cristalización, polimorfismo, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, etc. Un ejemplo de termograma generado por DSC se muestra en la Figura 1.19. Existen dos tipos de técnicas: el método de calorimetría diferencial de barrido de *potencia compensada* (Figura 1.20 a)) y el de *flujo de calor* (Figura 1.20 b)). En ambos casos, la muestra se coloca en crisoles o platillos que se exponen directamente a la fuente de calor, sus soportes están en contacto con termómetros y la temperatura está siendo controlada [52].

Un instrumento DSC consta de un portamuestras, soporte de referencia, elemento calefactor y sensor de temperatura (Figura 1.20). El portamuestras contiene la muestra de interés mientras que el soporte de referencia contiene un material con capacidad calorífica conocida [54]. En la calorimetría diferencial de barrido de *potencia compensada*, la muestra y la referencia se exponen a fuentes de calor separadas cuyas temperaturas se mantienen iguales mientras la temperatura del sistema cambia linealmente; así, este método mide la potencia eléctrica necesaria para mantener ambas muestras a una misma temperatura. En la calorimetría diferencial de barrido de *flujo de calor*, el calor fluye hacia la muestra y referencia a través de un disco termoeléctrico; entonces, se mide la diferencia de calor transferido entre la muestra y la referencia que se presenta como picos endo o exotérmicos en el resultado [52, 55, 56].

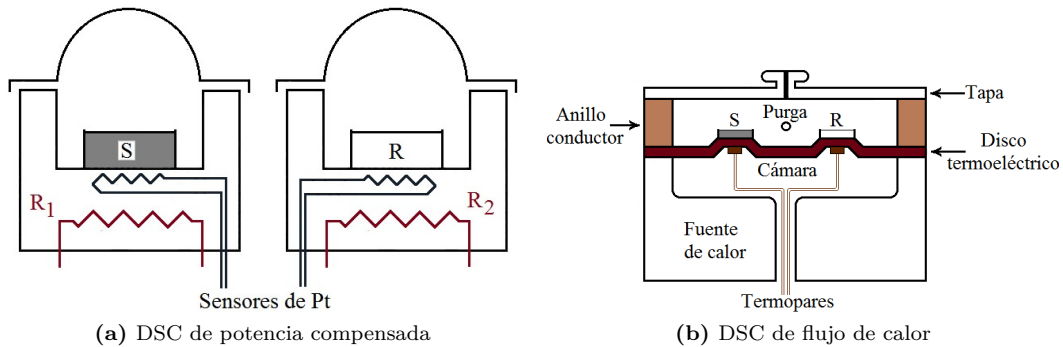


Figura 1.20: Esquemas de los dos tipos de calorimetría diferencial de barrido, donde “S” (*sample*) es la muestra, y “R” (*reference*) el material de referencia [52].



## Capítulo 2

# Metodología y desarrollo experimental

*En este capítulo se describe el proceso de fabricación de micropartículas de etil celulosa a distintas concentraciones masa-volumen en etanol (EC-EtOH %m/v) mediante la técnica de electrorociado y su depósito sobre los electrodos de una microbalanza de cristal de cuarzo. Además, se describe la fabricación de los sensores de película de etil celulosa utilizando el método de drop casting. Finalmente, se explica el procedimiento de medición de la respuesta de los sensores de gas basados en QCM de 30 MHz hacia los compuestos orgánicos volátiles de interés en el sistema estático.*

### 2.1. Fabricación de micropartículas de etil celulosa

Se utilizó la etil celulosa (SIGMA-ALDRICH con CAS 900-57-3) de viscosidad de 4 cP en tolueno/etanol 80:20 y contenido de grupos etoxi de 48.0-49.5%. Se realizó la fabricación de las micro partículas utilizando la técnica de **electrorociado** (BIOINICIA FLUIDNATEK LE-50) controlando la distancia entre el colector y la aguja, voltaje aplicado y velocidad de inyección.



**Figura 2.1:** Formación del cono de Taylor durante el electroroció vista con la cámara del equipo BIOINICIA FLUIDNATEK LE-50.

Se realizaron varias disoluciones de 5 mL de etil celulosa (EC) en etanol (EtOH) con distintas concentraciones masa-volumen (0.3 %m/v a 30 %m/v) (Tabla 2.1) bajo agitación fuerte (500 rpm) por 1 hr (0.3 % m/v) hasta 14 hrs (30 % m/v) dependiendo de la concentración de cada disolución. De ser necesario aumentar las rpm con el fin de disolver los grumos de EC que se formen.

La viscosidad (Brookfield LVDV-I PRIME) de las disoluciones fue determinada una vez homogénea toda la disolución (Tabla 2.1) Para dos disoluciones no fue posible medir su viscosidad debido a la resolución del viscosímetro.

Las disoluciones se emplearon para encontrar los parámetros que permiten la formación de un spray fino y estable (Figura 2.1). Se fijó la distancia entre la aguja y el colector en  $d_{ac} = 10$  cm, mientras que se realizó una variación en la velocidad de inyección (0.5-10 mL/h) y el voltaje aplicado (10-20 kV) hasta determinar que  $v_i = 5$  mL/h y  $V_a = 13$  kV respectivamente, permiten un electroroció estable para la mayoría de las concentraciones.

## METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.2 CONSTRUCCIÓN DE LOS SENSORES BASADOS EN QCM

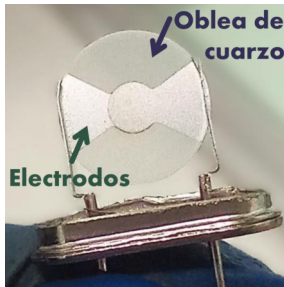
**Tabla 2.1:** Concentración de las disoluciones utilizadas en la fabricación de las partículas de etil celulosa (EC).

Disolvente	Polímero	Concentración EC-EtOH [%m/v]	Viscosidad (cP)
Etanol absoluto (EtOH)	Etil celulosa (EC)	0.3	–
		1	–
		5	10.4
		7.5	–
		10	55
		17.5	259
		20	424
		22.5	744
		25	1356
		27.5	1881
		30	2971

Las mejores muestras fueron depositadas en sustratos de aluminio y caracterizadas por microscopía óptica (OXION INVERSO OX.2653-PLM), espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para analizar a las partículas de EC mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) fue necesario depositar las micropartículas sobre los electrodos metálicos de una QCM. Se tomaron micrografías ópticas y electrónicas (SEM) junto a los espectros de las demás técnicas para realizar su posterior análisis.

## 2.2. Construcción de los sensores basados en QCM

Se emplearon sensores QCM de 30 MHz (AG ELECTRÓNICA) con electrodo de plata, a los que se determina su impedancia y frecuencia fundamental de resonancia empleando un software en MATLAB por el Laboratorio de Sensores (FCFM-BUAP) (Figura 2.2). La QCM es tratada con UV Ozono (UVO) durante 1 minuto por cada electrodo, para eliminar cualquier material orgánico, previo al depósito del elemento sensible. Posteriormente, se realiza nuevamente un barrido de mayor resolución en las mismas frecuencias (de 29.85 a 30.15 MHz) para encontrar la nueva impedancia, valor que se utiliza para determinar el espesor del material depositado sobre las QCM.



**Figura 2.2:** QCM-30MHz sin capuchón previa al depósito de  $\mu\text{P}$  por electrorociado.

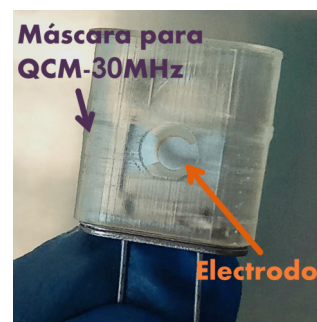
### 2.2.1. Construcción de sensores QCM-30MHz con micropartículas de etil celulosa mediante electroroció

Para construir los sensores, se consideraron dos situaciones: exponer la QCM (cristal y electrodo) o utilizar una máscara que deje expuesto sólo el electrodo durante el proceso de electrorociado. Para ello, se realizó un diseño 3D de la máscara en CAD y se imprimió utilizando resina (impresora 3D ANYCUBIC PHOTON S), para realizar las pruebas. La máscara se muestra en la Figura 2.3.

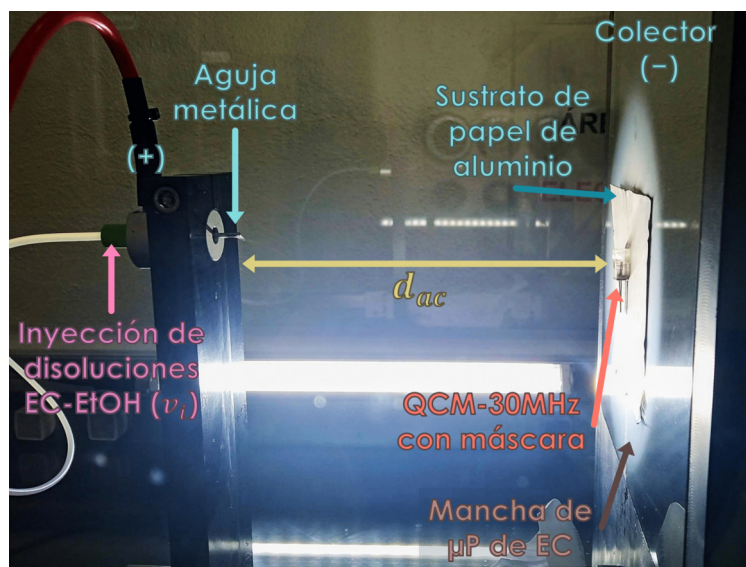
Se emplearon tres disoluciones para depositar las  $\mu\text{P}$  sobre las QCM: (0.3, 1 y 5) % m/v. El procedimiento para el electrorociado sigue los mismos pasos descritos en la Sección 2.1 sustituyendo los sustratos de aluminio por las QCM (Figura 2.4).

La Tabla 2.2 resume los parámetros empleados durante el electrorociado de partículas de EC sobre QCM-30MHz. La Figura 2.5 muestra las posiciones de colocación de los QCM dependiendo de la concentración EC-EtOH empleada. Los seis sensores construidos para una concentración de 5% m/v, fueron expuestos 15 segundos (s) por electrodo tres veces, 45s en total, con el fin de determinar la masa depositada en cada ocasión con un barrido de frecuencia y la ecuación de **Sauerbrey**. La mitad de los sensores, QCM\_1ES, QCM\_2ES, QCM\_3ES, fueron expuestos utilizando la máscara, mientras que la otra mitad, QCM\_4ES, QCM\_5ES, QCM\_6ES, fueron expuestos sin utilizar máscara, estas variaciones se listan en la Tabla 2.3.

Para las disoluciones de concentración 1% y 0.3% m/v se construyeron cuatro sensores por disolución. En todos los casos se utilizó la máscara y fueron colocados en el centro de la *mancha* de EC producida por el electroroció (Figura 2.5 b)). Un sensor de cada concentración fue saturado por 5 y 10 min respectivamente con el fin de caracterizar la morfología de las micropartículas de etil celulosa ( $\mu\text{P}$ -EC) depositadas. Los sensores de 1% m/v fueron expuestos 30 s por electrodo mientras que los de 0.3% se expusieron 1 minuto por electrodo (Tabla 2.4).



**Figura 2.3:** Máscara para QCM-30MHz utilizada en el electrorociado de EC.



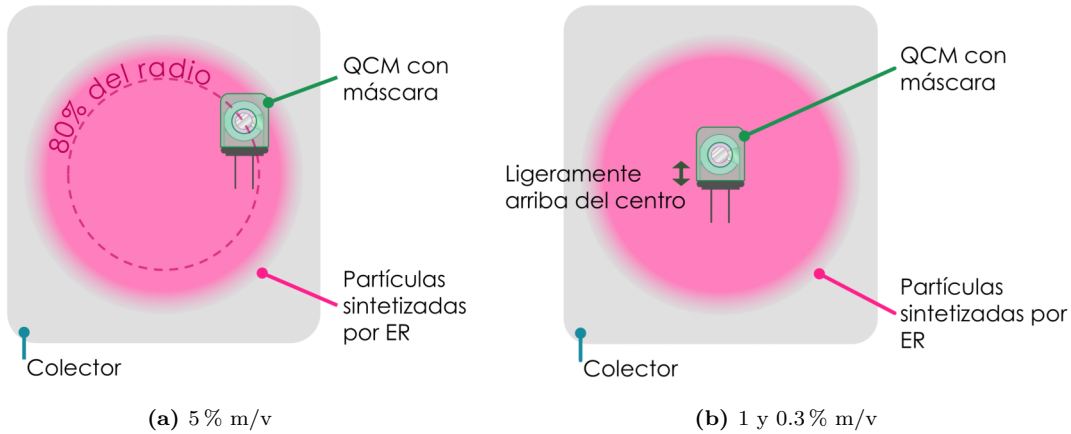
**Figura 2.4:** Proceso de fabricación y depósito de las micropartículas de EC, con electrorociado, sobre una QCM de 30 MHz.

## METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.2 CONSTRUCCIÓN DE LOS SENSORES BASADOS EN QCM

**Tabla 2.2:** Parámetros experimentales utilizados en la fabricación de las partículas de EC para la construcción de los sensores QCM de cada concentración de EC-EtOH (%m/v).

Concentración EC-EtOH [%m/v]	Parámetros		
	$V_a$ [kV]	$v_i$ [mL/h]	$d_{ac}$ [cm]
5	13	1	
1	15	1.2	10
0.3	13	1.2	



**Figura 2.5:** Posición de los QCM en el colector durante el depósito de las  $\mu$ P-EC generadas con la(s) disolución(es) de a) 5 % m/v y b) 1 % m/v y 0.3 % m/v.

**Tabla 2.3:** Relación entre el amortiguamiento y el tiempo de exposición de los sensores construidos con la disolución de EC-EtOH al 5 % m/v.

Sensor	Concentración EC-EtOH [%m/v]	Tiempo de exposición [s]	Máscara	Centrado en el colector	Amortiguado
QCM_1ES	5	15, 15, 15	✓	×	✓
QCM_2ES			✓	×	✓
QCM_3ES			✓	×	✓
QCM_4ES			×	×	✓
QCM_5ES			×	×	✓
QCM_6ES			×	×	✓
QCM_42ES		600	✓	✓	✓

## METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.2 CONSTRUCCIÓN DE LOS SENSORES BASADOS EN QCM

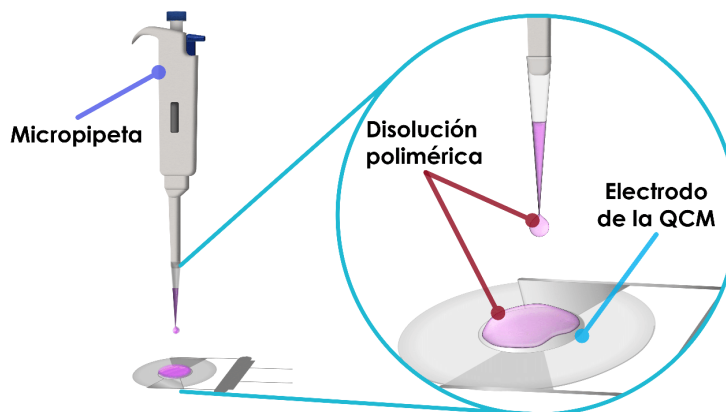
**Tabla 2.4:** Relación entre la amortiguación y el tiempo de exposición de los sensores contruidos con las disoluciones de EC-EtOH al 1 y 0.3 %m/v.

Sensor	Concentración EC-EtOH [%m/v]	Tiempo de exposición [s]	Máscara	Centrado en el colector	Amortiguado	
QCM_7ES	0.3	600	✓	✓	✓	
QCM_9ES			✓	✓	×	
QCM_10ES			60	✓	✓	×
QCM_11ES				✓	✓	×
QCM_13ES				✓	✓	×
QCM_17ES	1	300	✓	✓	✓	
QCM_18ES			✓	✓	×	
QCM_19ES			30	✓	✓	×
QCM_20ES				✓	✓	×

#### 2.2.2. Fabricación de sensores QCM-30 MHz de películas de etil celulosa mediante *drop casting*

Para la fabricación de los sensores QCM con película de etil celulosa (QCM/PEC), se realizó una disolución de etil celulosa en cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) al 0.1 % m/v , que se depositó (1  $\mu\text{l}$ ) sobre cada electrodo del QCM de 30 MHz empleando una micropipeta y permitiendo que el solvente ( $\text{CHCl}_3$ ) se evapore durante 10 minutos en cada depósito (Figura 2.6).

Se fabricaron y eligieron tres sensores: QCM\_1C, QCM\_6C, QCM\_11C con espesores de 296, 175 y 580 nm, respectivamente (Tabla 3.3).

