

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD  
CATÓLICA DEL PERÚ**

**Escuela de Posgrado**



Utilización de una Nariz Electrónica elaborada a partir de  
MOS para la evaluación y diferenciación de la calidad del  
Pisco peruano

Tesis para obtener el grado académico de Magíster en Ingeniería y  
Ciencia de los Materiales que presenta:

***Karina Beatriz Visurraga Mariño***

Asesor:

***Dra. María del Rosario Sun Kou***

Lima, 2023

## Informe de Similitud

Yo, María del Rosario Sun Kou, docente de la Escuela de Posgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesora de la tesis de investigación titulada. **Utilización de una nariz electrónica elaborada a partir de MOS para la evaluación y diferenciación de la calidad del pisco peruano**, de la autora Karinna Beatriz Visurraga Mariño,

dejo constancia de lo siguiente:

- El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 19.%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 16/03/2023.
- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de Suficiencia Profesional, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha:

San Miguel 16 de marzo de 2023

Apellidos y nombres del asesor: Sun Kou, María del Rosario	
DNI: 10831187	
ORCID: 0000-0002-0432- 3013	
Firma	

## RESUMEN

El objetivo de la presente tesis es realizar la diferenciación de las variedades de Pisco (Italia y Quebranta) que cumplan con la Denominación de Origen, así como la diferenciación del Pisco Quebranta con mezclas adulteradas con aguardiente de caña en diferentes proporciones. Para esta investigación se utilizó una nariz electrónica conformada por un arreglo de sensores basados en óxidos metálicos ( $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ) y composites a base de mezcla de óxidos en diferentes proporciones: ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4, ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:2 y ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1. Estos materiales fueron dopados con Pt y/o Pd y adicionalmente fueron recubiertos con zeolita-Y. Este material funciona como un tamiz molecular que discrimina moléculas por su tamaño y forma. Para la preparación de los óxidos metálicos se utilizó el método sol-gel, y para el dopaje se utilizó el método por impregnación húmeda. La caracterización de los materiales se realizó mediante las siguientes técnicas: DRX, SEM-EDS y FRX, con las que se lograron determinar las estructuras cristalinas y se pudo confirmar la presencia de los dopantes. Asimismo, por espectroscopía Raman se confirmó la presencia de vacancia de oxígenos superficiales, lo cual fue asociado con el incremento en la respuesta del sensor.

La información de las respuestas obtenidas del análisis de sensado fue procesada utilizando la técnica de Análisis de Componentes Principales (PCA), esta técnica es un método estadístico multivariado que produce nuevas variables, denominadas componentes principales, a partir de transformaciones lineales de las variables originales, de modo tal que estas nuevas variables maximicen la Varianza Total que indica el nivel de confianza de los resultados. El PCA permite visualizar la diferenciación entre las variedades de pisco, así como la diferenciación frente a un pisco adulterado.

Los sensores que mostraron una buena diferenciación de las muestras de Pisco según las variedades Italia y Quebranta son: ( $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ )1:4, ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ )1:2, ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1, 0.05% Pt ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1, 0.1% Pt ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ )4:1, 0.05% -0.05% Pt-Pd( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1, 0.05% - 0.1% Pt-Pd( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1, 0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$  y 0.05% -0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$ .

El sensor ( $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ) 4:1 es el que muestra una mayor sensibilidad y mayor capacidad para diferenciar las mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), especialmente en las mezclas con menor concentración de AC. Asimismo, la capacidad de diferenciación mejora con el recubrimiento de zeolita-Y en los siguientes sensores: 0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$  y 0.05%-0.1% Pt-Pd/ $\text{SnO}_2$ .

**Palabras clave:** Sensores de gases, composite a base de mezcla de óxidos,  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ , zeolita-Y, nariz electrónica, variedad de Pisco.

## ABSTRACT

The aim of this thesis is to differentiate the varieties of Pisco (Italia and Quebranta) that act in accordance with the Denomination of Origin, as well as the differentiation of Pisco Quebranta with mixtures adulterated with cane liquor in different proportions. For this research, an electronic nose was used, constituted by an array of sensors based on metal oxides ( $\text{SnO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ ) and composites based on oxides mixtures in different proportions: ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4, ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:2 and ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1. These materials were doped with Pt and/or Pd and additionally they were coated with zeolite-Y. This material works as a molecular sieve that discriminates molecules by their size and shape. For the preparation of metal oxides, the sol-gel method was used. And for doping, the wet impregnation method was used. The characterization of the materials was performed using the following techniques: XRD, SEM-ED and XRF, with these techniques was possible the determination of the crystalline structures and the presence of dopants was confirmed. Raman spectroscopy confirmed the presence of surface oxygen vacancies, it was associated with the increase of the sensor response.

The information obtained from the sensing analysis was processed using the Principal Component Analysis (PCA) technique. This technique is a multivariate statistical method that produces new variables, called principal components from linear transformations of the original variables, in such a way that these new variables maximize the Total Variance that indicates the confidence level of the results. The PCA allows to visualize the differentiation between the varieties of Pisco, as well as the differentiation against an adulterated Pisco.

The sensors that showed a good differentiation of the Pisco samples according to the Italia and Quebranta varieties are: ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ )1:4, ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ )1:2, ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1, 0.05% Pt ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1, 0.1% Pt ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ )4:1, 0.05% -0.05% Pt-Pd( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1, 0.05% -0.1% Pt-Pd( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1, 0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$  and 0.05% -0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$ .

The ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 sensor is the one that shows greater sensitivity and greater capacity to differentiate the mixtures of Pisco with cane liquor (CA), especially in the mixtures with lower concentration of CA. Besides, the differentiation capacity improves with the zeolite-Y coating in the following sensors: 0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$  and 0.05%-0.1% Pt-Pd/ $\text{SnO}_2$ .

**Keywords:** Gas sensors, composite based on mixed oxides,  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ , zeolite-Y, electronic nose, variety of Pisco.

## **Dedicatoria**

A mi querida familia por estar siempre a mi lado, apoyándome y brindándome su amor incondicional.

A mi Henry, hermano de mi corazón, sé que estas aquí conmigo, te amo.

Para ti querido Bryan, querido amigo, también te fuiste tan pronto... todo mi cariño.

A mis amigos, mis amigos queridos que siempre están a mi lado, brindándome su cariño, tiempo, paciencia. A cada uno de ustedes los amo hasta el infinito y más allá...

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi querida asesora, Dra. Rosario Sun, por su invaluable apoyo en toda esta etapa, no hay palabras que puedan expresar mi profundo agradecimiento.

Quisiera agradecer a PROCENCIA - CONCYTEC por la oportunidad de haber trabajado en el proyecto de investigación "Evaluación y diferenciación de la calidad del pisco en concordancia con la denominación de origen", contrato 051-2018-FONDECYT-BM- IADT-AV y por el financiamiento para la realización de la presente tesis.

A mis queridos amigos Fabiola Bravo y Jorge Trevejo, su apoyo constante fue clave para poder culminar la tesis, definitivamente el mejor equipo.

A los miembros del grupo de Investigación: Dr. Freddy Rojas, Dr. Celso de la Cruz y Mag. Kevin Acuña, por su apoyo en la configuración de la nariz electrónica y en toda la logística.

Al Centro de Caracterización de Materiales (CAMPUCP), especialmente al Dr. Andrés Guerra, por permitirme el uso de los equipos de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman.

Al profesor Eric Cosio por su apoyo para el uso de algunos de sus equipos.

A la Universidad de Ingeniería y Tecnología, especialmente a Juan Carlos Rodríguez, Jimena Tello y Anibal Alviz, por su apoyo para el uso del equipo de Fluorescencia de Rayos X.

# ÍNDICE

RESUMEN

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABLAS

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	FORMULACIÓN DEL PROBLEMA:.....	3
3	OBJETIVOS .....	5
3.1	Objetivo General.....	5
3.2	Objetivos Específicos.....	5
4	MARCO TEÓRICO .....	6
4.1	El Pisco.....	6
4.2	Nariz electrónica .....	7
4.3	Óxidos metálicos semiconductores (MOS) y su aplicación como sensores de gases. 9	
4.3.1	Mecanismo de reacción.....	10
4.3.2	Tamaño de grano .....	11
4.3.3	Óxido Semiconductor SnO <sub>2</sub> .....	13
4.3.4	Óxido Semiconductor TiO <sub>2</sub> .....	14
4.3.5	Materiales compuestos (composites) a base de mezcla de óxidos metálicos .....	16
4.3.6	Efecto del dopaje.....	19
4.3.7	Zeolita-Y.....	21
4.3.8	Análisis de componentes principales (PCA) .....	22
5	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
5.1	Preparación del óxido de estaño (SnO <sub>2</sub> ).....	24
5.2	Preparación del óxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	24
5.3	Preparación de los composites a base de mezcla de óxidos metálicos (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ). 25	
5.4	Preparación de los óxidos de estaño dopados y co-dopados con platino y paladio (Pt / Pd) 25	
5.5	Preparación de los composites a base de la mezcla de óxidos (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) dopados y co-dopados con platino y paladio (Pt/Pd).....	26
5.6	Preparación de los sensores sin y con recubrimiento de zeolita-Y .....	27
5.7	Caracterización de los óxidos metálicos.....	28
5.7.1	Difracción de Rayos X (DRX) .....	28
5.7.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).....	29

5.7.3	Espectroscopía RAMAN.....	29
5.7.4	Fluorescencia de rayos X (FRX).....	29
5.8	Análisis de los Piscos.....	30
5.9	Conformación de la nariz electrónica.....	30
5.10	Tratamiento estadístico de las señales de sensado.....	32
6	RESULTADOS y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	33
6.1	Preparación de los óxidos metálicos puros y de los composites a base de mezcla de óxidos metálicos (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ).....	33
6.2	Caracterización de los materiales.....	36
6.2.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	36
6.5	Análisis de Componentes Principales (PCA) de las señales obtenidas en el sensado de los Piscos utilizando sensores sin y con recubrimiento de zeolita.....	66
6.6	Análisis Estadístico (PCA) de las señales obtenidas en el sensado de mezclas de pisco con aguardiente de caña.....	76
7	CONCLUSIONES.....	83
8	BIBLIOGRAFÍA.....	86
9	ANEXOS.....	95
9.1	Anexo 1.....	95
9.2	Anexo 2.....	98

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema comparativo entre la nariz biológica y la electrónica .....	8
<b>Figura 2.</b> Mecanismo de reacción de un sensor de SnO <sub>2</sub> a) en un ambiente atmosférico y b) en contacto con HCHO.....	11
<b>Figura 3.</b> Modelo esquemático que explica la influencia del tamaño de los granos en la sensibilidad de los sensores de gases. a) D>>2L, b) D≥ 2L, c) D< 2L. ....	12
<b>Figura 4.</b> Estructuras de los polimorfos de SnO <sub>2</sub> : a) tipo rutilo (P421mm) o tipo CaCl <sub>2</sub> (Pnm), b) tipo α-PbO <sub>2</sub> (Pbcn), c) tipo pirita (Pa3), d) tipo ZrO <sub>2</sub> (Pbca), e) tipo fluorita (Fm3m) y f) tipo cotunnita (Pnam).....	13
<b>Figura 5.</b> a) Celda unitaria del rutilo. b) Estructura del rutilo representada por cadenas de octaedros TiO <sub>6</sub> .....	15
<b>Figura 6.</b> a) Celda unitaria de la anatasa. b) Estructura de la anatasa representada por cadenas de octaedros TiO <sub>6</sub> .....	15
<b>Figura 7.</b> Mecanismo de sensado del composite SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> . a. Bandas de energía de los óxidos puros. b. Banda de energía del composite SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> . c. Banda de energía del composite expuesto al aire y d. expuesto al etanol. ....	19
<b>Figura 8.</b> Mecanismo de sensitización de los óxidos metálicos dopados con metales. a. Sensitización electrónica. b. Sensitización química .....	21
<b>Figura 9.</b> Representación esquemática de la zeolita -Y, las jaulas de sodalita están unidas entre sí a través de anillos dobles de seis miembros que forman la super-jaula; los átomos de silicio y aluminio están colocados en los vértices y conectados por líneas.....	22
<b>Figura 10.</b> Interpretación geométrica de los componentes principales en un análisis PCA .....	24
<b>Figura 11.</b> a. Sustratos de alúmina con electrodos de platino con depósitos de (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4. b. Sustratos de alúmina con electrodos de platino con depósitos de (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> )1:4 – ZY, secadas a 80°C. c. Sustratos de alúmina con electrodos de platino con depósitos de (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> )1:4 – ZY, calcinadas a 450°C .....	28
<b>Figura 12.</b> Sistema de nariz electrónica.. .....	31
<b>Figura 13.</b> Señales de respuesta del sensor para tres ciclos de sensado. ....	32
<b>Figura 14.</b> Comparación de los resultados de PCA de dos diferentes sensores para dos variedades de pisco QI y QQ. ....	33
<b>Figura 15.</b> Patrón de difracción de rayos X del óxido de estaño (SnO <sub>2</sub> ). ....	37
<b>Figura 16.</b> Patrón de difracción de rayos X del óxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	37

<b>Figura 17.</b> Patrones de difracción de rayos X del óxido de estaño sin dopaje, dopado y codopado en distintas proporciones con Pt y codopado con Pt y Pd. ....	38
<b>Figura 18.</b> Ampliación en el rango 25-40°. de los patrones de difracción de rayos X del óxido de estaño sin dopaje, dopado con Pt y codopado con Pt y Pd. ....	39
<b>Figura 19.</b> Patrones de difracción del SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> y los composites (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) (1:4), (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) (1:2), y (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) (4:1). ....	41
<b>Figura 20.</b> Patrones de difracción de rayos X del composite (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) (4:1) sin dopar, dopado con Pt y copado con Pt y Pd. ....	43
<b>Figura 21.</b> Ampliación en el rango 25-40° de los patrones de difracción de rayos X del composite (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) (4:1) sin dopar, dopado con Pt y copado con Pt y Pd. ....	44
<b>Figura 22.</b> Micrografías de la muestra SnO <sub>2</sub> con aumentos de a. 30000X b. 60000X.....	46
<b>Figura 23.</b> Micrografías de la muestra TiO <sub>2</sub> con aumentos de a. 3000X b. 6000X.....	46
<b>Figura 24.</b> Micrografías de la muestra (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4 con aumentos de a. 10000X b. 25000X .....	47
<b>Figura 25.</b> Micrografías de la muestra (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2 con aumentos de a. 3000X b. 6000X .....	47
<b>Figura 26.</b> Micrografías de la muestra (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 con aumentos de a. 16000X b. 30000X .....	48
<b>Figura 27.</b> Espectro Raman del SnO <sub>2</sub> .....	50
<b>Figura 28.</b> Espectro Raman del TiO <sub>2</sub> .....	51
<b>Figura 29.</b> Comparación de los espectros Raman de las muestras: SnO <sub>2</sub> sin dopar, dopado con Pt y co-dopado con Pt y Pd.....	52
<b>Figura 30.</b> Comparación del espectro Raman del TiO <sub>2</sub> y los composites (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4, (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2, y (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1, ampliación del espectro en el rango 100-210 cm <sup>-1</sup> ....	53
<b>Figura 31.</b> Comparación del espectro Raman del SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> y los composites (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4, (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2, y (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1, ampliación del espectro en el rango 300-820 cm <sup>-1</sup> . ....	53
<b>Figura 32.</b> Espectro FRX de la muestra 0.1% Pt/SnO <sub>2</sub> .....	54
<b>Figura 33.</b> Espectro FRX de la muestra 0.05%-0.1% Pt-Pd/SnO <sub>2</sub> .....	55
<b>Figura 34.</b> Espectro FRX de la muestra 0.05%Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1.....	55
<b>Figura 35.</b> Espectro FRX de la muestra 0.1%Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1.....	56
<b>Figura 36.</b> Espectro FRX de la muestra 0.05%-0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 .....	56
<b>Figura 37.</b> Espectro FRX de la muestra 0.05%-0.1% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 .....	57

<b>Figura 38.</b> Señales de respuesta de los sensores a base de $\text{TiO}_2$ , $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 1:4, $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 1:2, y $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 4:1, en contacto con los compuestos volátiles del Pisco QI .....	60
<b>Figura 39.</b> Señales de respuesta de los sensores a base de a. $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 1:4, b. $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 1:2, y c. $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 4:1, sin y con recubrimiento de zeolita-Y en contacto con los compuestos volátiles del Pisco QI .....	60
<b>Figura 40.</b> Señales de respuesta de los sensores a base de $\text{SnO}_2$ dopados con Pt y co-dopados con Pd en contacto con los compuestos volátiles del Pisco QI. ....	62
<b>Figura 41.</b> Señales de respuesta de los sensores a base de: a. 0.05% Pt/ $\text{SnO}_2$ , b. 0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$ , c. 0.05%-0.1% Pt-Pd / $\text{SnO}_2$ , d. 0.05%-0.05% Pt-Pd / $\text{SnO}_2$ , e. 0.05% Pd/ $\text{SnO}_2$ , f. 0.1% Pd/ $\text{SnO}_2$ , sin y con recubrimiento de zeolita-Y en contacto con los compuestos volátiles del Pisco QI.....	63
<b>Figura 42.</b> Señales de respuesta de los sensores a base del composite $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 4:1 sin dopaje, dopados con Pt y co-dopados con Pt y Pd en contacto con los compuestos volátiles del Pisco QI .....	65
<b>Figura 43.</b> Señales de respuesta de los sensores a base del composite $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 1:4. a. 0.05% Pt $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 4:1 sin y con zeolita, b. 0.1% Pt $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 4:1 sin y con zeolita, c. 0.05% - 0.05% Pt-Pd $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 4:1 sin y con zeolita, d. 0.05% - 0.1 % Pt-Pd $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ .....	65
<b>Figura 44.</b> PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, obtenidas con los sensores: a. $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 1:4; b. $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 1:2 y c. $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 4:1. 68	
<b>Figura 45.</b> PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ usando los sensores: a. 0.05% Pt/ $\text{SnO}_2$ b. 0.05% Pt/ $\text{SnO}_2$ – ZY.....	69
<b>Figura 46.</b> PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, usando los sensores: a. 0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$ y b. 0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$ – ZY.....	69
<b>Figura 47.</b> PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, usando los sensores: a. 0.05% - 0.1% Pt-Pd / $\text{SnO}_2$ y b. 0.05% - 0.1% Pt-Pd / $\text{SnO}_2$ – ZY. ....	70
<b>Figura 48.</b> PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, usando los sensores: a. 0.1% - 0.05% Pt-Pd / $\text{SnO}_2$ y b. 0.1% - 0.05% Pt-Pd / $\text{SnO}_2$ – ZY. ....	71
<b>Figura 49.</b> PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, usando los sensores: a. 0.05% Pt $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 4:1 y b. 0.05% Pt $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 4:1 – ZY... 72	

<b>Figura 50.</b> PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, obtenidas con los sensores a. 0.1% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 y b. 0.1% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 – ZY. ....	73
<b>Figura 51.</b> PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, obtenidas con los sensores a. 0.05% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 y b. 0.05% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 – ZY. ....	74
<b>Figura 52.</b> PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, obtenidas con los sensores a. 0.05% - 0.1% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 y b. 0.05% - 0.1% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 – ZY. ....	75
<b>Figura 53.</b> PCA de los resultados del análisis de las variedades Quebranta e Italia en las tres marcas comerciales de Pisco con los sensores: a. (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4; b. (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2 y c. (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 .....	76
<b>Figura 54.</b> PCA de los resultados del análisis de las mezclas de Pisco QQ con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores a. (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4; b. (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2 y c. (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 .....	79
<b>Figura 55.</b> PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores a. 0.1% Pt/SnO <sub>2</sub> y b. 0.1% Pt/SnO <sub>2</sub> – ZY. ....	81
<b>Figura 56.</b> PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores a. 0.05% - 0.1% Pt-Pd/SnO <sub>2</sub> y b. 0.05% - 0.1% Pt-Pd/SnO <sub>2</sub> – ZY. ....	81
<b>Figura 57.</b> PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores a. 0.05% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 y b. 0.05% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 – ZY.....	82
<b>Figura 58.</b> PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores a. 0.1% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> )4:1 y b. 0.1% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 –ZY. ....	82
<b>Figura 59.</b> PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores a. 0.05% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 y b. 0.05% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 – ZY. ....	83
<b>Figura 60.</b> PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores a. 0.05% - 0.1% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 y b. 0.05% - 0.1% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 –ZY. ....	83
<b>Figura 61.</b> Espectro análisis composicional del SnO <sub>2</sub> .....	95
<b>Figura 62.</b> Espectro análisis composicional del TiO <sub>2</sub> .....	95

**Figura 63.** Espectro análisis composicional del composite  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (1:4)..... 96

**Figura 64.** Espectro análisis composicional del composite  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (1:2)..... 96

**Figura 65.** Espectro análisis composicional del composite  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (4:1)..... 97

**Figura 66.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Pisos DI y DQ, obtenidas con los sensores: a.  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:4; b.  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:2 y c.  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  4:1 . 98

**Figura 67.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Pisos TI y TQ, obtenidas con los sensores: a.  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 1:4; b.  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:2 y c.  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  4:1 .. 99



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Propiedades eléctricas del $\text{TiO}_2$ y $\text{SnO}_2$ .....	17
<b>Tabla 2.</b> Descripción de los piscos por variedad y marca comercial, y del aguardiente de caña utilizados en los análisis de sensado.....	30
<b>Tabla 3.</b> Nomenclatura, descripción y rendimiento (%) de los óxidos metálicos puros y de los composites en diferentes proporciones de cada óxido. ....	34
<b>Tabla 4.</b> Nomenclatura, descripción y rendimiento (%) del $\text{SnO}_2$ dopado y co-dopado con Pt y Pd.....	34
<b>Tabla 5.</b> Nomenclatura, descripción y rendimientos (%) de la mezcla de óxidos dopados y co-dopados con Pt y Pd.....	35
<b>Tabla 6.</b> Nomenclatura empleada para denominar los diferentes tipos de sensores con recubrimiento de zeolita. Ejemplos .....	36
<b>Tabla 7.</b> Determinación del cambio de las posiciones de los picos de difracción correspondientes a los planos (110) y (101) .....	39
<b>Tabla 8.</b> Determinación del tamaño del cristalito, espaciado de red y tensión de red. ....	40
<b>Tabla 9.</b> Parámetros de red: $\text{SnO}_2$ , 0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$ , 0.05%-0.1% Pt-Pd/ $\text{SnO}_2$ .....	40
<b>Tabla 10.</b> Parámetros de red de: $\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ y composites. ....	42
<b>Tabla 11.</b> Tamaño de cristalito y espaciado de red: $\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ y composites. ....	42
<b>Tabla 12.</b> Parámetros de red del composite ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 sin dopaje, dopado con Pt y codopado con Pt y Pd.....	45
<b>Tabla 13.</b> Resumen de análisis composicional por EDS de las muestras: $\text{SnO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4, ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:2 y ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 .....	49
<b>Tabla 14.</b> Señales características de la emisión de energía de rayos X .....	54
<b>Tabla 15.</b> Análisis fisicoquímico de las muestras de Pisco de las variedades Italia y Quebranta (de tres marcas comerciales: Q, T y D) y de una muestra de aguardiente de caña (AC). ....	58
<b>Tabla 16.</b> Relación de sensores utilizados.....	77

## 1 INTRODUCCIÓN

El Pisco peruano se caracteriza por ser una bebida alcohólica con un sabor y aroma únicos. Estas características se logran con la destilación de mostos frescos fermentados de diferentes variedades de uvas, cuyos nutrientes naturales provienen de las regiones donde son cultivadas y por el tipo de destilación (discontinuo) que se utiliza para su elaboración [1].

En el Perú hay ocho variedades de uvas pisqueras (uvas que se utilizan en la elaboración del pisco), que se clasifican en no aromáticas (Quebranta, Negra Criolla, Mollar y Uvina) y aromáticas (Italia, Torontel, Moscatel y Albilla). Asimismo, de acuerdo a la Norma Técnica Peruana NTP 211.001 [2] las variedades de pisco se pueden agrupar en: pisco puro (destilación empleando una sola variedad de uva pisquera), pisco mosto verde (destilación de mostos frescos de uvas pisqueras que no han completado su fermentación) y pisco acholado (destilación de mostos frescos que provienen de la combinación de variedades de uvas pisqueras: aromáticas y no aromáticas).