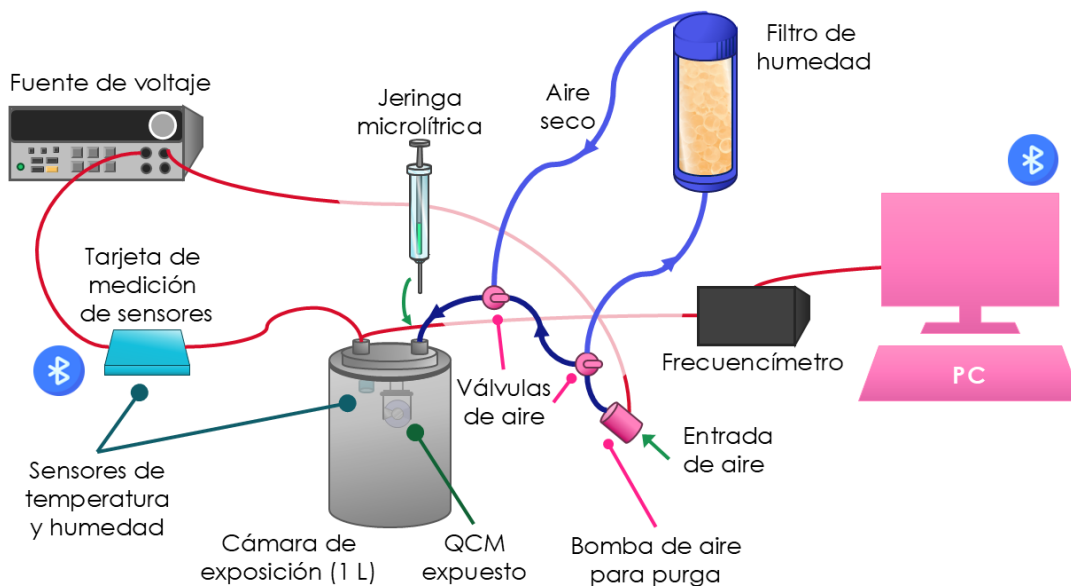


**Figura 2.6:** Esquema que representa el método *drop casting* para la fabricación de sensores poliméricos basados en QCM.

### 2.3. Exposición a los compuestos orgánicos volátiles

La medición de la respuesta de los sensores construidos se realizó en un sistema estático, compuesto por una fuente de voltaje, frecuencímetro, cámara de exposición con volumen de 1L, sensores de humedad y temperatura, una bomba de aire y un filtro de humedad. La cámara dispone de una conexión para la QCM, acoplada al circuito oscilador (encargado de excitar a la QCM para que oscile a la frecuencia de oscilación del cristal) así como sensores internos de temperatura y humedad para un monitoreo preciso de la respuesta del sensor (Figuras 2.7 y 2.8). El proceso general incluye:

1. Colocar el sensor QCM en el circuito oscilador dentro de la cámara de exposición y se cierra.
2. Hacer fluir aire ambiental a través del filtro de humedad en la cámara para obtener una humedad relativa ( $H_R$ ) de  $\sim 18\%$ .
3. Preparar el volumen del compuesto orgánico volátil (COV) a medir utilizando una jeringa microlítrica, ajustando  $5\ \mu\text{L}$ ,  $10\ \mu\text{L}$  o  $15\ \mu\text{L}$  según sea necesario. De esta forma, se logra medir tres diferentes concentraciones en ppm.
4. Cuando  $H_R$  alcanza el valor de  $20\%$ , *inyectar* el COV a través de una de las válvulas de la cámara (Figura 2.7).
5. Una vez terminada la respuesta del sensor y permitir que se estabilice por un periodo de 4 minutos, inyectar aire exterior (sin pasar por el filtro) por 2 minutos para limpiar la superficie de los electrodos.
6. Inyectar aire a través del filtro de humedad durante 2 minutos para recuperar la línea base del sensor así como la  $H_R$  a  $\sim 18\%$  antes de repetir el proceso.



**Figura 2.7:** Esquema de los componentes que conforman el sistema estático utilizado en la medición de la respuesta de los sensores de gas basados en QCM expuestos a los COV.

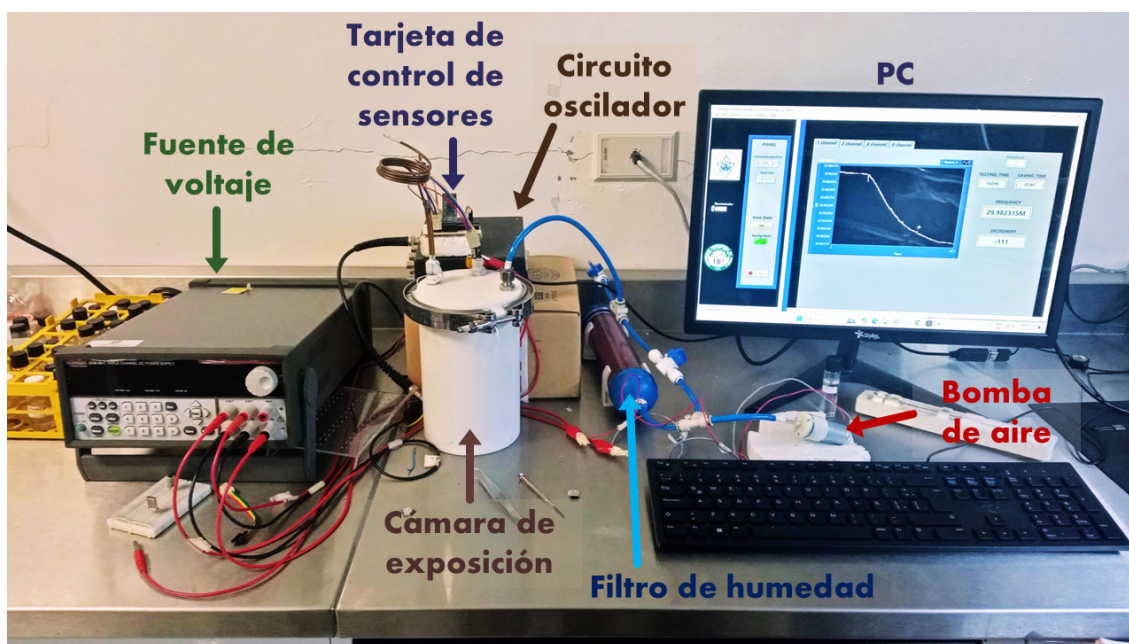


Figura 2.8: Fotografía del arreglo experimental correspondiente al sistema estático de la Figura 2.7.



## Capítulo 3

# Resultados y discusión

*En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización morfológica, composicional y térmica de las micropartículas de etil celulosa fabricadas mediante electrorociado, utilizando microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Asimismo, se describe la respuesta de los sensores de gas basados en microbalanzas de cristal de cuarzo de 30 MHz que emplean micropartículas y películas de etil celulosa como elementos sensibles cuando son expuestos a distintas concentraciones de tres compuestos orgánicos volátiles: etanol, acetato de etilo y heptano.*

### 3.1. Micropartículas de etil celulosa

#### 3.1.1. Microscopía óptica

Las micrografías ópticas con aumento de  $20\times$  de las disoluciones de 1%, 22.5% y 30% m/v se presentan en la Figura 3.1, mientras que el resto de muestras se pueden observar en el Apéndice A. Se observa que la viscosidad de la disolución influye tanto en la fabricación de partículas o fibras como en su diámetro. La Figura 3.2 y la Tabla 3.1, muestra la relación entre la viscosidad y concentración empleada en su fabricación para concentraciones menores a 22.5% m/v (Fig. 3.1a), donde se presentaron micropartículas de etil celulosa ( $\mu\text{P-EC}$ ), para concentraciones mayores a 22.5% m/v (Fig. 3.1 c) se observan microfibras cortas ( $\mu\text{F-EC}$ ) y desordenadas de etil celulosa. En cambio, la disolución de 22.5% m/v (Fig. 3.1b) contiene tanto micropartículas como microfibras, lo cual la convierte en una etapa de transición. Las partículas y fibras obtenidas con las disoluciones 1%, 22.5% y 30% m/v presentaron tamaños promedio de  $1.79 \pm 0.4 \mu\text{m(P)}$ ,  $5.39 \pm 1.81 \mu\text{m(P)}$  y  $1.91 \pm 0.59 \mu\text{m(F)}$ ; y  $3.06 \pm 1.27 \mu\text{m(F)}$  respectivamente. Estos valores se reportan en los histogramas de la Figura 3.1d-f y 3.3 y en la Tabla 3.1.

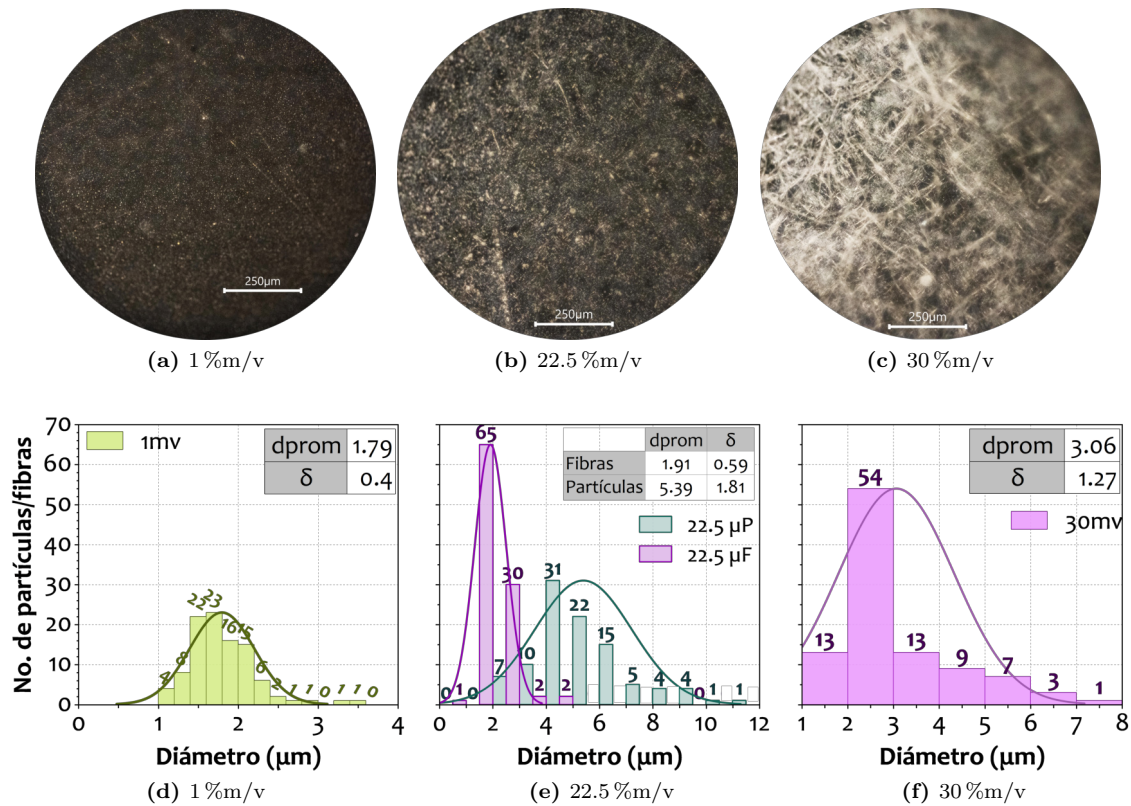
El comportamiento entre viscosidad y partículas/fibras se muestra en la Figura 3.2, donde se puede identificar una *zona de electrorociado* correspondiente a las disoluciones cuya concentración varía de 0.3 a 20% m/v. Los tamaños promedio obtenidos por cada disolución en función de su concentración (Figuras 3.3 a, b) mostraron una relación proporcional cuasi lineal entre el diámetro de las partículas o fibras y la concentración. Por ello, se seleccionaron las concentraciones 0.3%, 1% y 5% m/v para la construcción de los sensores QCM -30 Mhz mediante electrorociado.

Los diámetros de 100 partículas o fibras de cada muestra fueron determinados mediante el software *Image Focus Alpha*. La distribución de tamaños de las micrografías de 1%, 22.5% y 30% m/v se presentan en la Figura 3.1d-f respectivamente. El resto de histogramas se presentan en el Apéndice A. Este análisis tiene baja precisión (27.07%) al medir el diámetro de partículas en disoluciones de baja concentración, debido a limitaciones en la resolución del microscopio óptico

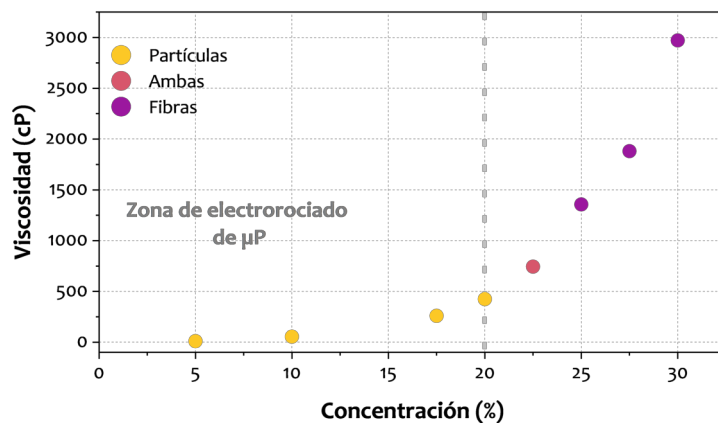
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 MICROPARTÍCULAS DE ETIL CELULOSA

respecto al tamaño de las muestras. Para determinar la escala en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) de las micrografías ópticas se observó la *pata* de una QCM bajo el microscopio óptico con aumento de  $20\times$  para determinar la relación entre el diámetro del alambre y la cantidad de píxeles.



**Figura 3.1:** Micrografía óptica ( $20\times$ ) de tres disoluciones que muestran: (a) 1% m/v, micropartículas, (b) 22.5% m/v, micropartículas con microfibras y (c) 30% m/v microfibras. Histogramas del diámetro de 100 partículas y fibras: de la disolución (d) 1% m/v, (e) 22.5% m/v y (f), 30% m/v), donde “d<sub>prom</sub>” es el diámetro promedio y “ $\delta$ ” es el error estándar.



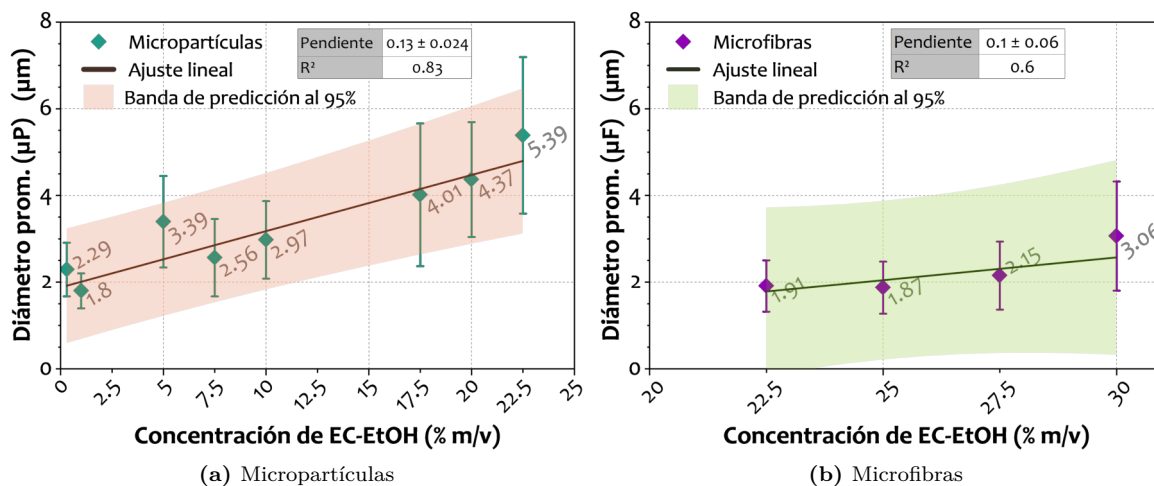
**Figura 3.2:** Relación entre viscosidad y micropartículas o microfibras fabricadas por electrocoagulación. No se incluyen las disoluciones de concentración 0.3%, 1% y 7.5% m/v quedó fuera de rango.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 MICROPARTÍCULAS DE ETIL CELULOSA

**Tabla 3.1:** Disoluciones de EC en EtOH que generan micropartículas y/o microfibras a través de electro-rociado.

Concentración EC-EtOH [% m/v]	Viscosidad [cP]	$\mu\text{P}$	$\mu\text{F}$	Diámetro promedio [ $\mu\text{m}$ ]
0.3	–	×		$2.29 \pm 0.6$
1	–	×		$1.8 \pm 0.4$
5	10.4	×		$3.39 \pm 1.06$
7.5	–	×		$2.56 \pm 0.89$
10	55	×		$2.29 \pm 0.6$
17.5	259	×		$1.8 \pm 0.4$
20	424	×		$4.37 \pm 1.33$
22.5	744	×	×	$5.39 \pm 1.81$ ( $\mu\text{P}$ ) $1.91 \pm 0.59$ ( $\mu\text{F}$ )
25	1356		×	$1.87 \pm 0.6$
27.5	1881		×	$2.15 \pm 0.6$
30	2971		×	$3.06 \pm 1.27$



**Figura 3.3:** Diámetro promedio de las (a) micropartículas de EC y (b) microfibras de EC obtenidas por electro-rociado con base en las microfografías ópticas. Se presentan los datos medidos, el ajuste lineal y las bandas de predicción al 95%.