Actualmente para la evaluación de la calidad de los piscos se utilizan dos métodos: el organoléptico que se realiza a través de la cata y el análisis físicoquímico, que se realiza utilizando técnicas analíticas instrumentales, esto considerando que el pisco está conformado en un gran porcentaje por compuestos volátiles. La cata consiste en un análisis organoléptico realizado por un personal experto conocido como sommelier o catador de pisco, quien juzga la calidad y el aroma de un pisco por el gusto, el olfato y el gusto; mientras que para el análisis físicoquímico las técnicas instrumentales que se usan son la cromatografía de gases (GC) o la espectrofotometría UV/Vis, esto en concordancia con la NTP 211.001 [2] que establece el uso de estas técnicas para el análisis. Cabe indicar que mediante el uso de la cromatografía de gases (GC) se han publicado diversos trabajos asociados con la caracterización completa de las variedades de los piscos Quebranta e Italia [3-4], la caracterización de tres variedades de uvas aromáticas: Albilla, Moscatel y Torontel y la caracterización de tres variedades de uvas no aromáticas: Negra Criolla, Mollar y Uvina, utilizando equipos instrumentales como: un GC acoplado a un sistema de olfatometría, un GC con un detector de ionización de llama (GC -FID) y un GC acoplado con un espectrómetro de masa como detector (GC-MS) [5-6]. Sin embargo, en nuestro medio, para la evaluación de la calidad de pisco no es realmente factible el uso de estos equipos, como tampoco lo es para la caracterización de las variedades de uva existentes en el Perú debido a: el alto costo de los análisis, el empleo de un personal profesional calificado para el manejo de los equipos y el análisis de los resultados. En la actualidad,

existe un gran número de pequeños y medianos productores de uva que no pueden costear el tener un equipo de catadores profesionales o disponer de un laboratorio de análisis instrumental para el análisis de sus productos.

Teniendo en cuenta que el Pisco es una mezcla de diversos componentes orgánicos volátiles (VOCs), su análisis puede conducir a la caracterización de esta bebida según su composición [7], en el presente trabajo de tesis se propone el uso de un método alternativo para la evaluación y diferenciación de las variedades de Pisco empleando una nariz electrónica, que es un sistema electroquímico conformado por un arreglo de diferentes sensores de gases, lo que permitiría detectar los diferentes compuestos orgánicos volátiles (principalmente los mayoritarios) que se encuentran presentes en el aroma del pisco. Así se podrá detectar dichos compuestos de una manera rápida y no destructiva.

Los sensores de gases son dispositivos electrónicos que, al contacto con un determinado gas en su superficie, se produce una reacción de oxidación con una respuesta eléctrica específica ante el cambio de alguna de sus propiedades como, por ejemplo, la resistencia eléctrica, la cual es luego procesada y cuantificada [8-9].

En los últimos años se han desarrollado sensores a partir de diversos materiales como: óxidos metálicos, nanotubos de carbono, grafenos, polímeros conductores, entre otros, siendo los más usados los óxidos metálicos semiconductores (MOS) debido a su alta sensibilidad, bajo costo y fácil implementación. Los MOS más estudiados como sensores de gases son: el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), el óxido de wolframio ( $\text{WO}_3$ ), entre otros. El presente trabajo de tesis se enfocará en dos óxidos metálicos semiconductores:  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  que, según la bibliografía, muestran sensibilidad hacia diversos componentes gaseosos (alcoholes, ésteres, entre otros) de una muestra analizada. Sin embargo, una desventaja importante que presentan los MOS es la baja selectividad, esto es debido a que los sensores interactúan no sólo con el gas objetivo del estudio sino también con otros gases, como por ejemplo el  $\text{CO}_{(g)}$  y el  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ , con propiedades fisicoquímicas similares a los compuestos volátiles de interés con los cuales pueden estar en contacto, causando interferencias en la medición. Esta selectividad puede ser mejorada cambiando el tamaño de la partícula o mediante el dopaje con otros metales, tales como, por ejemplo: Ag, Pd, Pt, Au, entre otros, lo cual además reduce la temperatura de trabajo [10–13]. Otra posible forma de mejorar la selectividad es utilizando un material compuesto o composite a base de mezclas de óxidos semiconductores. Estudios realizados por Zeng y col. [14], Xing y col. [15] y Maziarz y col. [16] demostraron que los composites de óxidos mixtos, tales como  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  entre otros, presentaron mejores

tiempos de respuesta y mayor sensibilidad en comparación a los MOS de los mismos óxidos analizados en forma simple. Adicionalmente, es posible incrementar la selectividad de un sensor con el empleo de un tamiz molecular, el cual actuaría como una barrera física para impedir el paso de ciertas moléculas interferentes al compuesto volátil de interés. La importancia de este tamiz molecular se basa en el tamaño regular de sus poros, así como en su funcionalidad química superficial, lo cual le permite tener una selectividad de forma que discrimina a las moléculas según su tamaño. De esta manera las moléculas más grandes, que podrían producir un posible enmascaramiento a los compuestos volátiles en estudio, son retenidas por el tamiz molecular y así se favorecería la detección del gas de interés [17].

En un trabajo previo en el cual se realizó la diferenciación de una variedad de vinos por tipo y por cepa [18], los investigadores utilizaron una zeolita Y como tamiz molecular, lo que permitió crear una barrera física para la difusión de ciertas sustancias interferentes presentes también en el aroma del vino analizado. Esto favoreció detectar con mayor nitidez la señal de sensado de ciertos compuestos gaseosos propios de cada vino en estudio, lo que permitió realizar una clara diferenciación de los vinos por tipo y por cepa empleada en su elaboración. Asimismo, en otro estudio previo en el cual se abordó la evaluación y diferenciación del pisco peruano utilizando diversos sensores a base de  $\text{SnO}_2$  dopados con Pt y con un recubrimiento de zeolita-Y [19], se reportó una mayor estabilidad, sensibilidad y reproducibilidad en las respuestas de los sensores que conformaron la nariz electrónica elaborada para el estudio.

Tomando en cuenta estos trabajos previos, en la presente tesis se propone el estudio de sensores a base de óxidos semiconductores que presenten una mayor sensibilidad y respuesta de sensado al contacto con los compuestos orgánicos volátiles presentes en el aroma del pisco que cumpla con la Denominación de Origen. Los materiales que se plantean estudiar son los óxidos de estaño y titanio, en forma tanto individual como en mezcla, dopados con paladio y/o platino. Asimismo, se propone utilizar la zeolita Y como tamiz molecular. Cabe indicar que, para esta selección se tomó en cuenta los estudios descritos previamente [18-20].

## **2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA:**

El pisco es considerado en la actualidad como un producto bandera en el Perú y se encuentra protegido por una Denominación de Origen que regula su producción en el país. El interés por mejorar los estándares del pisco comenzó el año 2002, cuando se publicó la

Norma Técnica Peruana NTP 211.001 [2] donde se establecieron los estándares que debe cumplir una bebida para ser llamada Pisco como, por ejemplo, que debe estar preparado en base a únicamente uva pisquera para que cumpla con la Denominación de Origen, diferenciándolo de otros tipos de Pisco que emplean diversas variedades de uva en su producción [21].

En el país, el incremento del consumo del pisco ha sido significativo, logrando una expansión del 57% de la producción formal entre los años 2013 al 2018, pasando de cuatro millones a aproximadamente siete millones de litros [22]. La exportación del Pisco también se incrementó de 635 mil litros a 1.6 millones de litros, de esta manera el Pisco se ha ido consolidando en el mercado internacional [23].

La elaboración de un pisco de calidad es compleja debido a que se tienen que cumplir diversos parámetros como son: empleo únicamente de uvas pisqueras, que se producen en los departamentos de Lima, Arequipa, Moquegua y Tacna, utilización de un método de elaboración a partir del uso de alambiques de cobre o falca, tiempos largos de reposo, entre otros. La existencia de piscos adulterados elaborados por productores deshonestos que no cumplen con lo establecido en la norma, o que utilicen métodos de adulteración del pisco mezclándolo con: aguardiente de orujo o con destilados de uva de mesa o con agua mezclada con azúcar, producen bebidas de mala calidad lo cual han afectado significativamente la calidad del Pisco con Denominación de Origen en la población que lo consume, y ha implicado la expansión en el mercado de piscos adulterados.

INDECOPI es el órgano de control encargado de velar por el cumplimiento del Reglamento de la Denominación de Origen del Pisco, el cual permite garantizar la producción de Pisco de calidad y su comercialización tanto en el mercado nacional como en el internacional, con el reforzamiento las instituciones establecidas y con la fiscalización a los productores y distribuidores que no cumplan con este reglamento. INDECOPI ha aplicado diversas estrategias para combatir esta competencia desleal como, por ejemplo, visitas inopinadas realizadas a distintos productores o lugares de venta [24]. Sin embargo, la fiscalización es aún compleja debido a los elevados costes asociados a la implementación de un laboratorio analítico especializado, el análisis de las muestras, la capacitación de personal adecuado para realizar la fiscalización y posterior penalización de detectarse una incorrecta producción de la bebida, adulteración y/o falsificación del Pisco.

Cabe indicar que, para determinar la calidad del pisco se pueden usar dos métodos, uno de ellos es el análisis organoléptico a cargo de un personal entrenado conocido como sommelier o catador de pisco, esta alternativa resulta siendo bastante costosa ya que

implica la contratación de un personal especializado. Otra alternativa es el uso de los métodos instrumentales de análisis como, por ejemplo: la cromatografía de gases (GC) y la espectrofotometría UV/Vis, además de otros métodos empleados para el análisis fisicoquímico de la bebida. Adicionalmente, se tiene que considerar que, para los pequeños productores y distribuidores, el elevado costo de los ensayos de laboratorio y el prolongado tiempo de análisis, dificultan la posibilidad de utilizarlo en cada etapa de la elaboración de la bebida, lo cual es importante al momento de poder acreditar que el pisco cumple con los estándares exigidos en el Reglamento de la Denominación de Origen.

Teniendo en cuenta lo expuesto, se hace evidente la necesidad de contar con un método que permita realizar la diferenciación de los Piscos que cumplan con la Denominación de Origen de una manera rápida, confiable y económica, de manera que pueda ser utilizado no solo por los productores sino también para las autoridades fiscalizadoras.

Cabe indicar que, si bien en los trabajos previos [18-19] se demostró que un arreglo de sensores (denominado nariz electrónica) a base de  $\text{SnO}_2$  dopados con Pt y con recubrimiento de zeolita, es capaz de detectar y diferenciar muestras de piscos y vinos por tipo e incluso por cepa (en el caso de los vinos), surgen aún las siguientes interrogantes: ¿Será posible mejorar la sensibilidad en las respuestas de los sensores a base de materiales compuestos a partir de óxidos mixtos de Sn y Ti? ¿Qué influencia tendrá el dopaje con Pt y Pd en la sensibilidad de los sensores a base de estos materiales compuestos? ¿Se podrá incrementar la selectividad de la detección de los compuestos orgánicos volátiles presentes en el aroma de un pisco empleando un recubrimiento a base de zeolita-Y como tamiz molecular?

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo General**

Evaluar y realizar la diferenciación del pisco empleando una nariz electrónica conformada por sensores preparados a partir de óxidos semiconductores de  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  dopados con Pt, Pd, sin y con recubrimiento de un tamiz molecular.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

1. Preparar y caracterizar materiales compuestos a base de óxidos semiconductores de  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  dopados con Pt y codopados con Pd.
2. Evaluar los materiales compuestos, anteriormente mencionados, sin y con recubrimiento de un tamiz molecular, en base a su sensibilidad y a su selectividad para

la detección de los compuestos orgánicos volátiles mayoritarios presentes en el aroma del pisco.

3. Determinar las condiciones adecuadas para el sensado de las muestras de pisco: temperatura de trabajo, proporción de los óxidos metálicos en el material compuesto, tipo y concentración del metal dopante y presencia o ausencia de un recubrimiento de zeolita Y como tamiz molecular.
4. Evaluar la respuesta de sensado de la nariz electrónica conformada por los sensores previamente preparados, considerando dos variedades de pisco (Italia y Quebranta), tres marcas comerciales (D, Q y T) y mezclas de Pisco Quebranta con aguardiente de caña en diferentes proporciones.
5. Evaluar la capacidad de diferenciación de los distintos tipos de sensores que conforman la nariz electrónica en contacto con variadas muestras de pisco, mediante la aplicación del Análisis de Componentes Principales (PCA).

## 4 MARCO TEÓRICO

### 4.1 El Pisco

El pisco es un aguardiente elaborado por destilación del zumo fermentado de ciertas variedades de uvas pisqueras. Su importancia está asociada con nuestra identidad nacional, es por eso que está incluido en la lista de Productos Bandera y Patrimonio Cultural de la Nación, asimismo, es reconocido por la Organización Mundial de Propiedad Intelectual (OMPI) como **Denominación de Origen del Perú** [21]. Esta denominación le da una identificación singular a la bebida peruana y para su comprobación, se deben utilizar métodos que aseguren la calidad y que muestren de alguna manera que, las variedades de uvas pisqueras (*Vitis vinifera*) empleadas en su producción esté en concordancia con la denominación de origen.

Con relación a su composición química el pisco está conformado por compuestos que definen tanto su sabor como su aroma, en la norma NTP 211.001 [2] estos compuestos están identificados y se establecen los límites permitidos.

De acuerdo a la mencionada norma, el pisco se compone principalmente por los siguientes compuestos:

El **etanol** (comprendido en un rango de 38 a 48%) que proviene de la fermentación de la glucosa, el **metanol** (que puede llegar hasta niveles de 150mg/100mL de alcohol anhidro) y proviene de la hidrólisis de las pectinas de la uva y que generalmente está presente en mayor cantidad en el pisco aromático comparado con el no aromático, otros **alcoholes**

(propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y alcohol iso/teramílico) definen también el aroma; sin embargo, a concentraciones mayores a las indicadas en la Norma, comienzan a ser desfavorables y, a concentraciones bajas, representan un destilado neutro. Es por eso que en la norma NTP 211.001 [2] se estableció un rango de 60 a 350mg/100mL. La mayoría de estos alcoholes, con excepción del metanol, son producidos a partir de la reacción de los aminoácidos (proceso por el cual los grupos amino de los aminoácidos son reemplazados por grupos –OH) que se produce por efecto de las levaduras [25-26].

Los **ésteres** (acetato de etilo, formiato de etilo, acetato de etilo y acetato de isoamilo) son otro grupo de compuestos que aportan aromas florales y frutales al pisco. Estos compuestos se obtienen a partir de la reacción de la acetil-CoA (coenzima que forma parte de numerosas rutas metabólicas) con alcoholes superiores formados por la degradación de aminoácidos o carbohidratos [27]. Los ésteres también se forman por condensación del **ácido acético**. Si bien la presencia de este último es importante para que el destilado adquiera cuerpo, tiene un olor penetrante y desagradable, por lo que un exceso de este compuesto producirá el aumento de la concentración del acetato de etilo, promoviendo un sabor no deseado en el destilado [28]. Asimismo, Hidalgo y col. [29] observaron que a medida que los niveles de fermentación aumentan, la concentración de ácido acético disminuye, por lo que este proceso de fermentación es crucial.

Los **aldehídos** (como el acetaldehído) también son producidos durante el proceso de fermentación a partir del etanol por descarboxilación del ácido pirúvico, este aldehído también produce ácido acético por oxidación. Es importante el control de las reacciones oxidativas, debido a que elevadas concentraciones de aldehído pueden causar sabores desagradables [30]. Otro aldehído presente es el **furfural** producido durante la destilación de los azúcares residuales, especialmente cuando la etapa de calentamiento es prolongada [26].

## 4.2 Nariz electrónica

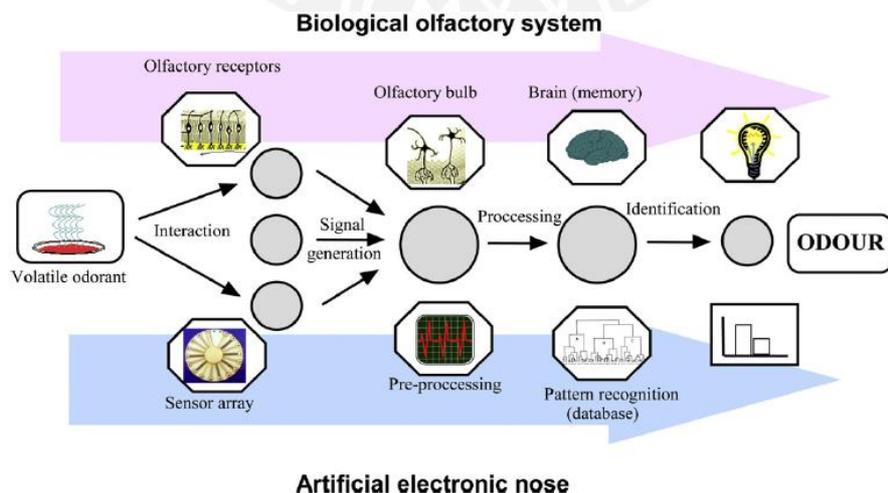
Una nariz electrónica es un sistema conformado por un arreglo de sensores que en conjunto permite detectar los compuestos orgánicos volátiles que se encuentran en el aroma de una muestra, como por ejemplo una bebida alcohólica, a partir de la comparación con patrones preestablecidos. Este arreglo de sensores actúa en una forma parecida a como funciona la nariz biológica humana al percibir el aroma de un alimento. Como se puede observar en la Figura 1, en un ser vivo la primera etapa en la detección de un aroma de una sustancia se produce cuando sus compuestos volátiles, que se encuentran suspendidos en el aire,

interaccionan con los receptores olfativos presentes en la nariz biológica, generando una señal química que es procesada en el cerebro que la identifica.

A diferencia del aparato olfativo biológico, las narices electrónicas emplean sensores de gases de naturaleza y composición variada, que generalmente se preparan a partir de óxidos metálicos semiconductores.

En el caso de la nariz electrónica, el sistema de detección está compuesto por un sistema cerrado que transporta, utilizando aire como gas de arrastre, los compuestos orgánicos volátiles presentes en el aroma de una sustancia hacia el interior de una cámara donde se ubica el arreglo de sensores (que emulan a los receptores olfativos). Los compuestos volátiles reaccionan en forma superficial con cada sensor y generan una señal analógica, produciendo un cambio en la conductividad eléctrica del sensor. Dicha señal analógica es detectada y cuantificada.

La siguiente etapa en el caso de la nariz biológica, se produce cuando la señal química llega al bulbo olfativo, que es el encargado de procesar la información, transformando la señal química en una señal eléctrica, y la dirige al cerebro en donde se compara dicha señal con la información registrada en la memoria e identifica el aroma de la sustancia. De manera similar, en la nariz electrónica la señal analógica generada por cada sensor, en base a su composición y concentración, es procesada en un dispositivo especial, creando una base de datos, a los cuales se les aplica un sistema de reconocimiento de patrones (en base a métodos estadísticos multivariados) que genera una respuesta interpretable por el operador, a través del cual se puede identificar y clasificar la sustancia o el aroma de las muestras que se están analizando [31].



**Figura 1.** Esquema comparativo entre la nariz biológica y la electrónica [31].

Las narices electrónicas tienen una amplia variedad de aplicaciones, a saber: en la industria agroalimentaria para detectar la calidad y también la adulteración de los alimentos; en seguridad para la detección de explosivos; en el medio ambiente, sirve como un indicador de la calidad de aire; en medicina, se han realizaron estudios de los compuestos volátiles presentes en el aliento para detectar posibles enfermedades como, por ejemplo, el cáncer de pulmón [32–34].

Los sensores que conforman la nariz electrónica se pueden preparar a partir de diversos materiales, siendo los más comunes los óxidos metálicos semiconductores (MOS) y los polímeros conductores (PC) debido a su alta sensibilidad para detectar gases, así como por tener tiempos de respuesta cortos [9], [35]. El presente trabajo de tesis se centra en la evaluación y la diferenciación del pisco peruano empleando sensores a base de MOS ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) individuales y en mezcla, dopados con metales (Pt, Pd), sin y con un recubrimiento de un tamiz molecular. Con esta última variación se espera incrementar la sensibilidad de la respuesta de los sensores al contacto con los componentes orgánicos volátiles del pisco.

#### **4.3 Óxidos metálicos semiconductores (MOS) y su aplicación como sensores de gases.**

El uso de los sensores de gas a base de óxidos metálicos semiconductores (MOS) como el  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MoO}_3$ , entre otros, ha ido en aumento con el paso de los años, actualmente son los sensores más populares utilizados comercialmente para la detección de la adulteración o para confirmar el origen geográfico de determinados alimentos como vino, leche, aceite de sésamo, té, café, entre otros [7] [36] [37]. Sin embargo, hay poca información sobre su uso en la industria pisquera y el cumplimiento con la Denominación de Origen.

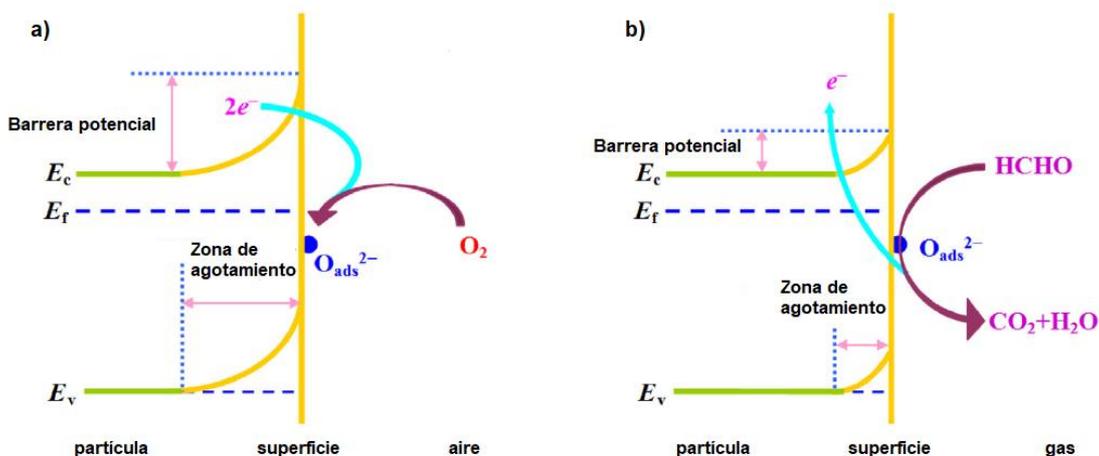
La ventaja que ofrecen estos dispositivos es su alta sensibilidad para la detección de compuestos volátiles, bajo costo, tiempo de respuesta corto y el tamaño de grano de las partículas. Sin embargo, la principal desventaja que presentan es su falta de selectividad hacia ciertos compuestos orgánicos volátiles como, por ejemplo, el etanol, por lo que en los últimos años se han desarrollado metodologías y se han ido variando diversos parámetros para mejorarla, como la temperatura de trabajo, el dopaje con metales y el uso de tamices moleculares [38].

#### 4.3.1 Mecanismo de reacción

El mecanismo para la detección de un gas se puede interpretar en función del proceso REDOX que se produce en la superficie del sensor en contacto con el compuesto volátil. Esto hace que se produzca un intercambio de electrones a una determinada velocidad entre los óxidos metálicos y el gas objetivo o de análisis, que en este trabajo de tesis serían los compuestos orgánicos volátiles contenidos en el aroma del pisco analizado. Esto da como resultado un cambio en la resistencia del sensor que genera una determinada señal eléctrica [39].

Cuando un sensor conformado por óxidos semiconductores es expuesto a gases reductores u oxidantes (por ejemplo, el formaldehído y oxígeno, respectivamente) se produce una reacción que afectará la concentración de los portadores de carga: electrones de tipo “n” o huecos de tipo “p”, lo que determinará la disminución o el aumento de la conductividad del sensor.

En la Figura 2 se esquematiza este mecanismo de reacción en un sensor de  $\text{SnO}_2$  considerando que, cuando el sistema se encuentra en un ambiente atmosférico, las moléculas de oxígeno se adsorben en la superficie del óxido metálico semiconductor, formando una barrera potencial. El oxígeno adsorbido es ionizado en los límites de grano mediante la captura de electrones de la banda de conducción. Esto ocasiona que disminuya la concentración de electrones, de manera que el espesor de la capa de carga espacial (space charge layer) o zona de agotamiento aumenta y, por lo tanto, la conductividad se reduce. Por otro lado, cuando el sensor es expuesto a gases reductores, por ejemplo, formaldehído ( $\text{HCHO}$ ), el gas reaccionará con los iones de oxígeno y los electrones volverán al óxido metálico semiconductor, provocando una disminución de la barrera potencial y una reducción del grosor de la zona de agotamiento. Esto genera, por lo tanto, un aumento de la conductividad [40-41].



**Figura 2.** Mecanismo de reacción de un sensor de  $\text{SnO}_2$  a) en un ambiente atmosférico y b) en contacto con  $\text{HCHO}$ . Adaptado de [40].