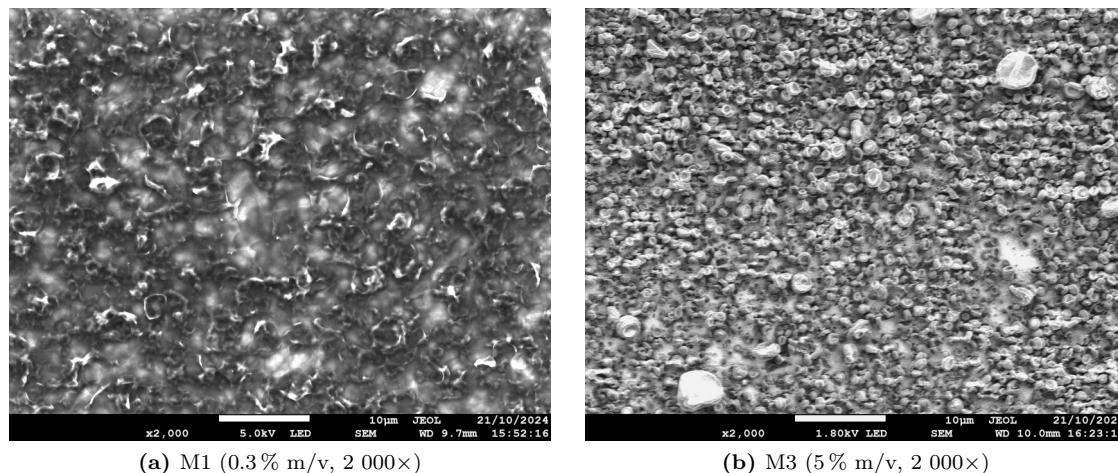
### 3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron microscopías electrónicas de barrido de emisión de campo (FE-SEM) de las partículas depositadas sobre los electrodos de las QCM. Se caracterizaron los sensores QCM\_7ES, QCM\_17ES y QCM\_42ES, correspondientes al depósito de micropartículas de las disoluciones 0.3%, 1% y 5% m/v, los cuales fueron expuestos durante 10, 5 y 10 minutos, respectivamente (Tablas 2.3 y 2.4). Además, se incluyó una QCM tratada con UV Ozono (UVO) sin partículas, utilizada como control negativo. Las muestras fueron nombradas en orden consecutivo según la concentración de la disolución utilizada en el electrorociado de los QCM: M0 (control negativo), M1 (0.3% m/v), M2 (1% m/v) y M3 (5% m/v). Las muestras no fueron sometidas a algún proceso adicional para su observación- Debido a la naturaleza electrostática del polímero, sólo se pudo observar con nitidez las partículas producidas por la disolución de concentración 5% m/v.

En la Figura 3.4 se muestran las micrografías SEM de las partículas de EC fabricadas por electrorociado a 0.3% (M1) y 5% m/v (M3) con aumento de 2 000×. Por otro lado, en la Figura 3.5 se presentan las micrografías SEM de las cuatro muestras, M0 (a), M1 (b), M2 (c) y M3 (d) con aumento de 10 000×.

Tanto en la Figura 3.4b como en la 3.5d se aprecia la morfología de las micropartículas; en su mayoría, de disco bicóncavo conjuntamente con algunas esferas colapsadas. En la Figura 3.4a y 3.5b se pueden apreciar, aunque con mayor dificultad, las mismas estructuras de disco bicóncavo. Otras micrografías con aumento de 25 000 y 50 000× se presentan en el Apéndice C. Se midió el diámetro de mil partículas de la micrografía de la muestra M3, (disolución al 5% m/v de etil celulosa (EC) en etanol (EtOH)) con aumento 2,000× (Figura 3.4b). empleando el software *ImageJ*. La distribución de tamaños se muestra en la Figura 3.6, de donde se obtuvo que el diámetro promedio correspondió a  $0.95 \pm 0.29 \mu\text{m}$ .

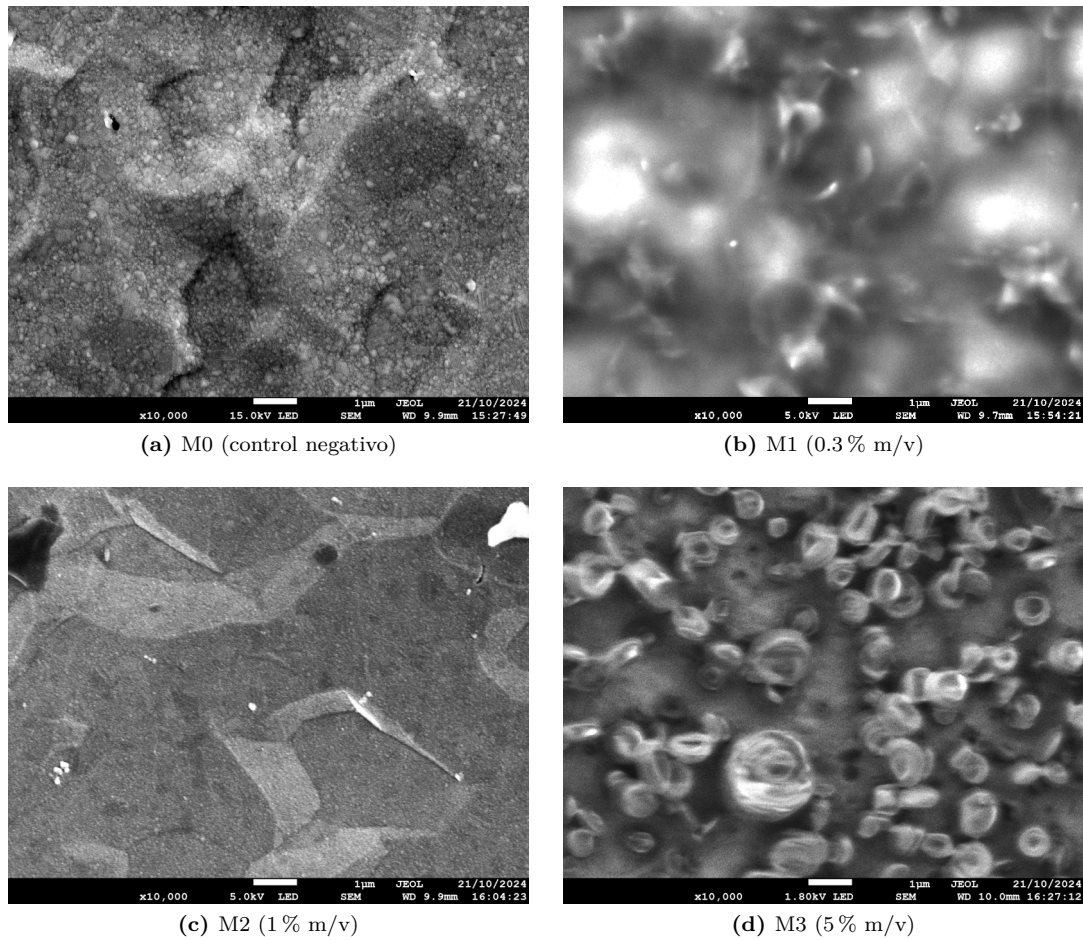
Por otro lado, en base a la micrografía de la Figura 3.4a (M1, 0.3% m/v) se midió el diámetro de 255 partículas utilizando *ImageJ*. La distribución de tamaños se observa en la Figura 3.7 donde el diámetro promedio de las partículas fabricadas con la disolución al 0.3% m/v es de  $1.06 \pm 0.42 \mu\text{m}$ .



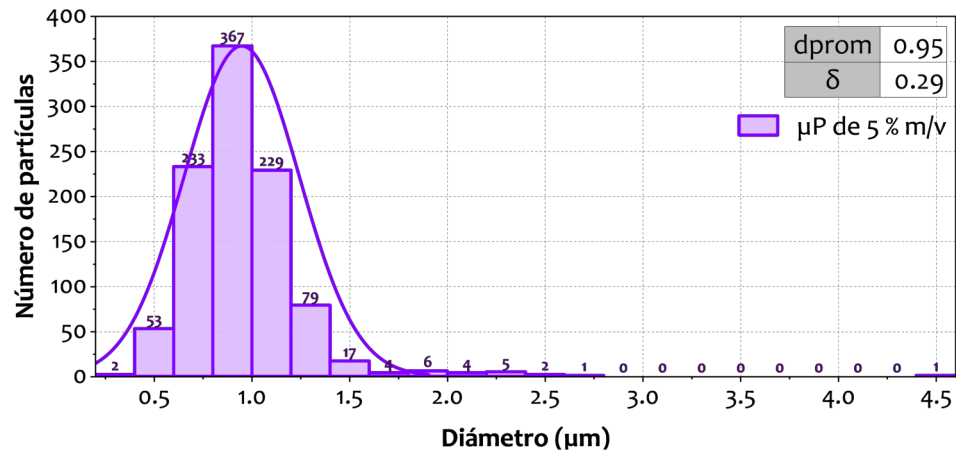
**Figura 3.4:** Micrografías SEM de las partículas obtenidas por electrorociado por la etil celulosa en etanol (EC-EtOH) de (a) M1, 0.3% m/v y (b) M2, 5% m/v 2 000×.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 MICROPARTÍCULAS DE ETIL CELULOSA



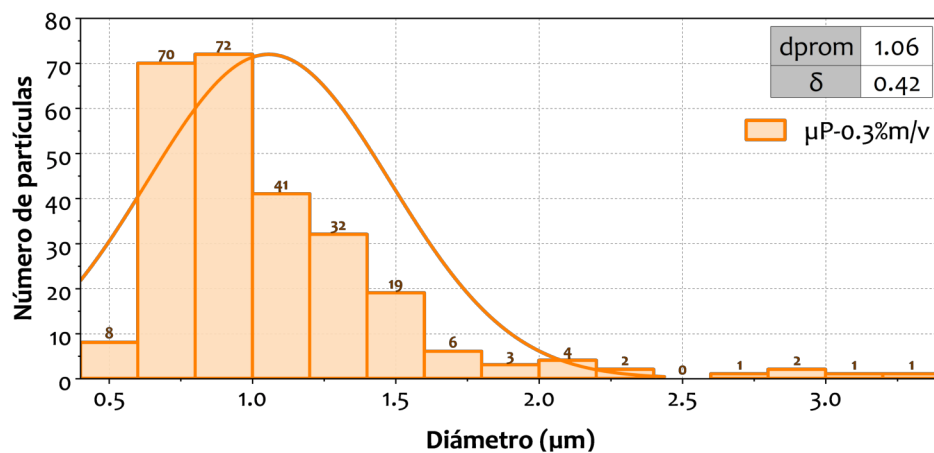
**Figura 3.5:** Micrografías electrónicas (SEM) de las partículas de EC generadas por electrocristado con aumento de 10 000×. Se observan (10 000×) de las muestras (a) M0 (control negativo), (b) M1 (EC-EtOH al 0.3 % m/v), (c) M2 (EC-EtOH al 1 % m/v) y (c) M3 (EC-EtOH al 5 % m/v).



**Figura 3.6:** Distribución del diámetro de las partículas de EC generadas mediante electrocristado con la disolución al 5 % m/v de etil celulosa en etanol (EC-EtOH).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 MICROPARTÍCULAS DE ETIL CELULOSA

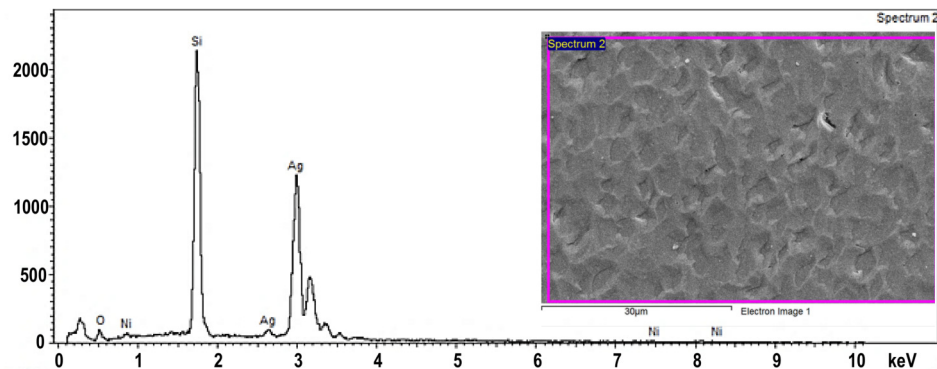


**Figura 3.7:** Distribución del diámetro de las partículas de EC generadas mediante electrorociado con la disolución al 0.3% m/v de etil celulosa en etanol (EC-EtOH).

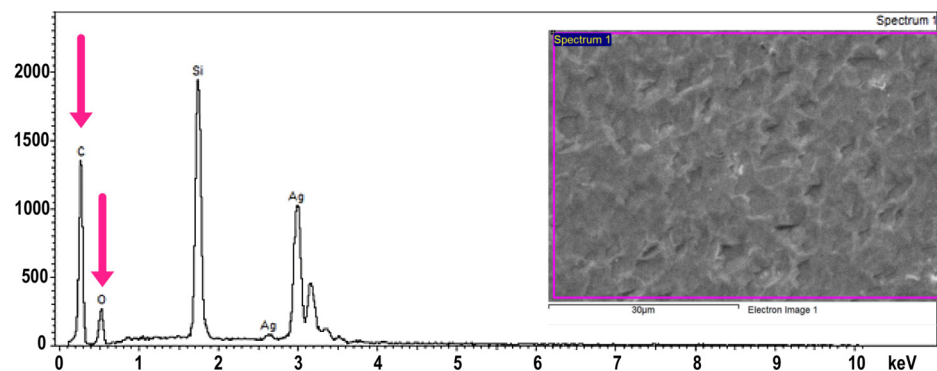
**Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)**

Durante la realización del FE-SEM a las muestras M0 (control negativo), M1 (0.3 %m/v), M2 (1 %m/v) y M3 (5 %m/v), se obtuvieron sus respectivas concentraciones elementales mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), se identificó la presencia de carbono (C), oxígeno (O), plata (Ag) y óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) presentes en el electrodo y las  $\mu$ P-EC en el caso de su depósito. En la Figura 3.8a se aprecia la contribución de silicio (Si) con  $\sim 2150$ , oxígeno (O) con  $\sim 100$  mientras que la plata (Ag) y el níquel (Ni) contribuyen con  $\sim 1200$  y  $\sim 100$  cuentas, respectivamente. La mínima presencia de C y O puede atribuirse al carbono residual así como a la formación de óxidos.

El incremento de carbono (C) y oxígeno (O) en 3.8b) y 3.9b) que corresponden a las muestras de 0.3 % (M1) y 5 % m/v (M3) se atribuye a la presencia de la EC sobre los electrodos. En ellos se aprecian los mismo valores de Si, Ag y Ni, aumentando la cantidad de O hasta  $\sim 250$  y de carbono (C) hasta  $\sim 1350$  cuentas. Aunque el análisis EDS se realizó tres veces para la muestra de 1 %m/v (M2), los resultados fueron similares al espectro del electrodo sin partículas (M0), mostrando las mismas cantidades de O, Si, Ag y Ni que en M0 (control) posiblemente debido al bajo depósito de partículas de EC sobre la superficie del electrodo. El área de mapeo analizada en los EDS (Figuras 3.8 y 3.9) correspondió aproximadamente, a  $2604 \mu\text{m}^2$  ( $62 \mu\text{m} \times 42 \mu\text{m}$ ).



(a) M0 (control negativo, sin micropartículas)

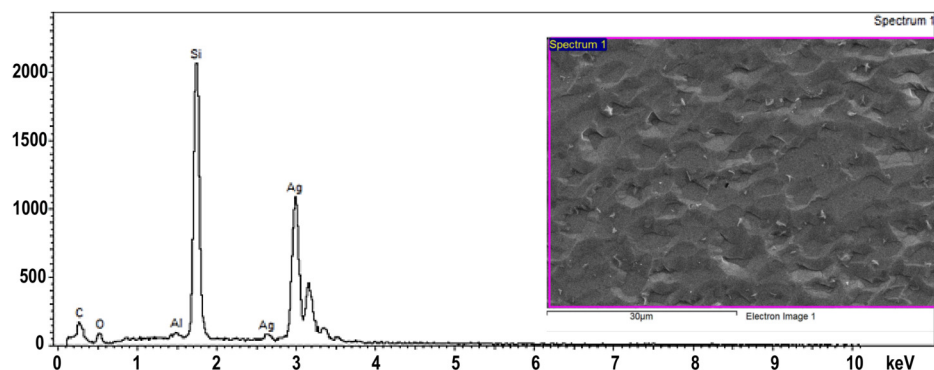


(b) M1 (0.3% m/v)

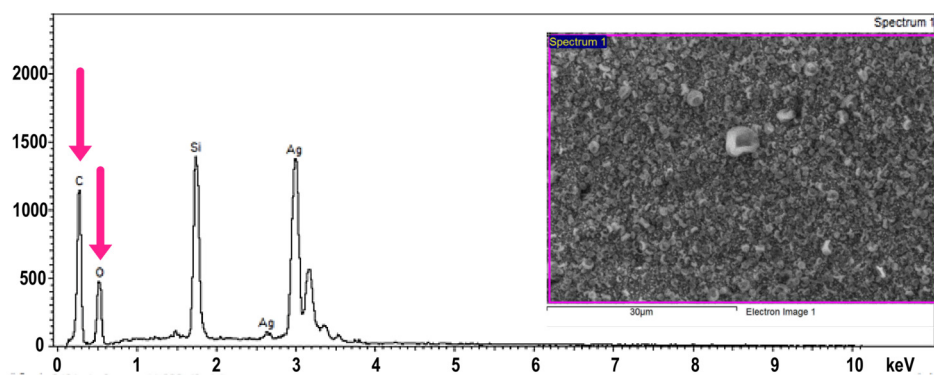
**Figura 3.8:** Espectros de dispersión de energía (EDS) de las muestras a) M0 (control negativo), b) M1 (partículas generadas con la disolución de 0.3 % m/v).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 MICROPARTÍCULAS DE ETIL CELULOSA



(a) M2 (1% m/v)



(b) M3 (5% m/v)

**Figura 3.9:** Espectros de dispersión de energía (EDS) de las muestras a) M2 (partículas generadas con la disolución de 1% m/v), b) M3 (5% m/v).