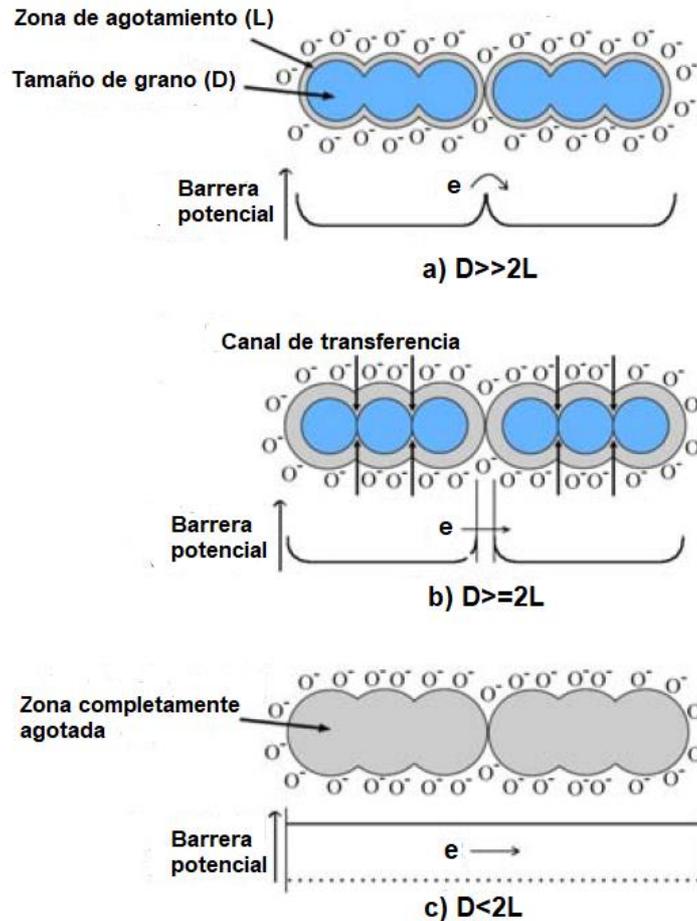
#### 4.3.2 Tamaño de grano

De los trabajos realizados por Chen y col. [42] y Li y col. [40] se establece que uno de los factores que afecta la sensibilidad de un sensor en contacto con un gas oxidante o reductor es la microestructura del óxido metálico, relacionada especialmente entre el grosor de la zona de agotamiento ( $L$ ) y el tamaño de grano ( $D$ ). En el caso de Chen y col. [42] se comprobó que las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  presentaban buenas propiedades de detección del etanol, cuando los tamaños de los granos ( $D$ ) eran cercanos a  $2L$  ( $L$  = zona de agotamiento), debido a que la zona de agotamiento comienza a tener un efecto en la conductividad del material.

Los investigadores también comprobaron que cuando el tamaño era inferior a  $2L$ , no había detección de ninguna señal química debido a que estas pequeñas partículas formaron agregados, lo que implicó una baja movilidad de los portadores de carga y, por lo tanto, una alta resistencia que reduce la sensibilidad del sensor. Asimismo, Li y col. [40], lograron sintetizar nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  con diámetros igualmente cercanos a  $2L$  y obtuvieron un sensor con muy buenas propiedades de detección del  $\text{HCHO}_{(g)}$  que fue utilizado en dicho estudio.

Los trabajos de Xu y col. [43] y Sun y col. [44] permiten entender mejor la influencia del tamaño del grano. Estos investigadores propusieron un modelo que se muestra esquematizado en la Figura 3, donde se observa que el material que constituye el sensor está compuesto por granos parcialmente sinterizados conectados por la parte estrecha

(cuellos), en los cuales se distinguen tres casos diferentes según la relación entre el tamaño del grano ( $D$ ) y el grosor de la zona de agotamiento ( $L$ ).

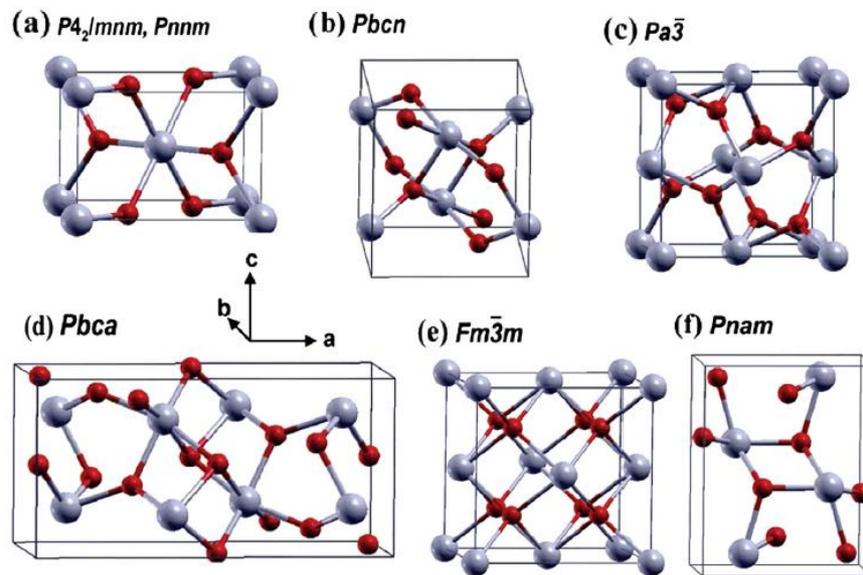


**Figura 3.** Modelo esquemático que explica la influencia del tamaño de los granos en la sensibilidad de los sensores de gases. a)  $D \gg 2L$ , b)  $D \geq 2L$ , c)  $D < 2L$ . Adaptado de [44]

En los granos donde  $D \gg 2L$ , los contactos en el límite de grano son más resistentes a la conducción de electrones. Por lo tanto, el límite de grano controla el mecanismo de detección del gas. Para los granos con  $D \geq 2L$ , la zona de agotamiento alrededor de cada cuello forma un canal de conducción. La conductividad depende del área de la sección transversal de esos canales. Por lo tanto, las partículas son sensibles a la composición del gas. Cuando  $D < 2L$ , la región de la zona de agotamiento se extiende por todos los granos, estos se encuentran casi agotados de los portadores de carga móviles, de esta manera se reduce la sensibilidad del sensor [43-44].

### 4.3.3 Óxido Semiconductor SnO<sub>2</sub>

El óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) es uno de los materiales empleados para la detección de gases que más ampliamente se usa. Es un semiconductor de tipo n, con una banda de energía E<sub>g</sub> amplia (3.6 eV) que posee varios polimorfos como el tipo rutilo (P4<sub>2</sub>=mnm), tipo CaCl<sub>2</sub> (Pnmn), tipo α-PbO<sub>2</sub> (Pbcn), tipo pirita (Pa3), tipo ZrO<sub>2</sub> ortorrómbico fase I (Pbca), tipo fluorita (Fm3m), fase II ortorrómbica de tipo cotunita (Pnam) (Figura 4), siendo la fase más estable y disponible el tipo rutilo o casiterita [45].



**Figura 4.** Estructuras de los polimorfos de SnO<sub>2</sub>: a) tipo rutilo (P4<sub>2</sub>Imnm) o tipo CaCl<sub>2</sub> (Pnmn), b) tipo α-PbO<sub>2</sub> (Pbcn), c) tipo pirita (Pa3), d) tipo ZrO<sub>2</sub> (Pbca), e) tipo fluorita (Fm3m) y f) tipo cotunnita (Pnam) [45].

Los parámetros de red del SnO<sub>2</sub> son a=4.738 Å y c=3.187 Å (estructura tetragonal) [46], para la estimación de estos parámetros se requiere el uso de la siguiente ecuación [47]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde *d* es la distancia interplanar, mientras que *h*, *k* y *l* son los índices de Miller. El volumen de la celda unitaria (*V*) se obtiene a partir de la siguiente ecuación.

$$V = a^2 c \quad \text{Ecuación 2}$$

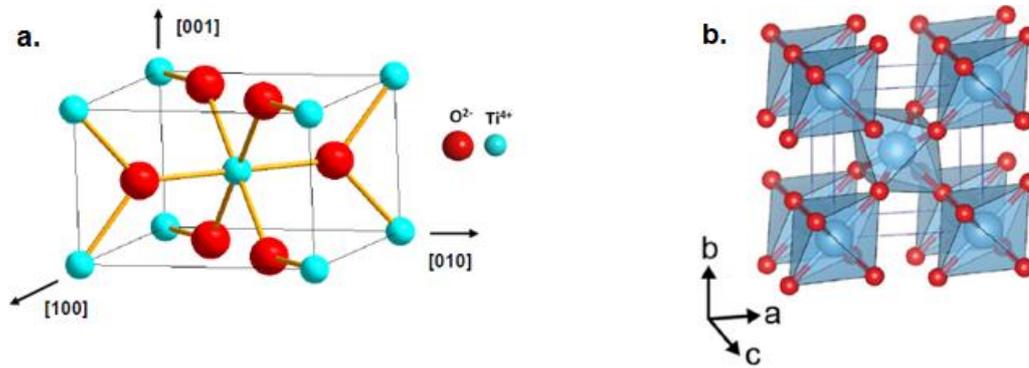
En cuanto a sus propiedades eléctricas, la presencia de vacancias de oxígeno desempeña un papel importante en la detección de gases, al mejorar la adsorción de moléculas de oxígeno y promover sitios más activos [48-49]. Estudios realizados por Chetri y col. [50] demostraron que las vacancias de oxígeno aumentan cuando la temperatura de calcinación aumenta, con la pérdida de especies de oxígeno y por lo tanto la liberación de electrones atrapados.

El SnO<sub>2</sub> tiene una gran estabilidad química y mecánica, además de una apreciable sensibilidad y bajo costo; sin embargo, en aplicaciones para detección de gases, sus principales desventajas son una baja selectividad debido a la presencia de varios sitios de adsorción en su superficie, que lo hacen sensible a la humedad y a gases interferentes como CO [11].

#### **4.3.4 Óxido Semiconductor TiO<sub>2</sub>**

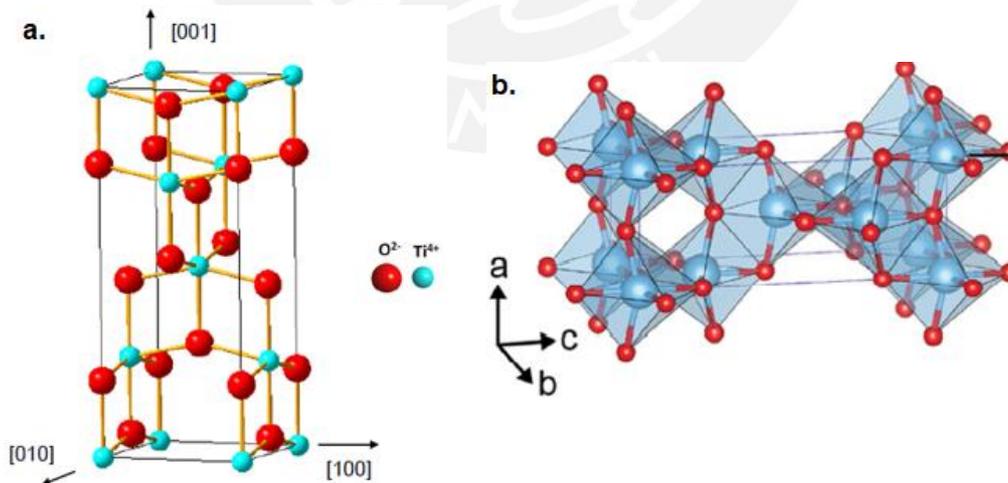
El óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) pertenece a la familia de los óxidos de metales de transición. Actualmente es ampliamente estudiado debido a que presenta diversas propiedades tales como: es biocompatible, tiene buena estabilidad, bajo costo, alta actividad fotocatalítica, no es tóxico, etc. Estas propiedades permiten su diversa aplicación como sensores de gases, celdas solares, cosméticos, pigmentos, etc. [51- 52].

El óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) se encuentra en la naturaleza conformando diversas fases cristalinas: a) rutilo, b) anatasa y c) brookita. El rutilo y la anatasa son termodinámicamente más estables por lo que tienen un mayor rango de aplicaciones [53]. El rutilo presenta una celda unitaria tetragonal (Figura 5a) con parámetros de red:  $a = 4.5937 \text{ \AA}$  y  $c = 2.9587 \text{ \AA}$ . En la celda unitaria hay dos iones Ti<sup>4+</sup>, uno de los iones se ubica en el centro y el otro se ubica en una esquina de la celda unitaria, de manera similar hay cuatro iones O<sup>2-</sup> en cada celda unitaria. En el rutilo, cada ion Ti<sup>4+</sup> está rodeado por seis iones O<sup>2-</sup> formando un octaedro distorsionado con un ion de titanio en el centro. Cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos, dos comparten los pares de oxígenos de las aristas y ocho comparten los átomos de oxígenos de los vértices (Figura 5b) [54].



**Figura 5.** a) Celda unitaria del rutilo [44]. b) Estructura del rutilo representada por cadenas de octaedros  $TiO_6$  [55].

La anatasa presenta al igual que el rutilo una celda unitaria tetragonal (Figura 6a) con parámetros de red  $a = 3.7845 \text{ \AA}$  y  $c = 9.5143 \text{ \AA}$ . Al igual que el rutilo, forma una cadena de octaedros, pero en el caso de la anatasa este es más distorsionado. Cada octaedro se encuentra en contacto con ocho octaedros vecinos, cuatro comparten una arista y cuatro comparten el vértice (Figura 6b) [54]. Asimismo, las longitudes de los enlaces Ti-Ti son mayores en la anatasa, mientras que las longitudes de enlace Ti-O son más cortas. Estas diferencias en las estructuras reticulares provocan diferentes densidades (la densidad del rutilo es  $4.25 \text{ g/mL}$ , mientras que la de la anatasa es  $3.894 \text{ g/mL}$ ), y anchos de banda ( $3.0 \text{ eV}$  para el rutilo y  $3.2 \text{ eV}$  para la anatasa) [56].



**Figura 6.** a) Celda unitaria de la anatasa [44]. b) Estructura de la anatasa representada por cadenas de octaedros  $TiO_6$  [55].

Por otro lado, estudios realizados por Savage y col. [57] en muestras que fueron preparadas a partir del mismo material de partida, determinaron que la fase anatasa es un semiconductor tipo “n” y la fase rutilo se comporta como del tipo “p”. Observaron que en el caso de la anatasa hubo una disminución de la resistencia con crecientes concentraciones de los gases CO y CH<sub>4</sub>, mientras que, para el caso del rutilo, obtuvieron un aumento de la resistencia. Asimismo, las muestras que contenían menos del 75% de rutilo exhibieron un comportamiento tipo “n”, en tanto que las muestras con concentraciones altas de rutilo tuvieron un comportamiento tipo “p”. Los investigadores indicaron que esta diferencia puede deberse al tratamiento realizado a alta temperatura, al cual se somete a la muestra para la obtención de la fase rutilo. Esto podría implicar la incorporación de un exceso de oxígeno en la reacción con formación de defectos intersticiales de titanio [57]. En esta investigación se trabajó con la fase anatasa encontrando que la fase era estable en las condiciones del trabajo.

#### **4.3.5 Materiales compuestos (composites) a base de mezcla de óxidos metálicos**

En recientes investigaciones [58-59] se ha estado explorando la preparación de nuevos materiales que permitan mejorar las propiedades de los sensores para la detección de los gases. Es así que se pudo determinar que los composites de óxidos mixtos presentan mejores propiedades físicas, químicas y eléctricas frente a los mismos óxidos en forma individual, lo que permite incrementar la sensibilidad de sensado de estos composites hacia los compuestos orgánicos volátiles (VOCs).

Uno de los sistemas que actualmente tiene mayor interés es el conformado por el óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) y el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Las investigaciones realizadas por Zeng y col. [14] demostraron que las propiedades del SnO<sub>2</sub> mejoraron significativamente al añadir TiO<sub>2</sub>. La sensibilidad se incrementó incluso en contacto con concentraciones bajas (50ppm) de los gases. Asimismo, otros estudios [60] revelaron que los sensores a base de una mezcla de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> presentaron mejores propiedades de detección frente a los VOCs, en comparación a los resultados obtenidos sólo de TiO<sub>2</sub>. También se pudo determinar que la presencia del SnO<sub>2</sub> permitió la reducción de la temperatura de funcionamiento del sensor SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> en aproximadamente 40°C.

El SnO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub> tienen estructuras cristalinas similares; sin embargo, sus propiedades eléctricas son diferentes, como se puede observar en la Tabla 1. Esta diferencia es lo que permite la formación de un composite con mejores propiedades que incrementan la sensibilidad para la detección de los VOCs [59].

**Tabla 1.** Propiedades eléctricas del TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>

Óxidos	Banda de energía, E <sub>g</sub> (eV)	Función de trabajo, Φ (eV)	Afinidad electrónica, χ (eV)
TiO <sub>2</sub>	3.2	4.2	4.1
SnO <sub>2</sub>	3.6	4.9	4.5

El posible mecanismo de sensado se muestra en la Figura 7. El TiO<sub>2</sub> tiene un nivel de Fermi (E<sub>f1</sub>) más alto que el de SnO<sub>2</sub> (E<sub>f2</sub>), debido a que el primero tiene una menor función de trabajo. Esta última se define como la energía necesaria para arrancar un electrón desde el nivel de Fermi al nivel de vacío E<sub>vac</sub> (Figura 7a).

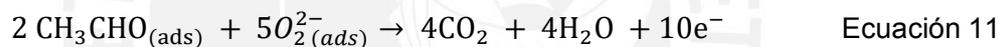
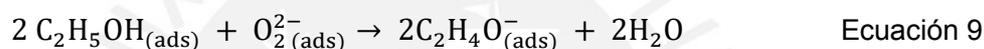
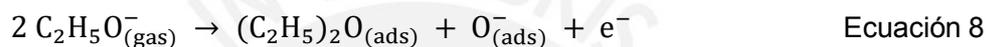
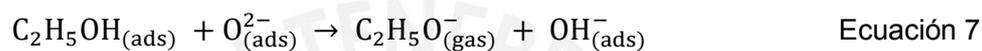
Cuando ambos materiales se combinan, se forma la barrera de Schottky, donde se da la transferencia de electrones desde la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> a la banda de conducción del SnO<sub>2</sub>, hasta que el nivel de Fermi alcance el equilibrio (Figura 7b). Cuando los sensores son expuestos al aire, el oxígeno molecular O<sub>2</sub> se adsorbe en la superficie de los óxidos mixtos (fisisorción) y posteriormente se disocia en diversas especies de oxígeno. Este proceso es conocido como ionosorción y Gurlo A. [61] sugiere que estas especies de oxígeno dependen de la temperatura de adsorción. A temperaturas bajas (150°C-200°C) el oxígeno se adsorbe en forma molecular como iones cargados O<sub>2</sub><sup>-</sup>(ads) y a altas temperaturas (200°C y mayor a 400°C) se disocia en oxígeno atómico, O<sup>-</sup>(ads) u O<sup>2-</sup>(ads), (ecuaciones 3- 6). Este proceso de ionosorción genera una capa de agotamiento de electrones cerca de la superficie del composite, lo que da como resultado una flexión de la banda (Figura 7c) [59], [62].

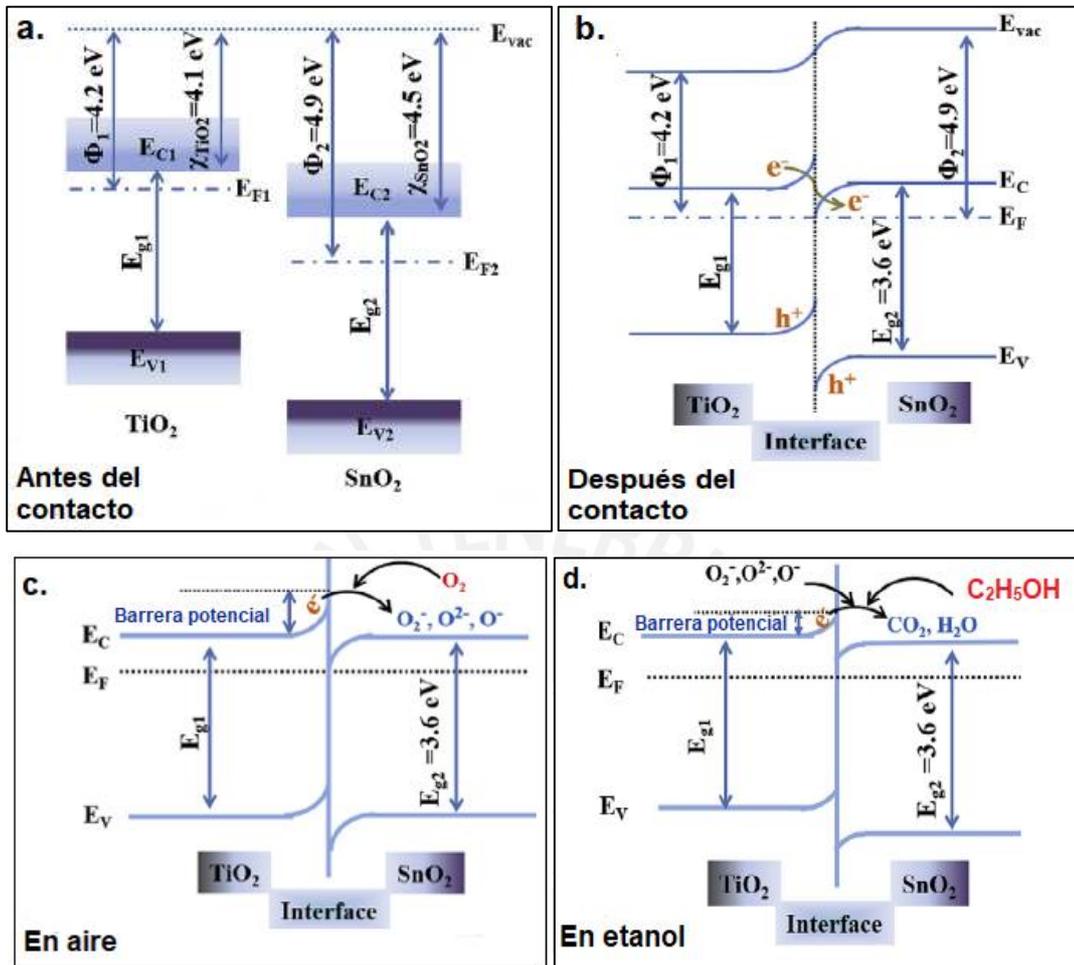


El O<sub>2</sub><sup>-</sup> es considerado como una vacancia de oxígeno con una sola carga, V<sub>o</sub><sup>+</sup>, y es además una especie inestable. El O<sub>2</sub><sup>2-</sup> es considerado como V<sub>o</sub><sup>++</sup>, una especie de vacancia doblemente cargada; esta especie es estable y no atrapa e<sup>-</sup>. Esto contribuye a mantener

los e<sup>-</sup> en el sensor, lo cual permite incrementar la densidad de carga y mejora el proceso de sentido.

Cuando el composite es expuesto al vapor de etanol (especie reductora), este reaccionará con los iones de oxígeno adsorbidos y se producirá una alta densidad de electrones (ecuaciones 7-11), lo que genera el aumento de sitios activos en la superficie del composite SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. La altura de la barrera potencial disminuirá (Figura 7d) y, por lo tanto, la resistencia disminuirá [14]. El aumento de la concentración de los oxígenos adsorbidos en la superficie del SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, en comparación al SnO<sub>2</sub> solo, fue comprobado por Nasriddinov y col. [63].





**Figura 7.** Mecanismo de sensado del composite  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ . a. Bandas de energía de los óxidos puros. b. Banda de energía del composite  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ . c. Banda de energía del composite expuesto al aire y d. Sensor expuesto etanol. Adaptado de [64].