### 3.1.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de las micropartículas de EC

En el espectro FTIR de las micropartículas de etil celulosa ( $\mu$ P-EC) de la Figura 3.10 se muestran los espectros normalizados de la etil celulosa en polvo utilizada para la fabricación de las micropartículas (polvo EC) y micropartículas de etil celulosa fabricadas mediante electrorociado ( $\mu$ P-EC). En la Figura 3.10 se identifican los valles que corresponden a grupos funcionales (Tabla 3.2) en el rango analizado ( $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ), correspondientes a los grupos funcionales de la etil celulosa, hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) y etilo ( $-\text{C}_2\text{H}_5$ ).

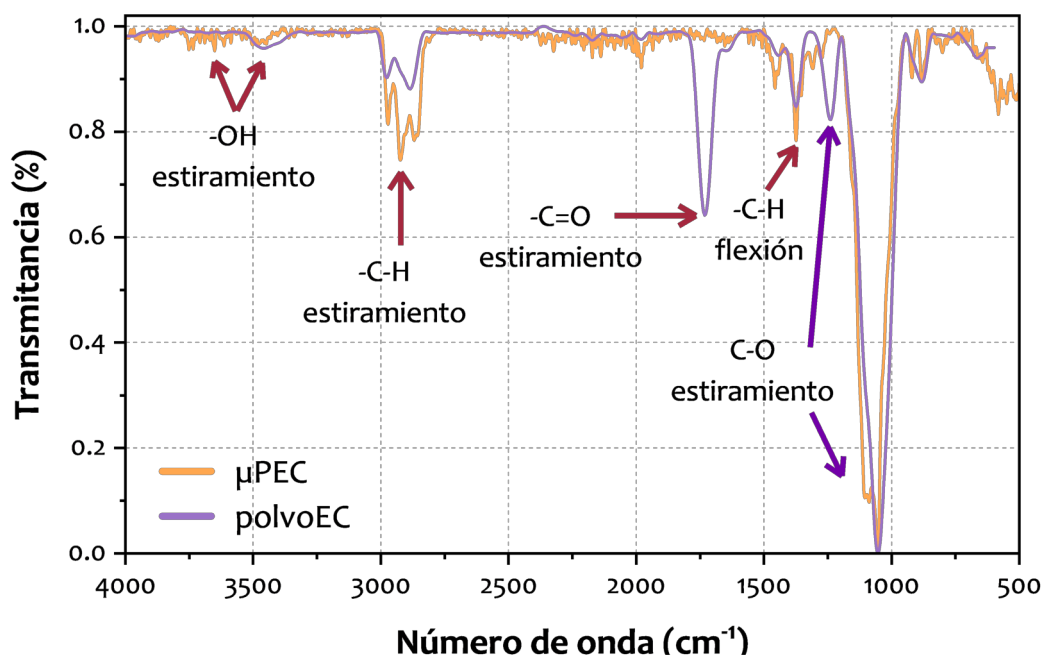


Figura 3.10: Espectro FTIR de las micropartículas de etil celulosa fabricadas ( $\mu$ PEC).

La muestra  $\mu$ PEC muestra dos valles en  $3650$  y  $3613\text{ cm}^{-1}$ , mientras que polvoEC muestra un valle ancho en  $3460\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de absorción del hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) ( $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ) [57]. En la zona del estiramiento  $\text{C-H}$  ( $3000$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$  [57]) la  $\mu$ PEC muestra valles en  $2972$ ,  $2923$  y  $2869\text{ cm}^{-1}$  y polvoEC los muestra en  $2981$  y  $2885\text{ cm}^{-1}$ . La muestra polvoEC tiene un valle pronunciado en  $1732\text{ cm}^{-1}$ , el cual corresponde al estiramiento del carbonilo ( $\text{C=O}$ ), sin embargo, la EC no cuenta con este grupo funcional. Posiblemente se deba a trazas de algún material que contenga carbonilo.

Posteriormente, la  $\mu$ PEC presenta dos valles en  $1456$ ,  $1374\text{ cm}^{-1}$  mientras que polvoEC los presenta en  $1377$  y  $1242\text{ cm}^{-1}$  que pueden deberse a la flexión del enlace  $-\text{C-H}$  ( $1465$  a  $1375\text{ cm}^{-1}$ ) en grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ) y metileno ( $-\text{CH}_2-$ ). También se aprecian valles débiles en  $1238$  y  $1272\text{ cm}^{-1}$  para polvoEC y  $\mu$ PEC respectivamente, asociadas al estiramiento de los enlaces  $\text{C-O}$  en éteres [58]. Por último, se identifica un valle pronunciado en  $1056\text{ cm}^{-1}$  en ambos espectros, debido al estiramiento del enlace  $\text{C-O}$  ( $1050\text{-}1085\text{ cm}^{-1}$ ) [58, 59]. Estos valores se listan en la Tabla 3.2

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 MICROPARTÍCULAS DE ETIL CELULOSA

**Tabla 3.2:** Valles observados en el espectro FTIR del polvo de y de las micropartículas de etil celulosa [57-59].

Número de onda ( $k$ ) [cm <sup>-1</sup> ]		Tipo de enlace y grupo funcional
polvoEC	μPEC	
3460	3650, 3613	Estiramiento de los enlaces hidroxilo (-OH)
2981	2972, 2923	Estiramiento asimétrico de los enlaces C-H en grupos metilo (-CH <sub>3</sub> ) y metileno (-CH <sub>2</sub> -)
2885	2869	Estiramiento simétrico de los enlaces C-H en grupos metilo y metileno
1732	—	Estiramiento del enlace C=O presente en el grupo carbonilo
1377, 1242	1456, 1374	Flexión del enlace C-H en grupos metilo y metileno
—	1309	Estiramiento de los enlaces C-O en ésteres y éteres
1238	1272	Estiramiento de los enlaces C-O en éteres
1056	1056	Estiramiento de C-O en ésteres y éteres

### 3.1.4. Análisis térmico TGA y DSC de las micropartículas de EC

El TGA y DSC se realizó de manera simultánea (NETZSCH STA 449 F3), el rango de temperatura del análisis fue de 20 a 700 °C, con una rampa de calor de 10 °C/min. Se realizó en una atmósfera de Nitrógeno (20 %) y aire (80 %). La masa de las micropartículas de etil celulosa ( $\mu$ P-EC) utilizada fue de 10.6 mg.

En la curva de TGA (Figura 3.11) se observa un ligero cambio a los 100 °C, teniendo una pérdida de 1 % de masa, que se debe a la evaporación del agua. La muestra se descompone en un solo paso, en el intervalo de 290 hasta 408 °C. El pico de la primera derivada de la curva termogravimétrica (DTG) (Figura 3.12) se encuentra a los 356 °C con una pérdida del 55 % de la muestra. .

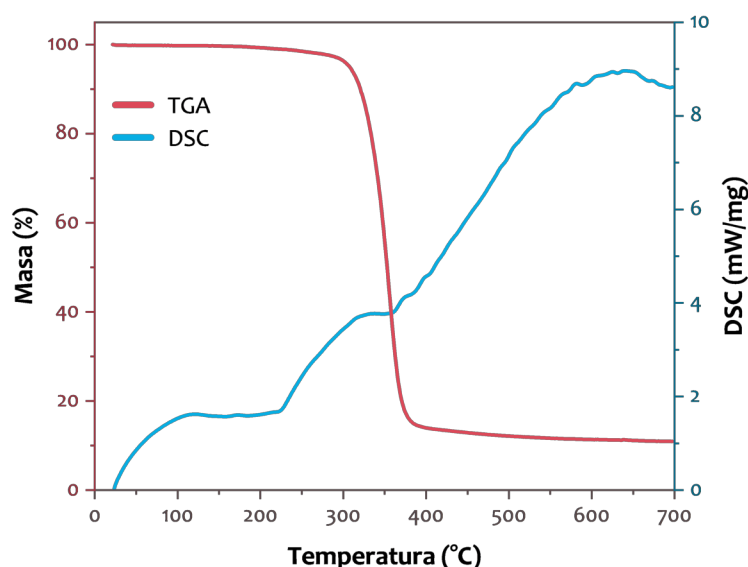


Figura 3.11: Termograma de TGA y DSC de la muestra de micropartículas de etil celulosa.

Al analizar la curva DSC (Figura 3.11), se pueden observar los procesos exotérmicos de la muestra al ser calentada. Al considerar que la transición vítrea ( $T_g$ ) es un punto de inflexión en la curva DSC, se puede determinar su valor al encontrar el punto donde la 1ra derivada de la curva es igual o muy cercana a 0; ese punto corresponde a  $T_g \approx 120$  °C, que se observa en la Figura 3.12b). En la misma gráfica se observan dos *picos* alrededor de 300 y 600 °C, el primero corresponde a la degradación térmica que también se observa en el TGA; mientras que el segundo pico corresponde a la oxidación del carbono restante de la muestra. Esta temperatura de transición vítrea se encuentra dentro del rango esperado en la literatura, entre 120 y 130 °C [60].

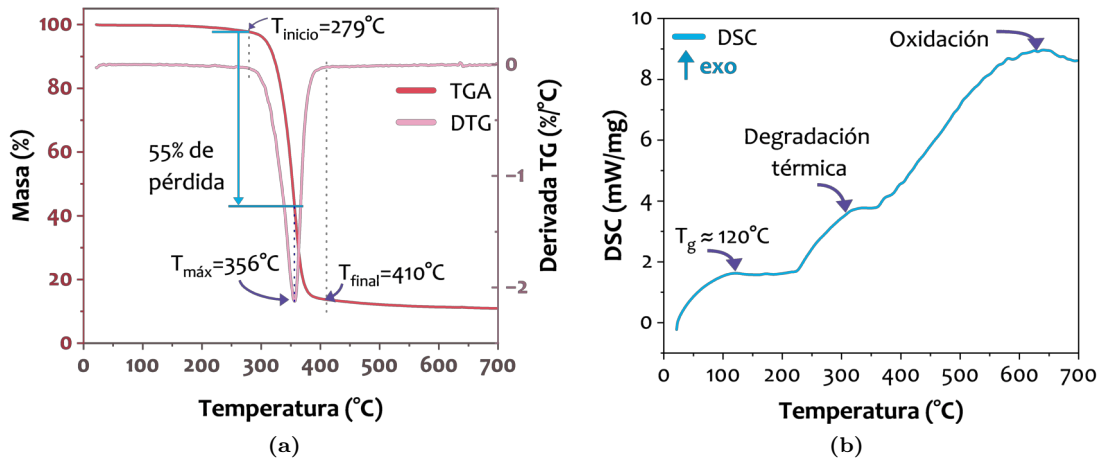
A través de la curva DSC es posible determinar el cambio de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) del sistema al calcular el cambio de la entropía ( $\Delta S$ ) y entalpía ( $\Delta H$ ) a través de las siguientes relaciones:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \int_{T_0}^T C_p(T)dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (3.1)$$

De ese modo, se transforma la curva DSC en las gráficas de la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) y el cociente entre la capacidad calorífica y la temperatura ( $C_p/T$ ). Para comprender mejor la estabilidad térmica del material, sólo es relevante el pico correspondiente a la degradación del material. Se realiza la integral del área bajo la curva con el software ORIGIN, considerando como línea base una recta que une el punto inicial y final del pico para ambas regiones,

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 MICROPARTÍCULAS DE ETIL CELULOSA

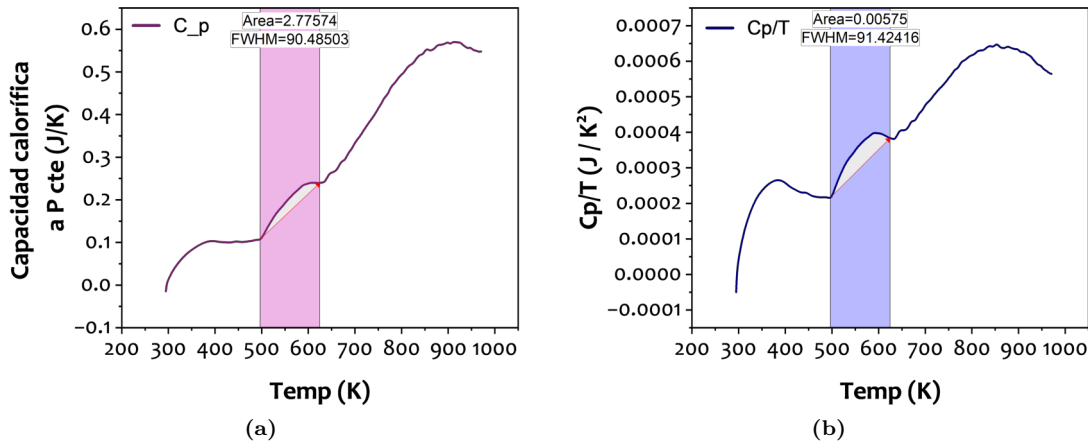


**Figura 3.12:** a) Análisis termogravimétrico junto a su primera derivada (DTG) que permite identificar las temperaturas de cambio. b) Curva DSC donde se muestra la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y otros cambios de la muestra

el cual se puede apreciar en la Figura 3.13. Luego, se realiza la resta de la ec. (3.1), obteniendo:

$$\Delta G = -0.816J$$

este valor implica que la degradación de las partículas está favorecida pero dada su pequeña magnitud, no es un proceso altamente espontáneo. Aunque el valor es cercano a 0, y esto podría representar un evento reversible, no es el caso ya que el polímero se degrada, rompiendo enlaces químicos.



**Figura 3.13:** Región de integración de las gráficas de a)  $C_p$  y b)  $C_p/T$  contra la temperatura (Temp) (K). Note que el análisis se realiza con la temperatura en Kelvin.

Este análisis térmico refleja que las micropartículas de EC poseen características muy similares a la EC comercial, además que se mantiene estable en un rango amplio de temperatura: de  $20 \leq 120^\circ\text{C}$ .

## 3.2. Sensores

### 3.2.1. Espesor de los sensores

Al depositar masa sobre los electrodos de una QCM, se espera que su frecuencia de oscilación se amortigüe y cambie pues justo este cambio confirma la presencia del material; sin embargo, si la resonancia se ve muy afectada, afecta la capacidad del sensor para detectar compuestos orgánicos volátiles, desde una reducida sensibilidad hasta la incapacidad de medirlos. Para determinar el espesor del material depositado y la nueva frecuencia de oscilación, se realiza un análisis de impedancia y se compara la curva generada por la QCM antes y después del depósito. El nuevo pico de resonancia se sitúa a menores frecuencias, y la diferencia  $\Delta f$  determina el espesor del elemento sensible al utilizar la [ecuación de Sauerbrey](#). Se muestran los análisis de impedancia correspondientes a los sensores con micropartículas (Figuras 3.14) y película de etil celulosa (EC) (Figura 3.15), respectivamente. De esta manera se determina si un sensor está sobre amortiguado o no, como se reporta en las Tablas 2.3 y 2.4. El cambio de frecuencia  $|\Delta f|$  así como el espesor de cada sensor construido se indica en la Tabla 3.3 y 3.4.

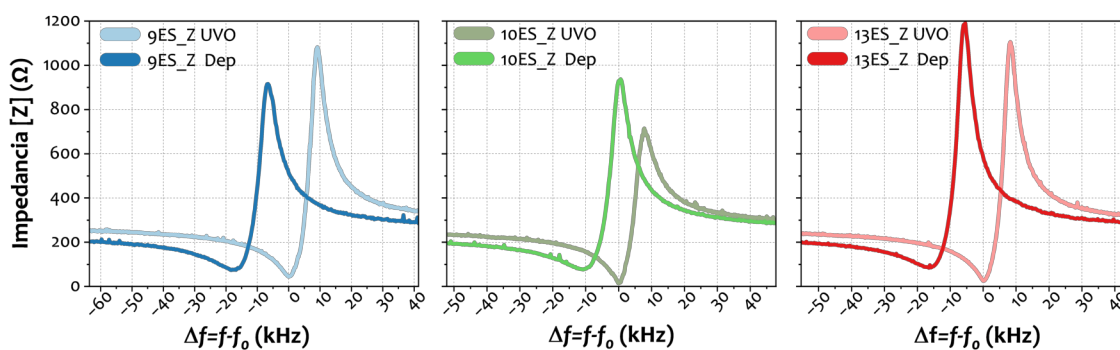


Figura 3.14: Impedancia de los sensores de micropartículas de EC QCM\_9ES, QCM\_10ES, QCM\_13ES, antes (UVO) y después del depósito de material (Dep).