#### 4.3.6 Efecto del dopaje

Anteriormente se mencionó que una desventaja que ofrecen los sensores a base de óxidos metálicos es su baja selectividad hacia algunos compuestos volátiles. Con el fin de mejorar esta propiedad, estudios realizados por Hu y col. [12] demostraron que la adición de pequeñas cantidades de plata (Ag) como material dopante, mejoraba la selectividad, la sensibilidad y los tiempos de respuesta del  $\text{TiO}_2$  utilizado como sensor. Se sugiere que esta mejora se debe a la formación de la barrera Schottky entre el material dopante y el óxido metálico. La diferencia en la función de trabajo, por ejemplo: Pt ( $\Phi = 5.65 \text{ eV}$ ) y  $\text{SnO}_2$  ( $\Phi = 4.9 \text{ eV}$ ), genera una transferencia de electrones desde el  $\text{SnO}_2$  hacia el Pt, que como ya se

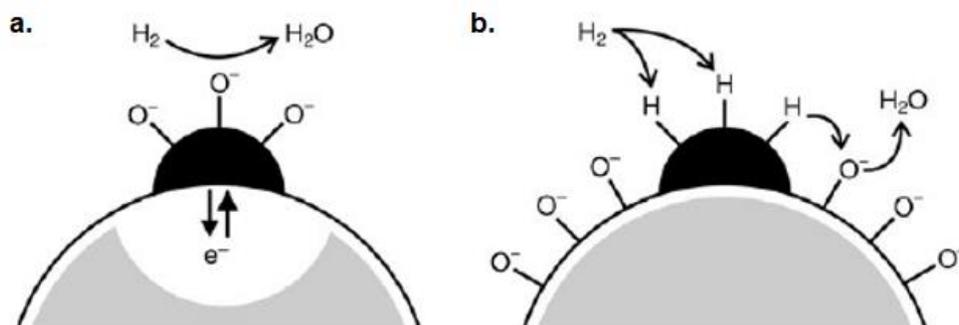
mencionó anteriormente, genera una capa de agotamiento de electrones y el aumento de la cantidad de oxígenos adsorbidos [64].

El proceso de dopaje presenta dos tipos de mecanismos: a) sensitización electrónica y b) sensitización química (Figura 8). En el primer mecanismo, hay una interacción electrónica entre las partículas dopantes añadidas y el óxido semiconductor a través de la zona de agotamiento creada en el semiconductor por la presencia de los clústers superficiales del material dopante.

El material dopante en su estado oxidado actúa como un fuerte aceptor de electrones del óxido metálico, mientras que el óxido semiconductor actúa como un transductor de los cambios que tienen lugar en la superficie al adsorberse un gas. Esto induce un incremento del espesor de la zona de agotamiento lo que implica una disminución de la concentración de electrones cerca de la interfase. En el proceso el material dopante se reduce al reaccionar con el gas objetivo o de análisis, lo que produce la liberación de electrones que retornan al óxido. Este mecanismo fue observado en los sensores a base de  $\text{SnO}_2$  impregnados con Ag, Pd y Cu que forman óxidos metálicos estables al ser expuestos al aire. Las interacciones electrónicas aparecen entre los óxidos metálicos dopantes y el  $\text{SnO}_2$ , y desaparecen cuando los óxidos se convierten en el metal o un sulfuro ( $\text{CuS}$ ). Así, el estado de oxidación de las partículas cambia en contacto con un gas, induciendo el cambio correspondiente en el estado electrónico del semiconductor. La evolución del estado químico del dopante dependerá, en cualquier caso, de los gases presentes. Por ejemplo, el metano se adsorbe disociativamente en Pd metálico, en cambio no se adsorbe en paladio oxidado [65].

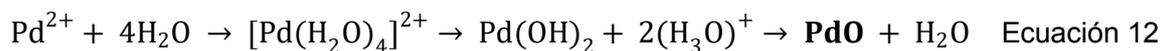
En el segundo mecanismo, la acción del material dopante es doble: a) el material dopante presenta un mayor coeficiente de adhesión que el óxido semiconductor y b) en el dopante, casi todas las moléculas del gas están disociadas, y los productos de disociación se difunden hacia el soporte semiconductor. Esto favorece la adsorción del gas en el dopante seguido por la difusión de este hacia el soporte semiconductor, a través de un fenómeno llamado spill-over. De esta manera, la molécula gaseosa en estudio se disocia para formar una especie gaseosa más activa [65]. Para aclarar más este mecanismo, por ejemplo, si el gas de estudio es  $\text{H}_2$ , los óxidos semiconductores no son muy activos para la activación del hidrógeno, por lo que el gas es activado por el metal dopante depositado y los fragmentos activados (H) migran a la superficie del semiconductor, reaccionando allí con el oxígeno adsorbido. De esta manera, las reacciones superficiales que necesitan hidrógeno pueden tener lugar a temperaturas más bajas y son favorecidas frente a reacciones que no

consumen hidrógeno. Este fenómeno ha sido observado mayormente en sensores dopados con Pt y Au ya que estos metales permanecen en forma metálica en diferentes condiciones de trabajo [65-66].



**Figura 8.** Mecanismo de sensitización de los óxidos metálicos dopados con metales. a. Sensitización electrónica. b. Sensitización química [61].

Se conoce que son diversos los metales nobles que pueden mejorar el rendimiento del sentido de gases. De estos, los más usados son el Pt [64], [67], [68] y el Pd [69-70]. En recientes estudios se exploró el uso del co-dopaje con Pt y con Pd con el fin de mejorar el comportamiento de los sensores de gases. Sayaka y col. [71] determinaron que la sensibilidad del TiO<sub>2</sub> al H<sub>2</sub> mejora al ser co-dopado con Pd y Pt en comparación a los dopajes empleando solo uno de metales mencionados. Seon y col. [72] sugieren que en un co-dopaje con Pt y Pd, la sensibilidad mejora en comparación a los dopajes solo con Pd o Pt, debido a la combinación de ambos mecanismos: Pt (sensitización química) y PdO (sensitización electrónica), PdO se forma a partir de la oxidación del Pd y esto ocurre en un ambiente húmedo (Ecuación 12). Por lo tanto, el mecanismo que destaca es la sensitización electrónica [73].

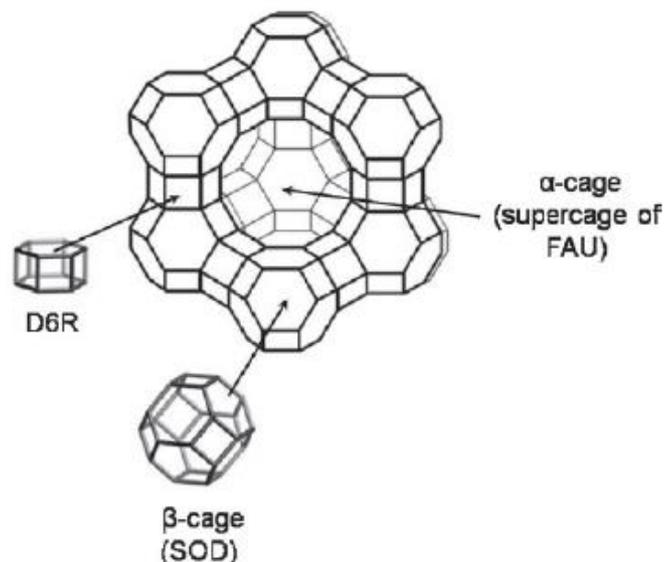


#### 4.3.7 Zeolita-Y

Las zeolitas en general son minerales aluminosilicatos con una disposición tetraédrica de cationes TO<sub>4</sub> (T= Si, Al) que están rodeados por aniones de oxígeno O<sup>2-</sup>, formando estructuras porosas cristalinas tridimensionales. Los enlaces T-O-T dan como resultado una

variedad de redes ordenadas, que son responsables de las cavidades de diferentes tamaños que presentan las zeolitas, esta característica le da un efecto de tamiz molecular, permitiendo el paso de ciertas moléculas con tamaño menores a la cavidad y la exclusión de otras [74].

La zeolita-Y (material sintético) es similar a la faujasita (de origen natural), cristaliza en el grupo espacial cúbico  $Fd\bar{3}m$ , con una constante de red que oscila entre 24.2 y 25.1 Å. La estructura (Figura 9) está formada por unidades cuboctaédricas de 24 tetraedros (sodalita), conectadas a través de prismas hexagonales (D6R), formando una supercavidad de cuatro poros, de aproximadamente 12 Å de diámetro. La zeolita-Y posee una gran capacidad de intercambio iónico, elevada área superficial y porosidad con tamaño de poros regulares, apreciable reactividad y acidez superficial. Estas características permiten a la zeolita comportarse como un catalizador y tiene la capacidad de discriminar moléculas por su tamaño y forma (tamiz molecular) [75].



**Figura 9.** Representación esquemática de la zeolita -Y, las jaulas de sodalita están unidas entre sí a través de anillos dobles de seis miembros que forman la super-jaula; los átomos de silicio y aluminio están colocados en los vértices y conectados por líneas.

#### 4.3.8 Análisis de componentes principales (PCA)

El análisis de componentes principales (PCA) es probablemente una de las técnicas para análisis estadístico más utilizada en la actualidad, que permite reducir la dimensionalidad de un conjunto o base de datos y generar transformaciones lineales de las señales de

respuestas (detectadas por cambios de voltaje) obtenidas por los sensores, es decir, mediante este análisis estadístico se puede comprimir y extraer la información más importante de un conjunto de datos. El PCA produce nuevas variables, denominadas componentes principales, a partir de transformaciones lineales de las variables originales, de modo tal que estas nuevas variables maximicen la **Varianza Total Explicada**, son posteriormente ordenados en base a esta, y visualizados a través de gráficos bi-plot que muestran las relaciones entre las variables y entre los sensores.

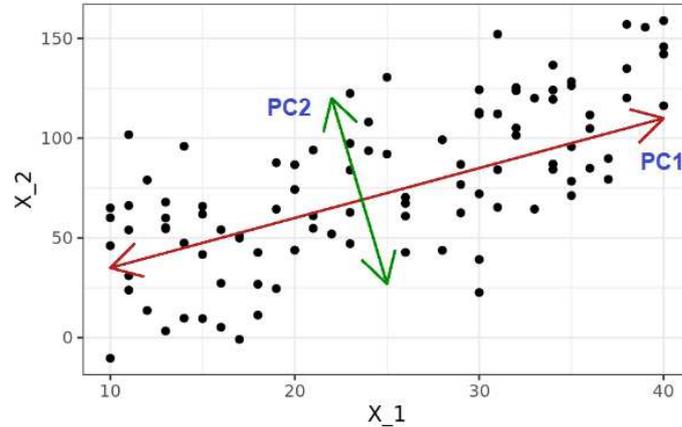
Cada componente principal ( $Z_i$ ) es una combinación lineal de las variables originales, que son independientes entre sí ( $X_1, X_2, \dots, X_p$ ), es decir [76-77]:

$$Z_i = \phi_{1i}X_1 + \phi_{2i}X_2 + \phi_{3i}X_3 + \dots + \phi_{pi}X_p \quad \text{Ecuación 13}$$

Los términos  $\phi_{1i}, \phi_{2i}, \dots, \phi_{pi}$  en la ecuación 12, representan los vectores de cargas y son los que definen el peso o importancia que tiene cada variable, este vector tiene dos componentes: eigenvector que indica la dirección y eigenvalue que indica la mayor varianza de los datos. Asimismo, para evitar el aumento de la varianza, la combinación lineal se debe normalizar [77-78]:

$$\sum_{j=1}^p \phi_{j1}^2 = 1 \quad \text{Ecuación 14}$$

En la Figura 10, el vector (línea roja) representa al primer componente principal (PC1) y será el que tenga la mayor varianza, por lo tanto, el que contenga la mayor información. El segundo componente (PC2, línea verde) será ortogonal a la anterior, en otras palabras, será el que obtenga la segunda dirección con mayor varianza [78]. El PCA se utiliza para hallar las causas de la variación de un conjunto de datos y ordenarlos por importancia. De esta forma, los datos que caracterizan cada muestra se transforman en componentes principales que permiten realizar agrupaciones de muestras afines (en forma de elipses) en base a las diferentes respuestas de los sensores utilizados.



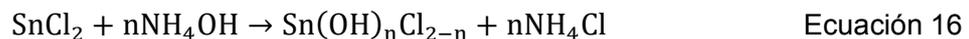
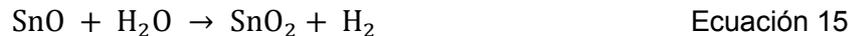
**Figura 10.** Interpretación geométrica de los componentes principales en un análisis PCA. Adaptado [74].

## 5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 5.1 Preparación del óxido de estaño SnO<sub>2</sub>

Para la obtención del SnO<sub>2</sub> se utilizó el método sol-gel [79-80]. Para ello se disolvieron 2g de cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich) en 50mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), 0.1M. Posteriormente, se adicionó una solución de amonio (NH<sub>4</sub>OH) gota a gota, hasta que el pH alcanzó un rango entre 9 y 11, luego la solución se dejó bajo agitación por 3h a 60°C. El precipitado formado fue lavado con agua desionizada hasta alcanzar un pH = 7, se secó a 80°C por 24 horas y posteriormente fue calcinado a 450°C por 3 horas.