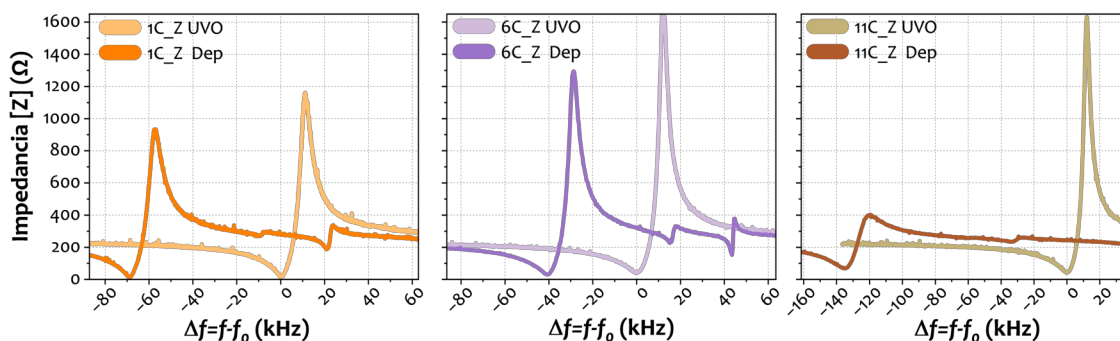


Figura 3.15: Impedancia de los sensores de película de EC QCM\_1C, QCM\_6C, QCM\_11C, antes (UVO) y después del depósito de material (Dep).

En la Tabla 3.3 se observa la similitud de espesor entre los QCM\_9ES, QCM\_10ES y QCM\_13ES, los cuales fueron fabricados utilizando los mismos parámetros experimentales. Aunque el QCM\_10ES también se fabricó bajo las mismas condiciones de voltaje, distancia y velocidad de inyección, su menor espesor se atribuye a una intermitencia ocurrida durante el proceso de electrodeposición. Por unos segundos, el cono de Taylor se bloqueó, deteniendo la generación de rocío y

reduciendo el tiempo de exposición. Sin embargo, este menor espesor representó una ventaja para el estudio, al permitir establecer una mejor relación entre espesor y sensibilidad, como se muestra en la Figura 3.19. Lo cual sugiere mayor repetibilidad con la técnica de electrorociado que con *drop casting*, pues pese a ser fabricados de la misma manera, los sensores QCM\_C presentan espesores de 175, 296 y 580 nm; mientras que los QCM\_ES cuentan con los espesores de 46, 69, 71 y 79 nm bajo las mismos parámetros.

**Tabla 3.3:** Características de los sensores QCM-30MHz funcionales que responden a los COV.

Sensor	$ \Delta f $ (kHz)	Espesor (nm)	Masa depositada ( $\mu\text{g}$ )	Q (UVO)	Q (Dep)
QCM_9ES	18.3	79	0.31	77 771	4 563
QCM_10ES	10.8	46	0.18	277 695	4 403
QCM_11ES	14.5	69	0.25	13 6747	4 730
QCM_13ES	16.5	71	0.28	149 405	4 005
QCM_1C	69.1	296	1.2	193 332	25 435
QCM_6C	40.8	175	0.69	63 982	11 076
QCM_11C	135.1	580	2.3	61 960	4958

La respuesta a los COV del sensor QMC\_11ES no fue caracterizada debido a su espesor similar al QMC\_13ES.

**Tabla 3.4:** Características de los sensores QCM-30MHz no funcionales, los cuales no respondieron a algún COV ni se estabilizaron

Sensor	$ \Delta f $ (kHz)	Espesor (nm)	Masa depositada ( $\mu\text{g}$ )	Q (UVO)	Q (Dep)
QCM_1ES	11.2	48	0.19	43 439	2926
QCM_2ES	5.8	25	0.1		5 081
QCM_3ES	13.3	57	0.23	38 813	2860
QCM_4ES	33.3	143	0.56		1 885
QCM_5ES	3.9	17	0.07	49 629	5741
QCM_18ES	2.4	10	0.04		4 418
QCM_19ES	0.9	4	0.01	182 203	4552
QCM_20ES	0	0	0	73 753	9 071

### 3.2.2. Respuestas a los COV

Como se expuso en la Sección 2.2.1, se realizaron múltiples pruebas para determinar los parámetros adecuados para la fabricación de sensores QCM-30MHz funcionales. Los ejemplares amortiguados que se reportan en la Tabla 2.4, como se espera, no son capaces de detectar algún COV en el aire. Los sensores QCM\_9,10,13ES mostraron responder a cambios de humedad así como a la presencia de los tres COV, por lo cual, se continuó trabajando con estos para caracterizarlos adecuadamente. Además, se caracterizaron los sensores de película de etil celulosa QCM\_1C, QCM\_6C y QCM\_11C para su posterior comparación.

Para caracterizar un sensor, se mide su respuesta varias veces para cada concentración de compuestos orgánicos volátiles (COV). En este estudio, cada volumen (5, 10 y 15  $\mu\text{L}$ ) de los COV (etanol, acetato de etilo y heptano) se evaluó 6 veces para determinar el cambio de frecuencia

correspondiente. En la Figura 3.16 se presenta la medición de la respuesta de los sensores QCM\_9ES y QCM\_6C a 5, 10 y 15  $\mu\text{L}$  de cada COV. Note que el sensor QCM\_9ES cuenta con el mayor espesor de los sensores de micropartículas de EC (79 nm) mientras que el QCM\_6C tiene el menor de los sensores de película de EC (175 nm), esto debido a la diferencia de masa depositada por la naturaleza de las técnicas empleadas. En dicha Figura 3.16 se observa el comportamiento de ambos sensores frente a la presencia de los COV así como a cambios en humedad relativa, sin embargo, en esa Figura 3.16 sólo se observa una de las múltiples mediciones realizadas. Una presentación más precisa del comportamiento de todos los sensores se observa en las Figuras 3.17 y 3.18 que muestra la respuesta promedio de cada sensor hacia cada concentración de los compuestos orgánicos volátiles medidos junto con un ajuste lineal para cada grupo de datos. Los valores de dichos ajustes se observan sobre el gráfico en las mismas Figuras 3.17 y 3.18.

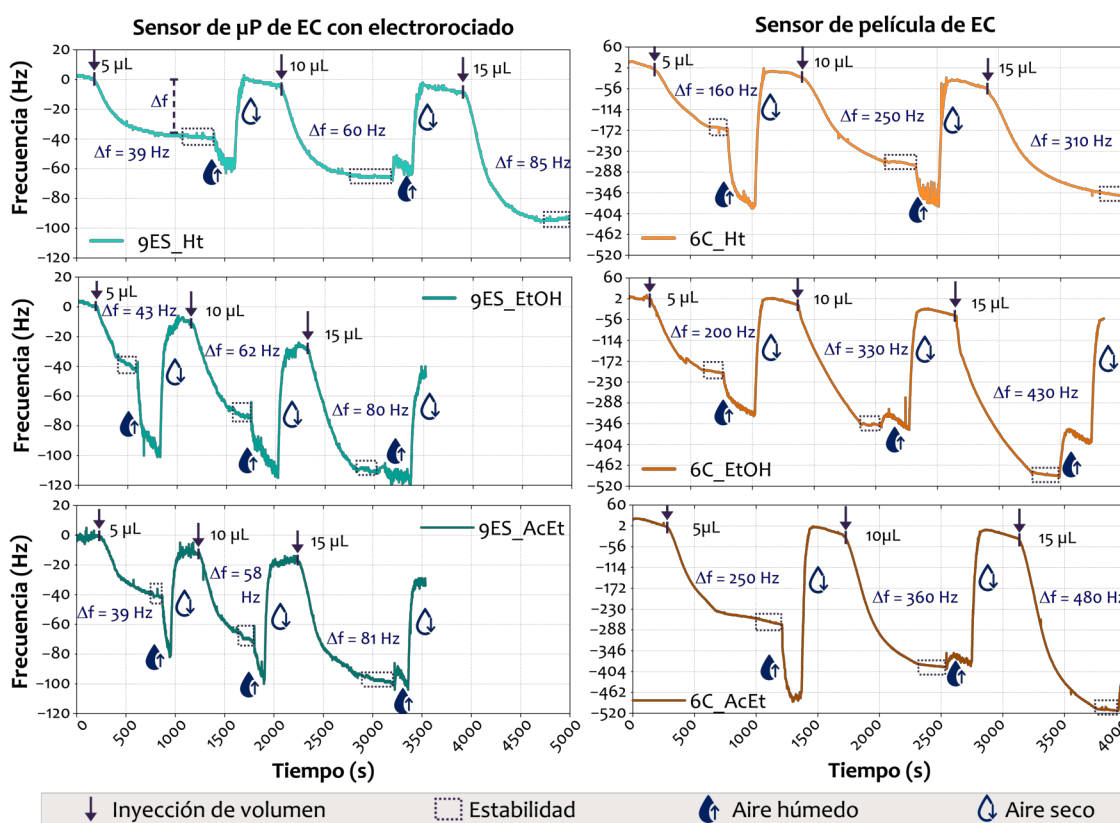


Figura 3.16: Respuesta ( $\Delta f$ ) a etanol (EtOH), acetato de etilo (AcEt) y heptano (Ht) de los sensores QCM\_9ES (izquierda) y QCM\_6C (derecha).

La sensibilidad de los sensores se calcula siguiendo estos pasos: inicialmente, se determina la respuesta promedio en Hz correspondiente a las concentraciones de 5, 10 y 15  $\mu\text{L}$  de etanol, acetato de etilo y heptano. Luego, se obtiene el cociente entre la respuesta promedio y las concentraciones en partes por millón (ppm), detalladas en la Tabla 3.5. Dichos valores se determinaron utilizando la fórmula de concentración, que se desarrolla en el Apéndice B. Así, es posible obtener gráficos como los que se presentan en la Figuras 3.19; que nos permiten comparar la sensibilidad de los sensores fabricados con cada técnica relacionando su sensibilidad en Hz/ppm ( $S_i$ ) con el espesor de cada dispositivo. Es de esperar que la  $S_i$  aumente con el espesor, pues el área de contacto del elemento sensor repercute en cuánto interactúan los compuestos medidos con el material sensible.

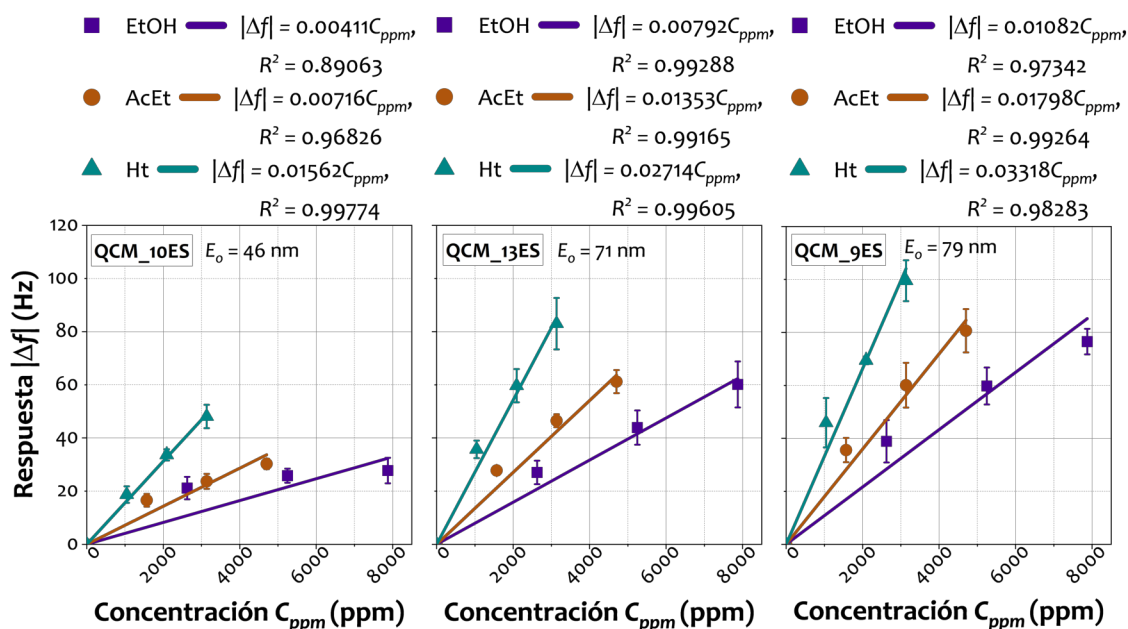
Utilizando el ajuste lineal realizado a la sensibilidad de los sensores QCM\_C en la Figura 3.19 (gráfico a la izquierda) es posible predecir el valor de la  $S_i$  de los QCM\_C si contaran con los mismos

**Tabla 3.5:** Concentración en ppm correspondiente a los volúmenes medidos.

Volumen ( $\mu\text{L}$ )	Partes por millón (ppm)		
	EtOH	AcEt	Ht
5	2033	1228	815
10	4065	2456	1630
15	6098	3684	2445

espesores que los QCM\_ES de acuerdo a los valores medidos. Dicha predicción se encuentra en la Figura 3.20 que muestra el ajuste lineal correspondiente a los QCM\_C (líneas punteadas) con su valor estimado (símbolos huecos) a los espesores 46, 79 y 71 nm, acompañado de la sensibilidad de los QCM\_ES obtenida mediante las respuestas medidas de dichos sensores (símbolos sólidos) junto a su ajuste lineal (línea sólida). Esta Figura 3.20 nos ayuda a comparar la  $S_i$  mostrada por cada grupo de sensores construidos. Se observa que aún a los mismos espesores, los sensores QCM\_C son más sensibles que los QCM\_ES.

En las Figuras 3.19 y 3.20 se observa un comportamiento distinto entre los sensores de película (QCM\_C) y los sensores de micropartículas de etil celulosa (QCM\_ES). Los QCM\_C presentan una mayor sensibilidad a acetato de etilo, heptano y etanol, en ese orden; mientras que los QCM\_ES son más sensibles a heptano, acetato de etilo y etanol, en el mismo orden. Esto indica que los sensores de gas basados en QCM, cuyo elemento sensible consiste en micropartículas de EC fabricadas mediante electrorociado, son hidrofóbicos. Este comportamiento se refleja en su mayor sensibilidad hacia heptano, un compuesto no polar, sensibilidad moderada hacia acetato de etilo, un compuesto anfifílico, y menor sensibilidad hacia etanol, un compuesto polar.



**Figura 3.17:** Respuesta promedio de los sensores QCM\_9,10,13ES para distintas concentraciones (ppm) de EtOH, AcEt y Ht, representada con símbolos (cuadrado, círculo, triángulo) y ajuste lineal.

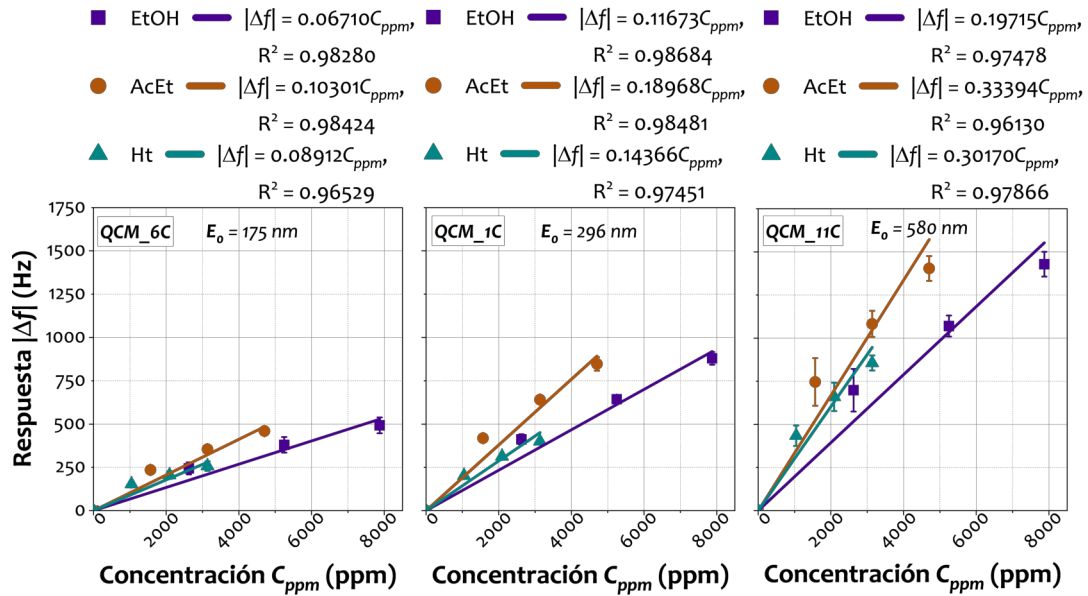


Figura 3.18: Respuesta promedio de los sensores QCM\_1,6,11C para distintas concentraciones (ppm) de EtOH, AcEt y Ht, representada con símbolos (cuadrado, círculo, triángulo) y ajuste lineal.

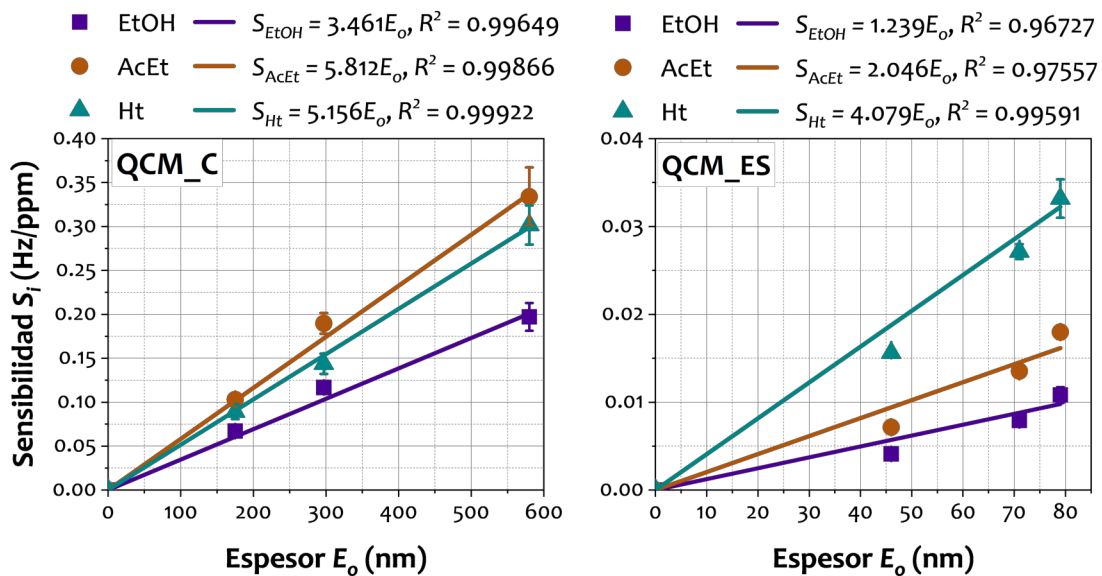
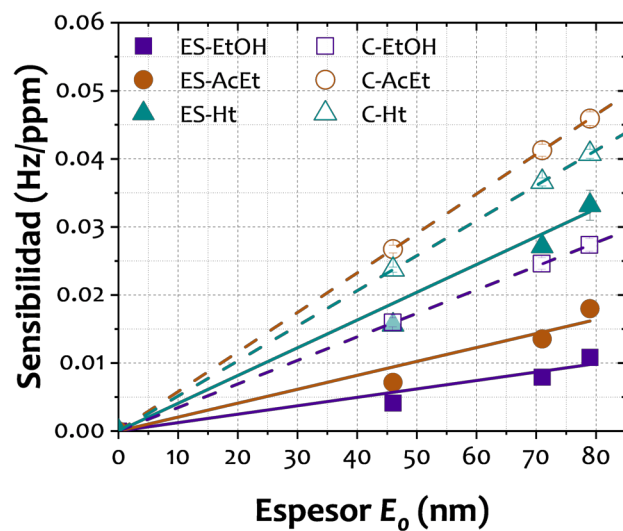


Figura 3.19: Sensibilidad ( $S_i$ ) en función del espesor de los sensores QCM construidos mediante *drop casting* (QCM\_C, izquierda) y electrorociado (QCM\_ES, derecha). El promedio de los datos experimentales se representan con los símbolos (cuadrado, círculo y triángulo) y se acompañan de un ajuste lineal.



**Figura 3.20:** Sensibilidad ( $S_i$ ) en función del espesor de los sensores QCM\_ES, con ajuste lineal (líneas y símbolos sólidos). También se muestra la sensibilidad calculada a partir del ajuste lineal de los sensores QCM\_C (líneas punteadas y símbolos huecos)

## Capítulo 4

# Conclusión

Se determinaron los parámetros físico-químicos que permiten fabricar muestras (partículas y películas) de etil-celulosa a partir de una disolución de etil-celulosa en etanol a diferentes concentraciones masa-volumen con la técnica de electrocariado. Las disoluciones de concentración masa-volumen mayores a 20% producen fibras cortas y azarosas, mientras que las disoluciones 0.3, 1.0 y 5.0 % m/v permitieron la formación de micropartículas y partículas embebidas en películas.

Las micrografías electrónicas de barrido de las micropartículas de las disoluciones 0.3% y 5.0 % m/v de etil celulosa, mostraron que su morfología corresponde a discos bicóncavos con tamaño promedio de  $1.06 \pm 0.42 \mu\text{m}$  y  $0.95 \pm 0.29 \mu\text{m}$ , respectivamente. En el caso de la muestra 1 % m/v se observa la formación de una película con la presencia de nanopartículas. El análisis de su composición química indicó que las muestras fabricadas corresponden a etil celulosa en todos los casos.

Se establecieron las condiciones para fabricar sensores de gas basados en microbalanzas de cristal de cuarzo de 30 MHz con elemento sensible compuesto por micropartículas de etil celulosa (0.3 % m/v), las cuales mostraron respuesta a etanol, acetato de etilo y heptano. Se determinó que su espesor efectivo se encuentra en el rango de 46 a 79 nm con alta respuesta a heptano, un compuesto no polar, sensibilidad moderada a acetato de etilo, un compuesto anfifílico, y menor sensibilidad a etanol, un compuesto polar. Ello indica que el elemento sensor de etil celulosa fabricado es no polar.

Las muestras fabricadas con concentraciones de 1 y 5 %m/v de etil celulosa en etanol no brindaron respuesta a los COV debido al depósito de masa insuficiente en el caso de 1% y al amortiguamiento de la resonancia de la QCM por la concentración de masa en los sensores de 5%.

Los sensores QCM con película de etil celulosa 0.1 % m/v depositada por la técnica *drop casting* presentaron un espesor entre 175 y 580 nm. En este caso, la mayor sensibilidad fue hacia acetato de etilo seguido por heptano y finalmente por etanol.

Entonces, la respuesta de los elementos sensores hacia los COV acetato de etilo, heptano y etanol depende de la concentración del precursor, la morfología del elemento sensor y su espesor.

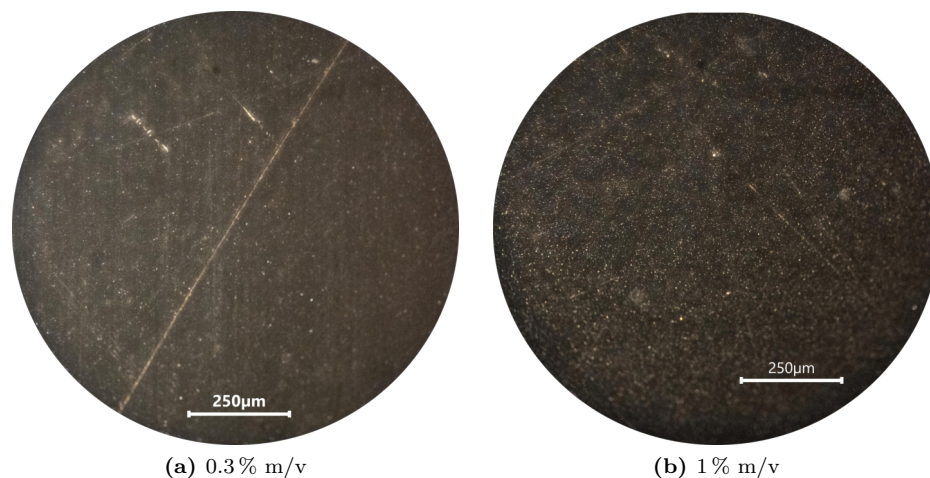


## Apéndice A

# Diámetro promedio de micropartículas de EC

Se obtuvo una micrografía al 20× del electrorociado realizado con cada disolución listada en la Tabla 2.1. Las micrografías de las disoluciones de 1 %, 22.5 % y 30 %m/v se muestran en la Figura 3.1. Aquí se presentan las micrografías de todas las disoluciones en las Figuras A.1 (0.3 a 7.5 %m/v), A.2 (10 a 27.5 %m/v) y A.3 (30 %m/v).

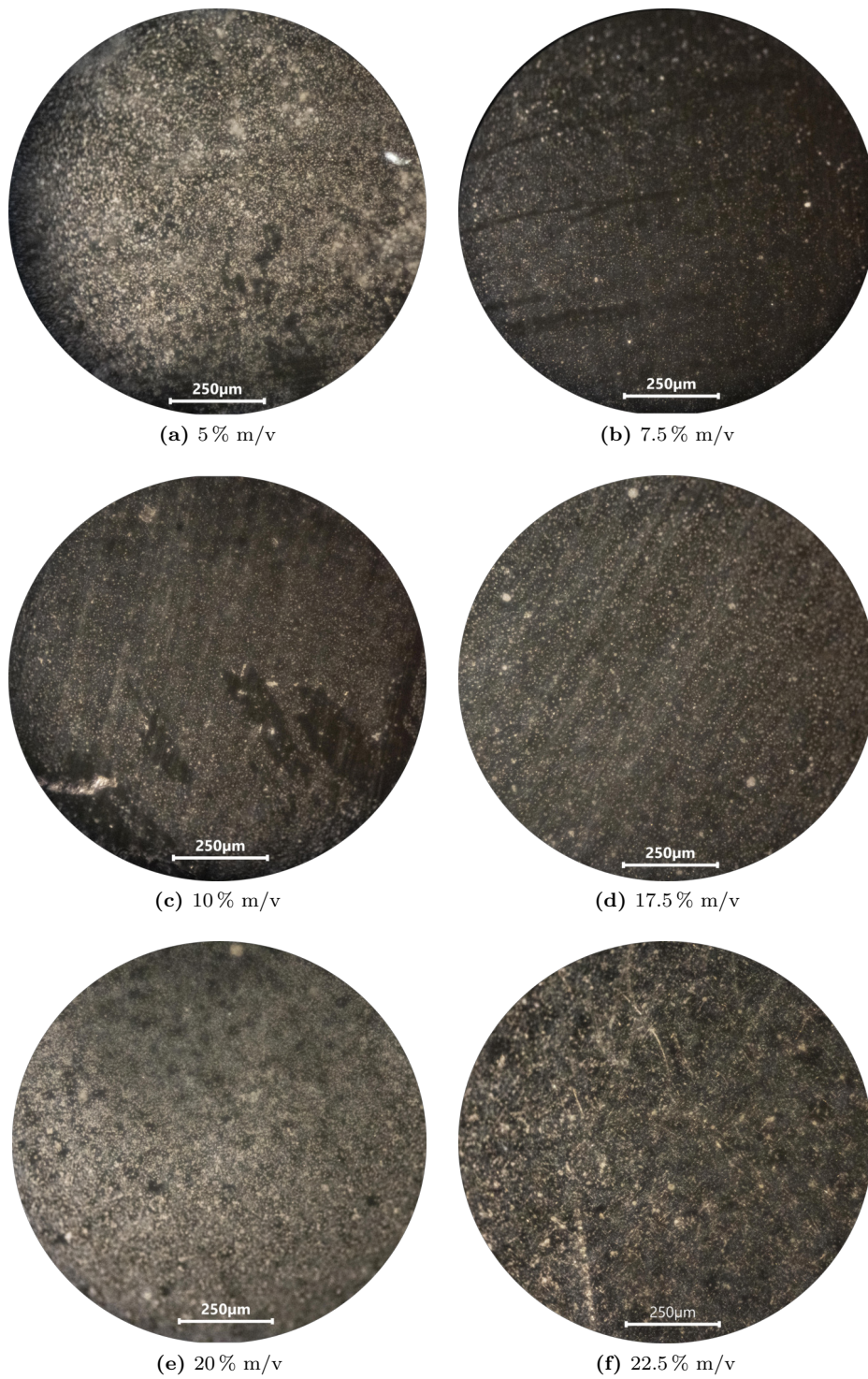
Los histogramas de 100 partículas y/o fibras, según el caso, se encuentran en las Figuras A.4 y A.5. Los diámetros fueron medidos a partir de las micrografías, utilizando el software *Image Focus Alpha*.



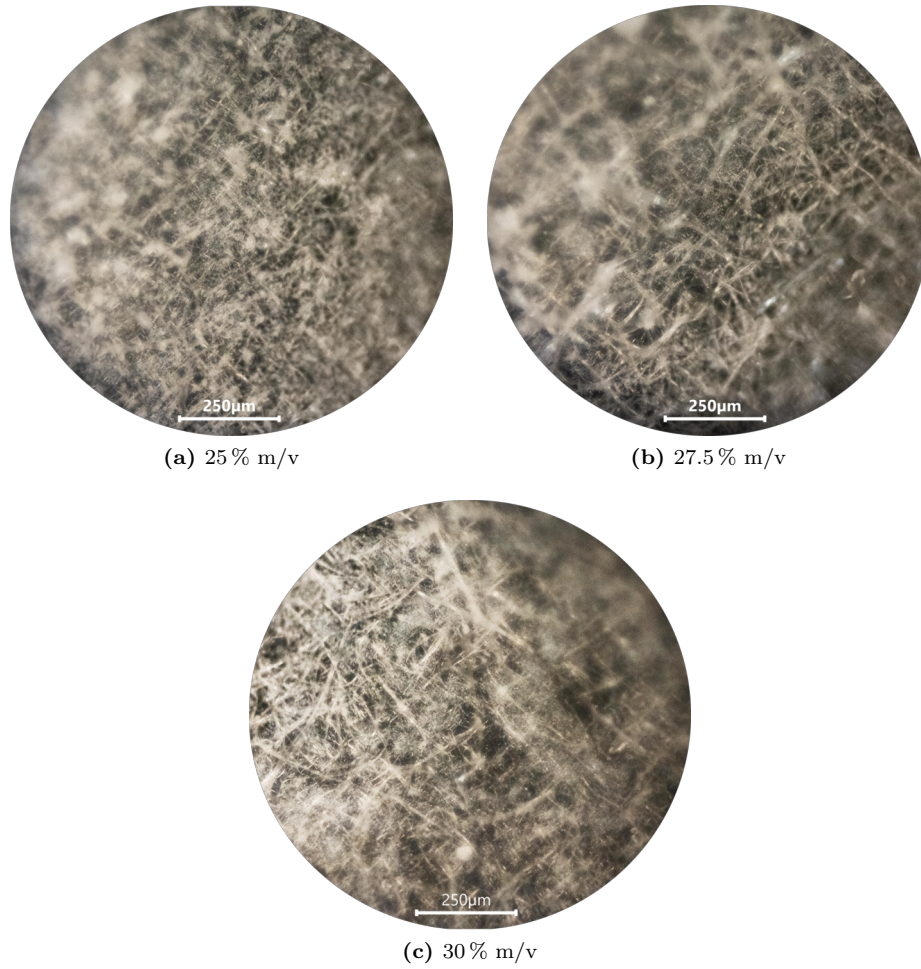
**Figura A.1:** Micrografías ópticas con aumento de 20× de las partículas generadas por electrorociado con las disoluciones de 0.3 (a) y 1 (b) %m/v sobre sustratos de papel aluminio.

## DIÁMETRO PROMEDIO DE MICROPARTÍCULAS DE EC

---



**Figura A.2:** Micrografías ópticas con aumento de 20× de las partículas generadas por electrocoagulación con las disoluciones de 5 (a) y 7.5 (b), 10 (c), 17.5 (d), 20 (e), 22.5 (f) %m/v; y fibras generadas por la disolución de 22.5 (f) %m/v sobre sustratos de papel aluminio.



**Figura A.3:** Micrografía óptica con aumento de 20× de las fibras generadas por electrorociado de las disoluciones de 25 (a), 27.5 (b) y 30 (c) %m/v sobre sustrato de papel aluminio.

DIÁMETRO PROMEDIO DE MICROPARTÍCULAS DE EC

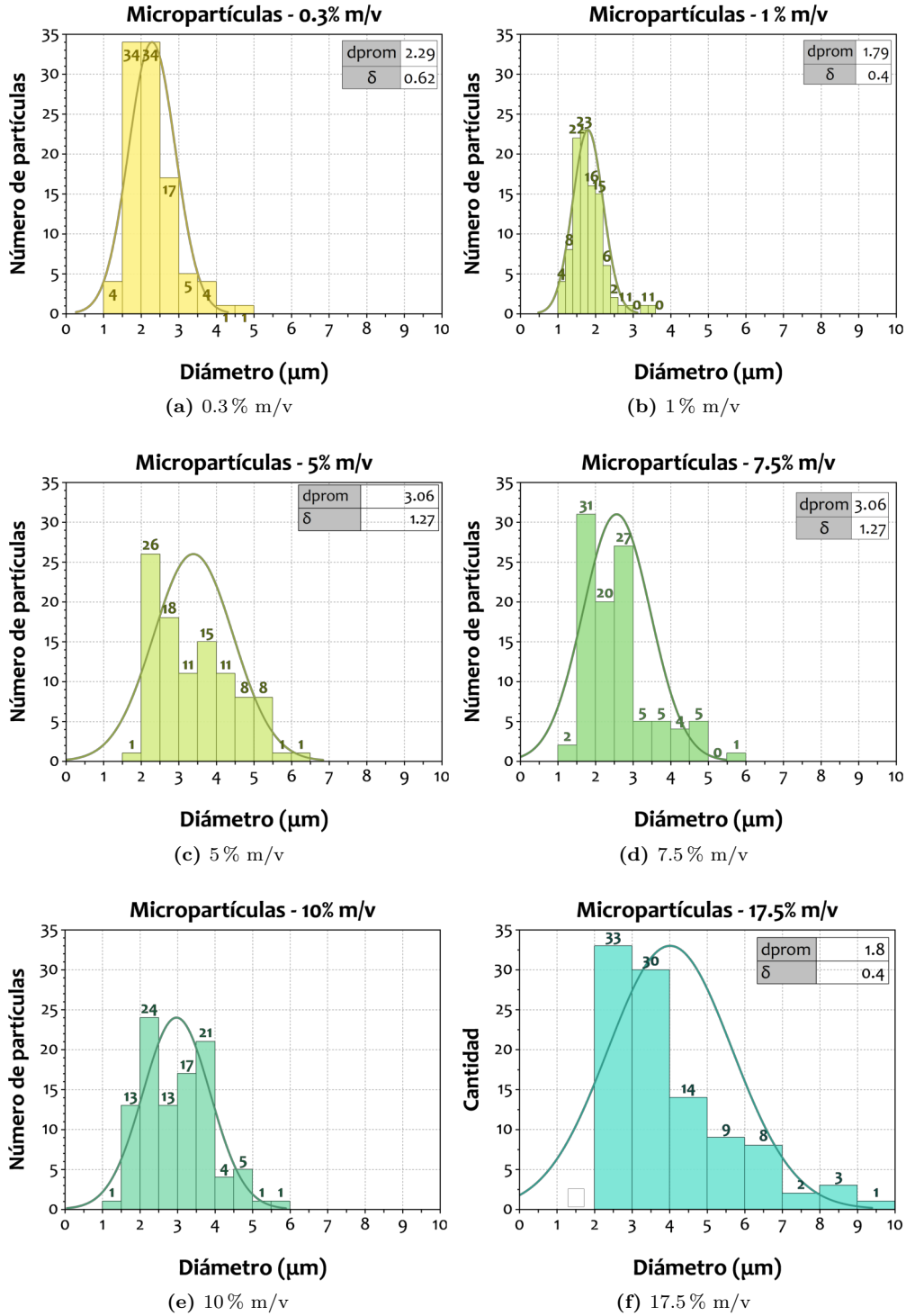


Figura A.4: Histogramas del diámetro de 100 partículas, obtenidos con el software *Image Focus Alpha*, correspondientes a las disoluciones de 0.3 (a), 1 (b), 5 (c), 7.5 (d), 10 (e) y 17.5 (f) %m/v.

DIÁMETRO PROMEDIO DE MICROPARTÍCULAS DE EC

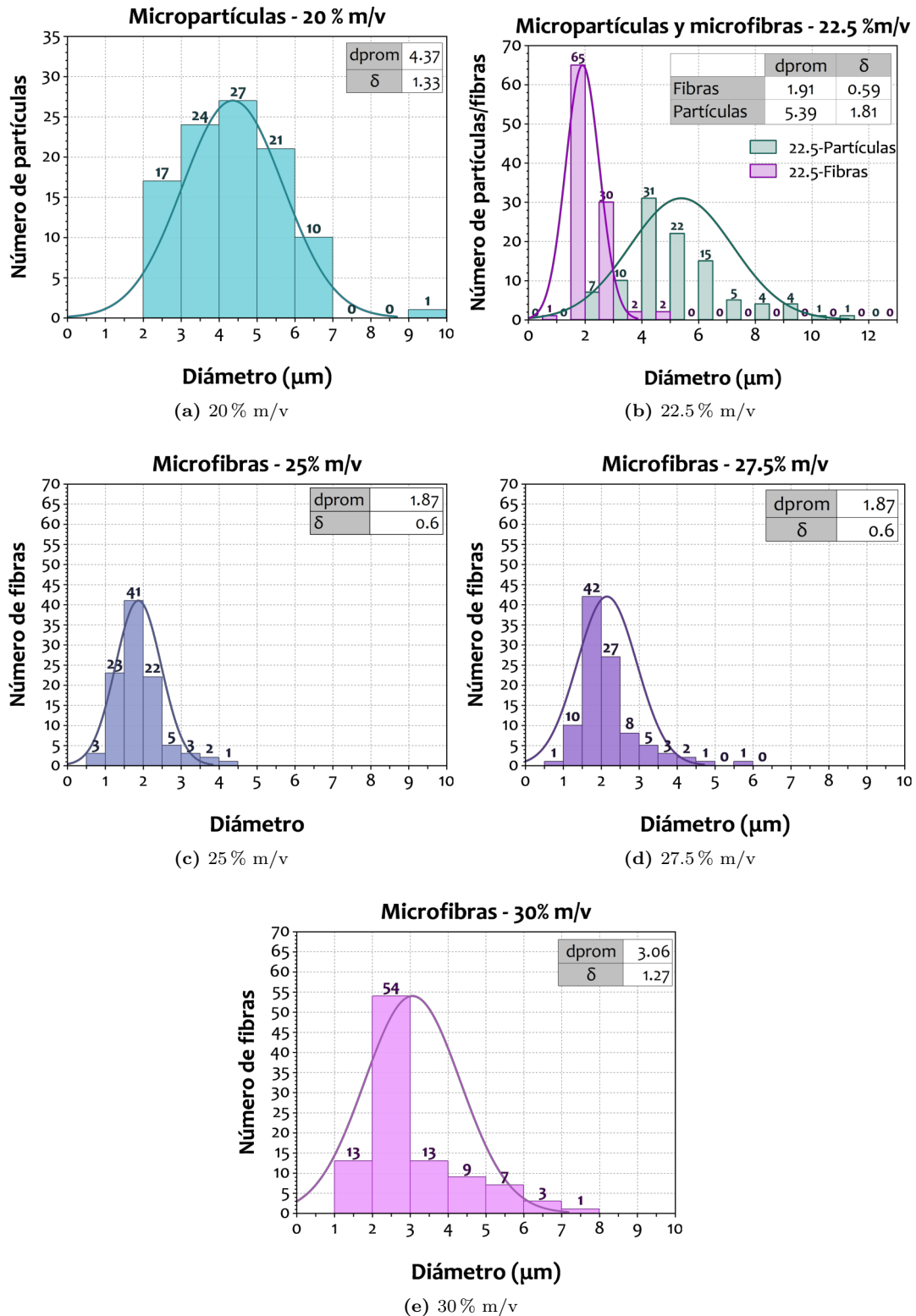


Figura A.5: Histogramas del diámetro de 100 partículas y/o fibras, obtenidos con el software *Image Focus Alpha*, correspondientes a las disoluciones de 20 (a), 22.5 (b), 25 (c), 27.5 (d) y 30 (e) %m/v.



## Apéndice B

# Concentración en ppm

La concentración de los gases en la atmósfera se expresa en ppm. Para determinar dicha concentración partimos de la ecuación del gas ideal

$$PV = NRT,$$

siendo  $P$  la presión,  $V$  el volumen,  $N$  el número de moles,  $R$  la constante de gas ideal y  $T$  la temperatura.

Suponga que se tiene un gas en el volumen  $V_0$ , con  $N_0$  y a condiciones normales,  $P_0 = 1atm = 101,325Pa$  y  $T_0 = 25^{\circ}C = 298.15K$ , cuya ecuación de estado es:

$$P_0V_0 = N_0RT_0. \tag{B.1}$$

Si se agrega otro gas con volumen  $V_c$ , temperatura  $T_c$  y moles  $N_c$  en el mismo lugar, se expandirá hasta abarcar todo el espacio disponible y tendrá la misma presión inicial  $P_0$ , que se puede expresar de la siguiente manera:

$$P_0 = \frac{N_cRT_c}{V_c}. \tag{B.2}$$

Para determinar la concentración en partes por millón, se emplean (B.1) y (B.2),

$$P_0 = \frac{N_cRT_c}{V_c} = \frac{N_0RT_0}{V_0}$$

de donde

$$\frac{V_c}{V_0} = \frac{N_cT_c}{N_0T_0}. \tag{B.3}$$

El número de moles  $N$  se puede determinar a partir de la masa molar ( $M$ ), la masa del compuesto ( $m$ ), su volumen ( $V$ ) y densidad  $\rho$

$$M = \frac{m}{N} \implies N = \frac{m}{M} \quad , \quad \rho = \frac{m}{V} \implies m = \rho V;$$

luego,

$$N = \frac{\rho V}{M} \tag{B.4}$$

que en (B.3) es

$$\frac{V_c}{V_0} = \frac{M_0 \rho_c V_c T_c}{M_c \rho_0 V_0 T_0}. \quad (\text{B.5})$$

A partir de este cociente se puede determinar la concentración en ppm de gases (COV) a medir en la cámara de exposición. Considerando al aire como el gas inicial, se tiene que  $\rho_0 = 1.205 \text{g/cm}^3$ ,  $M_0 = 28.97 \text{g/Mol}$  y el volumen de la cámara de medición es de  $V_0 = 1 \text{L}$  y la temperatura es de  $T_0 = 298.15 \text{K}$ , se sigue entonces

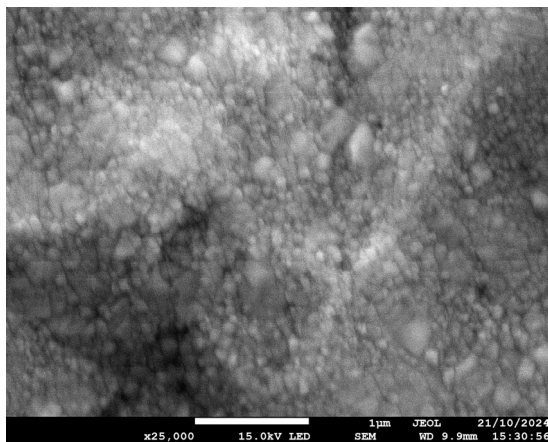
$$C_{ppm} = \frac{(28.97 \text{g/Mol}) \rho_c V_c T_c}{M_c (1.205 \text{g/cm}^3) (1 \text{L}) (298.15 \text{K})} \times 10^3 \quad (\text{B.6})$$

donde  $M_c$  es la masa molar del COV en  $[\text{g/Mol}]$ ,  $T_c$  la temperatura de trabajo en  $[\text{K}]$  y  $V_c$  es el volumen a inyectar en  $[\mu\text{L}]$ ; debido a estas unidades volumétricas se agrega el factor  $\times 10^3$ , para ajustar las unidades  $[\mu\text{L/L}]$  [2].

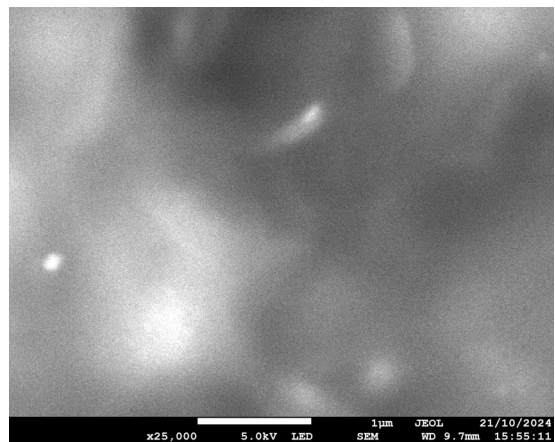
## Apéndice C

# Micrografías SEM

Micrografías SEM de las muestras M0, M1, M2 y M3 con aumentos 25 000× y 50 000×.



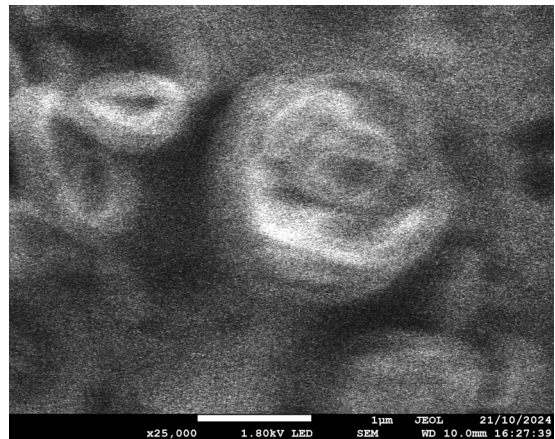
(a) M0 (control negativo), 25 000×



(b) M1 (0.3% m/v), 25 000×

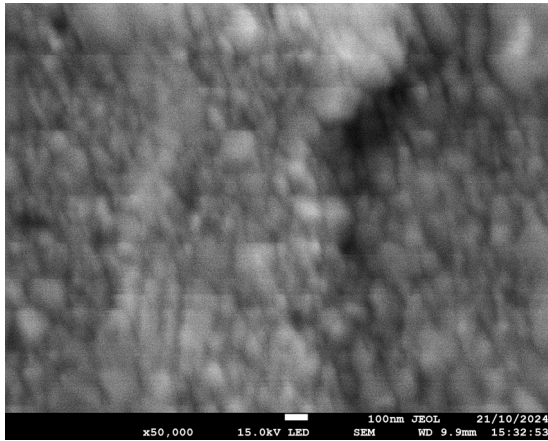


(c) M2 (1% m/v), 25 000×

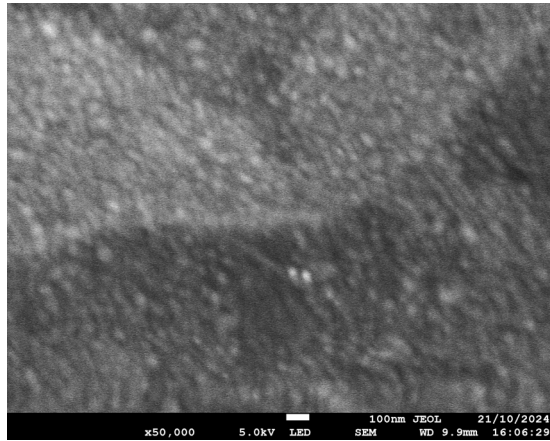


(d) M3 (5% m/v), 25 000×

**Figura C.1:** Micrografías SEM de las partículas generadas por electrocariado con aumento de 25 000×.



(a) M0 (control negativo), 50 000×



(b) M2 (1% m/v), 50 000×

**Figura C.2:** Micrografías SEM de las partículas generadas por electrocariado con aumento de 50 000×

# Bibliografía

- [1] *What is the definition of VOC?* Recuperado el 7 de abril de 2025. EPA, United States Environmental Protection Agency. URL: <https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/what-definition-voc>.
- [2] Ian Chuey Mendoza. «Estudio de la sensibilidad de un sensor QCM de compuestos orgánicos volátiles con micropartículas autoensambladas de etil celulosa». En: *Benemérita Universidad Autónoma de Puebla* (2020). Tesis de Licenciatura. URL: <https://hdl.handle.net/20.500.12371/10128>.
- [3] Anju Mangotra y Shailesh Kumar Singh. «Volatile organic compounds: A threat to the environment and health hazards to living organisms – A review». En: *Journal of Biotechnology* 382 (ene. de 2024), págs. 51-69. ISSN: 0168-1656. DOI: [10.1016/J.JBIOTECH.2023.12.013](https://doi.org/10.1016/J.JBIOTECH.2023.12.013).
- [4] Pedro Catalão Moura, Maria Raposo y Valentina Vassilenko. «Breath volatile organic compounds (VOCs) as biomarkers for the diagnosis of pathological conditions: A review». En: *Biomedical Journal* 46 (4 ago. de 2023), pág. 100623. ISSN: 2319-4170. DOI: [10.1016/J.BJ.2023.100623](https://doi.org/10.1016/J.BJ.2023.100623).
- [5] Luyu Wang. *Metal-organic frameworks for QCM-based gas sensors: A review*. 2020. DOI: [10.1016/j.sna.2020.111984](https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111984).
- [6] Marcos Rodríguez-Torres, Víctor Altuzar, Claudia Mendoza-Barrera, Georgina Beltrán-Pérez, Juan Castillo-Mixcóatl y Severino Muñoz-Aguirre. «Discrimination Improvement of a Gas Sensors' Array Using High-Frequency Quartz Crystal Microbalance Coated with Polymeric Films». En: *Sensors* 20.23 (2020). ISSN: 1424-8220. DOI: [10.3390/s20236972](https://doi.org/10.3390/s20236972).
- [7] National Center for Biotechnology Information (2024). *Resumen del compuesto PubChem para CID 24832091, Etil Celulosa*. Recuperado el 26 de febrero de 2024. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylcellulose>.
- [8] V. V. Myasoedova, L. R. Lyusova, S. V. Kotova, V. A. Optov y A. N. Shchegolikhin. «Effect of the content of ethyl cellulose-rubber blend on physicochemical properties of adhesive compositions». En: *Polymer Science. Series D* 1 (3 2008). ISSN: 1995-4212. DOI: [10.1134/S1995421208030040](https://doi.org/10.1134/S1995421208030040).
- [9] Diana L. Osorio-Arrieta, José L. Muñoz-Mata, Georgina Beltrán-Pérez, Juan Castillo-Mixcóatl, Claudia O. Mendoza-Barrera, Víctor Altuzar-Aguilar y Severino Muñoz-Aguirre. «Reduction of the Measurement Time by the Prediction of the Steady-State Response for Quartz Crystal Microbalance Gas Sensors». En: *Sensors* 18.8 (2018). ISSN: 1424-8220. DOI: [10.3390/s18082475](https://doi.org/10.3390/s18082475).
- [10] Tengyu He y Jesse V. Jokerst. «Structured micro/nano materials synthesized via electrospray: a review». En: *Biomaterials Science* 8 (20 oct. de 2020), págs. 5555-5573. ISSN: 2047-4849. DOI: [10.1039/DOBM01313G](https://doi.org/10.1039/DOBM01313G).
- [11] *¿Qué son los compuestos orgánicos volátiles?* Recuperado el 25 de mayo de 2025. OrozcoLab. URL: <https://www.orozcolab.info/que-son-los-compuestos-organicos-volatiles>.

- [12] *Compuestos orgánicos volátiles, normativa y tratamiento*. Recuperado el 25 de mayo de 2025. QUIMICA DNI. URL: <https://www.quimicadni.es/compuestos-organicos-volatiles-normativa-y-tratamiento.html>.
- [13] *CFR, 2025. Code of Federal Regulations, Title 40: Protection of Environments. Chapter 1: Environmental Protection Agency, Subchapter C, Part 51, Subpart F, 51100*. Inglés. Recuperado el 22 de mayo de 2025. URL: <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-C/part-51/subpart-F/section-51.100>.
- [14] Jessica P. Garzón, José I. Huertas, Miguel Magaña, María E. Huertas, Beatriz Cárdenas, Takuro Watanabe, Tsuneaki Maeda, Shinji Wakamatsu y Salvador Blanco. «Volatile organic compounds in the atmosphere of Mexico City». En: *Atmospheric Environment* 119 (2015). ISSN: 18732844. DOI: [10.1016/j.atmosenv.2015.08.014](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.014).
- [15] Anton Amann, Ben De Lacy Costello, Wolfram Miekisch, Jochen Schubert, Bogusław Buszewski, Joachim Pleil, Norman Ratcliffe y Terence Risby. «The human volatilome: Volatile organic compounds (VOCs) in exhaled breath, skin emanations, urine, feces and saliva». En: *Journal of Breath Research* 8 (3 2014). ISSN: 17527163. DOI: [10.1088/1752-7155/8/3/034001](https://doi.org/10.1088/1752-7155/8/3/034001).
- [16] Valentine Saasa, Thomas Malwela, Mervyn Beukes, Matlou Mokgotho, Chaun-Pu Liu y Bonex Mwakikunga. «Sensing Technologies for Detection of Acetone in Human Breath for Diabetes Diagnosis and Monitoring». En: *Diagnostics* 8 (1 ene. de 2018), pág. 12. DOI: [10.3390/DIAGNOSTICS8010012](https://doi.org/10.3390/DIAGNOSTICS8010012).
- [17] Kankan Swargiary, Pannathorn Jitpratak, Akhilesh Kumar Pathak y Charusluk Viphavakit. «Low-Cost ZnO Spray-Coated Optical Fiber Sensor for Detecting VOC Biomarkers of Diabetes». En: *Sensors* 23 (18 sep. de 2023). ISSN: 14248220. DOI: [10.3390/S23187916](https://doi.org/10.3390/S23187916).
- [18] National Center for Biotechnology Information (2024). *Resumen del compuesto PubChem para CID 702, Etanol*. Recuperado el 2 de septiembre de 2024. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol>.
- [19] National Center for Biotechnology Information (2024). *Resumen del compuesto PubChem para CID 8857, Acetato de etilo*. Recuperado el 2 de septiembre de 2024. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethyl-Acetate>.
- [20] National Center for Biotechnology Information (2024). *Resumen del compuesto PubChem para CID 8900, Heptano*. Recuperado el 4 de septiembre de 2024. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Heptane>.
- [21] Yan Chen Li, Zike Wang, Tianning Zhao, Hua Li, Jingkun Jiang y Jianhuai Ye. «Electronic nose for the detection and discrimination of volatile organic compounds: Application, challenges, and perspectives». En: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 180 (2024), pág. 117958. ISSN: 0165-9936. DOI: [10.1016/j.trac.2024.117958](https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117958).
- [22] Lu Cheng, Qing Hao Meng, Achim J. Lilienthal y Pei Feng Qi. *Development of compact electronic noses: A review*. 2021. DOI: [10.1088/1361-6501/abef3b](https://doi.org/10.1088/1361-6501/abef3b).
- [23] Justin D.M. Martin, Falzone Claudia y Anne Claude Romain. «How well does your e-nose detect cancer? Application of artificial breath analysis for performance assessment». En: *Journal of Breath Research* 18 (2 2024). ISSN: 17527163. DOI: [10.1088/1752-7163/ad1d64](https://doi.org/10.1088/1752-7163/ad1d64).
- [24] *The Electronic Nose*. Recuperado el 07 de febrero de 2025. SlideServe. URL: <https://www.slideserve.com/jorryn/the-electronic-nose>.
- [25] Luyu Wang, Jia Song y Chunyang Yu. «The utilization and advancement of quartz crystal Microbalance (QCM): A mini review». En: *Microchemical Journal* 199 (abr. de 2024), pág. 109967. ISSN: 0026-265X. DOI: [10.1016/J.MICROC.2024.109967](https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2024.109967).

- [26] Antonio Arnau y David Soares. «Fundamentals of Piezoelectricity». En: *Piezoelectric Transducers and Applications*. Ed. por Antonio Arnau Vives. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, págs. 1-38. ISBN: 978-3-540-77508-9. DOI: [10.1007/978-3-540-77508-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-540-77508-9_1).
- [27] Iva Chianella. «QCM Strategies for Fundamental and Applied Measurements on Particles and Formulations». En: *Piezoelectric Sensors*. Ed. por Peter Lieberzeit. Cham: Springer International Publishing, 2024, págs. 79-104. ISBN: 978-3-031-53785-1. DOI: [10.1007/5346\\_2023\\_35](https://doi.org/10.1007/5346_2023_35).
- [28] *Simplified Diagram Of Piezo Electric*. Recuperado el 21 de enero de 2025. User Manual y Diagram Library. URL: <https://arasy8keguidefix.z13.web.core.windows.net/simplified-diagram-of-piezo-electric.html>.
- [29] H. F. Tiersten. *Linear Piezoelectric Plate Vibrations*. 1.<sup>a</sup> ed. Cap. 5, págs. 9-61. ISBN: 978-1-4899-6453-3. DOI: [10.1007/978-1-4899-6453-3](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6453-3).
- [30] Dimitrios Papathanasopoulos, Konstantinos Giannousakis, E. Dermatas y Epaminondas Mitronikas. «Vibration Monitoring for Position Sensor Fault Diagnosis in Brushless DC Motor Drives». En: *Energies* 14 (abr. de 2021), pág. 2248. DOI: [10.3390/en14082248](https://doi.org/10.3390/en14082248).
- [31] *Ethyl Cellulose*. árabe. Recuperado el día 10 de febrero de 2025. chemistrysources. URL: <https://chemistrysources.com/%D8%B3%D9%8A%D9%84%D9%8A%D9%88%D9%84%D9%88%D8%B2-%D8%A7%D9%84%D8%A5%D9%8A%D8%AB%D9%8A%D9%84-ethyl-cellulose/>.
- [32] *Modelo 3D de la etil celulosa*. MolView. URL: <https://embed.molview.org/v1/?mode=balls&cid=24832091&bg=white>.
- [33] Prakash N. Kendre, Deepak Lokwani, Ajinkya Pote, Sudarshan Singh, Titilope J. Jayeoye y Bhupendra G. Prajapati. «Potential Technologies to Develop Cellulose Beads and Microspheres». En: *Engineering Materials*. 2023. DOI: [10.1007/978-981-99-1655-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-981-99-1655-9_6).
- [34] M. Moreno Acosta. «Caracterización de sensores de microbalanza de cristal de cuarzo con respecto al espesor de una película sensible de etil celulosa». Licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2020. URL: <https://hdl.handle.net/20.500.12371/22884>.
- [35] Marcos Rodríguez-Torres, Víctor Altuzar, Claudia Mendoza-Barrera, Georgina Beltrán-Pérez, Juan Castillo-Mixcóatl y Severino Muñoz-Aguirre. «Acetone Detection and Classification as Biomarker of Diabetes Mellitus Using a Quartz Crystal Microbalance Gas Sensor Array». En: *Sensors* 23.24 (2023). ISSN: 1424-8220. DOI: [10.3390/s23249823](https://doi.org/10.3390/s23249823).
- [36] Jingwei Xie, Jiang Jiang, Pooya Davoodi, M. P. Srinivasan y Chi Hwa Wang. «Electrohydrodynamic atomization: A two-decade effort to produce and process micro-/nanoparticulate materials». En: *Chemical Engineering Science* 125 (mar. de 2015), págs. 32-57. ISSN: 0009-2509. DOI: [10.1016/J.CES.2014.08.061](https://doi.org/10.1016/J.CES.2014.08.061).
- [37] National Center for Biotechnology Information (2024). *Resumen del compuesto PubChem para CID 962, Agua*. Idioma original: inglés. Recuperado el 2 de octubre de 2024. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Water>.
- [38] National Center for Biotechnology Information (2024). *Resumen del compuesto PubChem para CID 180, Acetona*. Recuperado el 2 de octubre de 2024. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetone>.
- [39] Orlando J. Domínguez, María A. Toro y Emilio M. Serrano. «ENSEÑANZA DEL CONCEPTO DE FUERZAS INTERMOLECULARES EN INGENIERÍA QUÍMICA: SU RELACIÓN CON PROPIEDADES MEDIBLES». En: *Formación universitaria* 7 (5 2014), págs. 15-22. ISSN: 0718-5006. DOI: [10.4067/S0718-50062014000500003](https://doi.org/10.4067/S0718-50062014000500003).
- [40] Gaofeng Zheng, Ping Zhu, Lingling Sun, Jiaxin Jiang, Juan Liu, Xiang Wang y Wenwang Li. «Thin film zinc oxide gas sensor fabricated using near-field electrospray». En: *AIP Advances* 6.12 (dic. de 2016), pág. 125306. ISSN: 2158-3226. DOI: [10.1063/1.4971273](https://doi.org/10.1063/1.4971273).

- [41] Wenwang Li, Jinghua Lin, Xiang Wang, Jiaxin Jiang, Shumin Guo y Gaofeng Zheng. «Electrospray Deposition of ZnO Thin Films and Its Application to Gas Sensors». En: *Micromachines* 2018, Vol. 9, Page 66 9 (2 feb. de 2018), pág. 66. ISSN: 2072-666X. DOI: [10.3390/MI9020066](https://doi.org/10.3390/MI9020066).
- [42] Xiangxiang Fan, Yajuan Xu, Chenyan Ma y Wuming He. «In-situ growth of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles based on electrospray for an acetone gas sensor». En: *Journal of Alloys and Compounds* 854 (2021), pág. 157234. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157234>.
- [43] Canio Noce, ed. *Modern Physics*. 2053-2563. IOP Publishing, 2020. ISBN: 978-0-7503-2678-0. DOI: [10.1088/978-0-7503-2678-0](https://doi.org/10.1088/978-0-7503-2678-0).
- [44] Anshida Mayeen, Leyana K. Shaji, Anju K. Nair y Nandakumar Kalarikkal. «Chapter 12 - Morphological Characterization of Nanomaterials». En: *Characterization of Nanomaterials*. Ed. por Sneha Mohan Bhagyaraj, Oluwatobi Samuel Oluwafemi, Nandakumar Kalarikkal y Sabu Thomas. Micro and Nano Technologies. Woodhead Publishing, 2018, págs. 335-364. ISBN: 978-0-08-101973-3. DOI: [10.1016/B978-0-08-101973-3.00012-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00012-2).
- [45] Brandon Ohl. *What Does BSE Stand For? Backscattered Electron*. Recuperado el 16 de enero de 2025. Materials Science Engineering Student. URL: <https://mstudent.com/what-does-bse-stand-for-backscattered-electron/>.
- [46] D. Brabazon y A. Raffer. «Chapter 3 - Advanced Characterization Techniques for Nanostructures». En: *Emerging Nanotechnologies for Manufacturing*. Ed. por Waqar Ahmed y Mark J. Jackson. Micro and Nano Technologies. Boston: William Andrew Publishing, 2010, págs. 59-91. ISBN: 978-0-8155-1583-8. DOI: [10.1016/B978-0-8155-1583-8.00003-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1583-8.00003-X).
- [47] *Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo*. Recuperado el 15 de enero de 2025. Universitat Politècnica de València. URL: <https://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>.
- [48] Noureddine Abidi. «Introduction to FTIR Microspectroscopy». En: *FTIR Microspectroscopy: Selected Emerging Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2021, págs. 1-12. ISBN: 978-3-030-84426-4. DOI: [10.1007/978-3-030-84426-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-84426-4_1).
- [49] Emily Moore. «The Principles of FTIR Spectroscopy». En: *Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR): Methods, analysis and research insights*. Nova Science Publishers, Inc, 2016, págs. 2-7. ISBN: 9781536103830. URL: <https://research.ebsco.com/linkprocessor/plink?id=f9f717f7-eeed-3595-b094-bbe3da3d039d>.
- [50] Simon Thain PhD. *IR Spectroscopy and FTIR Spectroscopy: How an FTIR Spectrometer Works and FTIR Analysis*. Recuperado el 06 de febrero de 2025. Technology Networks. URL: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/ir-spectroscopy-and-ftir-spectroscopy-how-an-ftir-spectrometer-works-and-ftir-analysis-363938>.
- [51] Eduarda Mendes y Noelia Duarte. «Mid-Infrared Spectroscopy as a Valuable Tool to Tackle Food Analysis: A Literature Review on Coffee, Dairies, Honey, Olive Oil and Wine». En: *Foods* 10 (feb. de 2021), pág. 477. DOI: [10.3390/foods10020477](https://doi.org/10.3390/foods10020477).
- [52] Alejandra María Zembrano Aguilar. «Aproximación conceptual al análisis térmico y sus principales aplicaciones». Maestría. Universidad Nacional de Colombia, 29 de ago. de 2015. URL: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/55271>.
- [53] Abbas B. *Thermogravimetric Analysis (TGA): A Definitive Guide*. Recuperado el 04 de febrero de 2025. PSIBERG. URL: <https://psiberg.com/thermogravimetric-analysis/>.
- [54] *Understanding DSC Testing: Principles and Applications*. Recuperado el 05 de febrero de 2025. Qualitest: Advanced Testing Technologies. URL: <https://www.worldoftest.com/articles/understanding-dsc-testing-principles-and-applications?form=MGOAV3>.

- [55] ¿Qué es el análisis por calorimetría diferencial de barrido? Recuperado el 05 de febrero de 2025. Linseis: pushing boundaries. URL: <https://www.linseis.com/es/metodos-de-analisis-termico/calorimetria-diferencial-de-barrido/?form=MGOAV3>.
- [56] Elmira Ghanbari, Stephen J. Picken y Jan H. van Esch. «Analysis of differential scanning calorimetry (DSC): determining the transition temperatures, and enthalpy and heat capacity changes in multicomponent systems by analytical model fitting». En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 148 (22 2023). ISSN: 15882926. DOI: [10.1007/s10973-023-12356-1](https://doi.org/10.1007/s10973-023-12356-1).
- [57] Pedro Martín Mondragón Cortez. «Análisis de los espectros de infrarrojo». En: *Principios y aplicaciones de la espectroscopía de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas*. México, Guadalajara: CIATEJ, 2020, págs. 66-82. URL: <http://ciatej.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1023/743>.
- [58] *FTIR Functional Group Database Table with Search*. Recuperado el 23 de abril de 2025. InstaNano. URL: <https://instanano.com/all/characterization/ftir/ftir-functional-group-search/>.
- [59] *Infrared Spectroscopy Absorption Table*. Recuperado el 20 de abril de 2025. LibreTexts. URL: [https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Reference/Reference\\_Tables/Spectroscopic\\_Reference\\_Tables/Infrared\\_Spectroscopy\\_Absorption\\_Table](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table).
- [60] M. Davidovich-Pinhas, S. Barbut y A. G. Marangoni. «Physical structure and thermal behavior of ethylcellulose». En: *Cellulose* 21 (5 2014). ISSN: 09690239. DOI: [10.1007/s10570-014-0377-1](https://doi.org/10.1007/s10570-014-0377-1).