Cabe indicar que cuando la solución alcanza un pH=2, el SnO precipita, y a pH mayores (entre 9 y 11) se tiene la formación de SnO<sub>2</sub> con la estructura de la casiterita o rutilo (ecuación 15). Asimismo, debido a que el NH<sub>4</sub>OH es una base débil puede favorecer la formación de cloruros básicos de estaño (ecuación 16) [79]:



### 5.2 Preparación del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

Para la preparación del óxido de titanio, en el presente trabajo se utilizó el método sol-gel reportado por Patil y col. [81], la ventaja que brinda este procedimiento es porque la temperatura y el tiempo que se requieren son relativamente bajos, en comparación con otros métodos.

Los reactivos que se utilizaron fueron los siguientes: 15mL de isopropóxido de titanio (TTIP), 9mL de acetilacetona ( $C_5H_8O_2$ ) y 15mL de alcohol isopropílico ( $C_3H_8O$ ). Estos dos últimos fueron previamente secados con óxido de calcio (CaO). En un balón de dos bocas se mezclaron los reactivos mencionados anteriormente, bajo un flujo de nitrógeno y la solución se agitó por una hora a 40°C. La reacción se tiene que realizar en una atmósfera inerte porque el precursor de titanio (TTIP) es muy inestable, se hidroliza rápidamente. Después de una hora, la solución se tornó naranja y el rango del pH estuvo entre 5 y 6. La solución fue sometida a reflujo a 120°C por tres horas. El gel de color rojo-naranja que se obtuvo se dejó enfriar, luego se secó a 150°C. El sólido se lavó 3 veces con agua desionizada, se secó a 80°C y finalmente fue calcinado a 450°C por tres horas. Se obtuvo un producto de color blanco que fue mantenido en desecador hasta su posterior utilización y caracterización.

### **5.3 Preparación de los composites a base de mezcla de óxidos metálicos ( $SnO_2/TiO_2$ )**

Se prepararon diferentes composites variando los porcentajes en peso de la mezcla  $SnO_2/TiO_2$ . El proceso de síntesis para la obtención del  $SnO_2$  puro ya fue reportado en la sección 5.1, después de que el pH de la solución alcanzó un rango entre 9 y 11, se agregó una cantidad predeterminada de  $TiO_2$  para preparar el composite, luego la mezcla se agitó vigorosamente a 60°C por 3 horas siguiendo el procedimiento establecido por Patil et al. [81]. El precipitado formado fue lavado con agua desionizada hasta alcanzar un pH = 7, se secó a 80°C por 24 horas y posteriormente, el sólido fue calcinado a 450°C por 3 horas.

### **5.4 Preparación de los óxidos de estaño dopados y co-dopados con platino y paladio (Pt / Pd)**

Una vez preparado el  $SnO_2$  se utilizó el método de impregnación húmeda para la incorporación del platino (Pt) al  $SnO_2$  [18]. Se dispersó por 1h una determinada cantidad de  $SnO_2$  en una solución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), 0.025M. Para ello se utilizó un sonicador, marca QSonica. Posteriormente se añadió una solución de concentración predeterminada de ácido cloroplatinico ( $H_2Cl_6Pt$ , Sigma Aldrich) en medio ácido  $H_2SO_4$ , 0.025M. La mezcla se agitó por 40min a una temperatura de 30°C, luego se agregó una solución de sulfato de estaño ( $SnSO_4$ , Sigma Aldrich), esto con el objetivo de reducir el Pt y se dejó agitando por 50min adicionales a 30°C. A continuación, se agregó etilenglicol puro (0.3 % w/w, Merck) y se dejó en reposo durante 18h a temperatura ambiente. Se lavó el sólido resultante dos

veces con agua ultra pura y una vez con etanol, posteriormente la muestra se secó a 80°C y finalmente se calcinó a 400°C durante 1h, utilizando una rampa de calentamiento de 2°C/min. Esta muestra dopada con Pt fue identificada como xx% Pt/SnO<sub>2</sub>. Los números previos (xx) indican la concentración del dopaje utilizado que en este estudio fue de 0,1 y 0,05%. La reacción asociada a este procedimiento se muestra en la ecuación 17:



Para el dopaje solo con paladio (Pd) se trabajó inicialmente con SnO<sub>2</sub>, en el caso de un co-dopaje con Pd se partió de una muestra previamente preparada de Pt/SnO<sub>2</sub>. En este procedimiento se volvió a utilizar el método de impregnación húmeda. Para esto, se dispersó una determinada cantidad de SnO<sub>2</sub> o Pt/SnO<sub>2</sub> en una solución de ácido clorhídrico (HCl), 0.05M. Posteriormente se añadió una solución de concentración predeterminada de cloruro de paladio (PdCl<sub>2</sub>, Sigma Aldrich) en medio ácido HCl, 0.05M. La mezcla se agitó por 40min a una temperatura de 30°C, luego se agregó una solución de cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich), esto con el objetivo de reducir el Pd y se dejó agitando por 50min adicionales a 30°C. Se agregó etilenglicol puro (0.3 % w/w, Merck) y se dejó en reposo durante 18h a temperatura ambiente. Se lavó la muestra sólida dos veces con agua ultra pura y una vez con etanol. Posteriormente la muestra se secó a 80°C y finalmente se calcinó a 400°C durante 1h, con una rampa de calentamiento de 2°C/min. La muestra dopada con Pd fue identificada como: xx% Pd/SnO<sub>2</sub> y la muestra co-dopada con Pd fue identificada como: xx% - yy% Pt-Pd /SnO<sub>2</sub>. Los números previos (xx o yy) indican la concentración del dopaje y co-dopaje utilizado, respectivamente. La reacción asociada a este procedimiento se muestra a continuación:



### **5.5 Preparación de los composites a base de la mezcla de óxidos (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) dopados y co-dopados con platino y paladio (Pt/Pd)**

El método utilizado para la preparación de los composites dopados con Pt y co-dopados con Pd fue similar al utilizado para el SnO<sub>2</sub>, reportado en la sección 5.4. Las proporciones del dopaje para cada composite fueron: 0.05%Pt/SnO<sub>2</sub>, 0.1%Pt/SnO<sub>2</sub>, 0.05%Pd/SnO<sub>2</sub>, 0.1%Pd/SnO<sub>2</sub>, 0.05%-0.5%Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>, 0.05%-0.1%Pt-Pd/SnO<sub>2</sub> y 0.1%-0.5% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>.

## 5.6 Preparación de los sensores sin y con recubrimiento de zeolita-Y

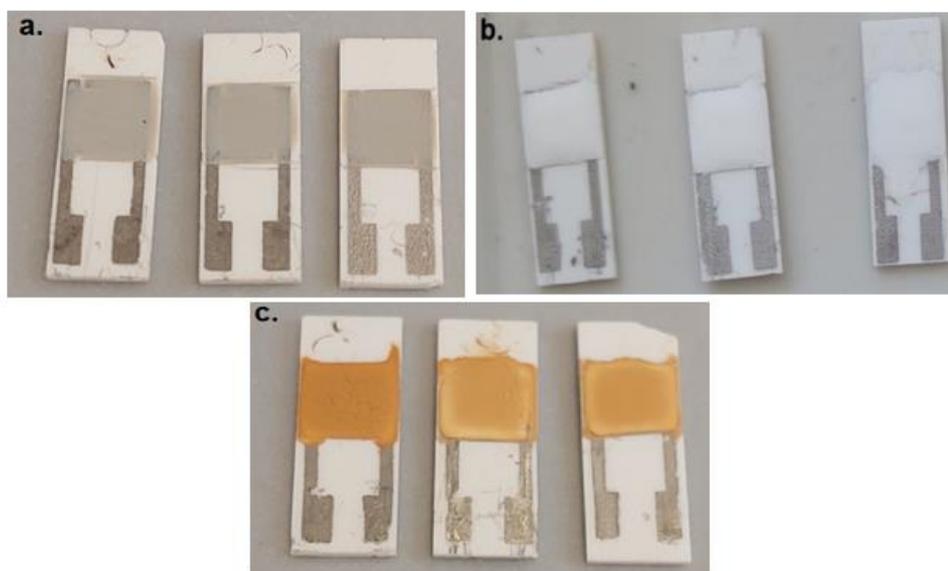
El procedimiento para la preparación de los sensores a base de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , mezcla de óxidos ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ), sin y con dopaje, es como sigue: se pesó 30mg de la muestra y se agregó 200uL de un determinado dispersante. Para el caso de las muestras conformadas solo por  $\text{SnO}_2$  (sin y con dopaje) se agregó 1,2 propanodiol y, para la preparación de la mezcla de óxidos ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) sin y con dopaje, se utilizó  $\alpha$ -terpinol.

Aparte, se prepararon electrodos interdigitales de platino sobre sustratos de alúmina de dimensiones 16 x 5 x 0.625 mm (Figura 12) mediante serigrafiado asistido con una cortadora láser marca Trotec modelo 300, ubicado en la Sala VEO, PUCP.

Posteriormente, la(s) muestra(s) de óxido(s) metálico(s) fueron dispersadas bajo ultrasonido por 15min, usando un equipo de la marca Scientific Instruments, DCG-200H. De esta manera se depositaron 10 $\mu$ L de estas dispersiones sobre los sustratos de alúmina con los electrodos de platino. Finalmente, se secaron a 110°C y se calcinaron a 450°C por 2h.

Por otro lado, para el recubrimiento con zeolita-Y sobre los sensores, se preparó una dispersión de 250mg de zeolita-Y en 500 $\mu$ L de 1,2-propanodiol bajo ultrasonido, por 15min. El recubrimiento se realizó depositando 10 $\mu$ L de la dispersión sobre los sensores de las muestras previamente depositadas sobre el sustrato de alúmina. Las muestras recubiertas con zeolita-Y fueron secadas a 80°C por 1h y finalmente, fueron calcinadas a 450°C por 2h. Las muestras recubiertas con zeolita fueron identificadas como: xx% Pt/ $\text{SnO}_2$  – **ZY**.

En la Figura 11 se muestra un ejemplo de los sensores en las diferentes etapas de su preparación.



**Figura 11.** a. Sustratos de alúmina con electrodos de platino con depósitos de  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:4. b. Sustratos de alúmina con electrodos de platino con depósitos de  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 1:4 – ZY, secadas a  $80^\circ\text{C}$ . c. Sustratos de alúmina con electrodos de platino con depósitos de  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$ 1:4 – ZY, calcinadas a  $450^\circ\text{C}$

## 5.7 Caracterización de los óxidos metálicos

Para la caracterización de los óxidos semiconductores de estaño y titanio individuales y en mezcla preparados en este estudio se emplearon las siguientes técnicas instrumentales: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia Raman y fluorescencia de rayos X (FRX).

### 5.7.1 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por difracción de rayos X permite determinar las estructuras cristalinas de los óxidos metálicos, así como la identificación de los cambios que puede afectar la red cristalina después del dopaje con Pt y/o Pd. Esta técnica permitió la estimación del tamaño del cristalito (D) usando la ecuación de Scherrer (ecuación 19), así como la tensión en la red  $\epsilon$ , que indica el grado de distorsión de la red cristalina (ecuación 20) [47]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 19}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\tan^2} \left( \frac{\lambda}{D \cos^2} - \beta \right) \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde  $\beta$  es el ancho a media altura del pico (FWHM),  $\lambda = 0,154nm$  y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

Para el análisis se empleó el difractómetro BRUKER Discover D8 ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP). Se utilizó una lámpara de filamento de Cu ( $K\alpha=1,5406 \text{ \AA}$ ), un rango angular de análisis ( $2\theta$ ) entre  $25^\circ$  y  $80^\circ$  y un generador de rayos X de 40kV y 40mA.

### **5.7.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)**

El análisis morfológico y el análisis de la composición química de las muestras se realizaron en un microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Quanta 650, equipado con un detector EDS (EDAX Octano Pro), ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP). Previamente, se pesó 5mg de la muestra a ser analizada y se dispersó en 1.5mL de etanol, la dispersión se realizó bajo ultrasonido por 30min. Posteriormente, las muestras se depositaron sobre una cinta de carbono conductora y se secaron. Se obtuvieron micrografías a diferentes aumentos: 3000 – 60000X y se utilizaron tres sistemas de detección: Electrones secundarios (ETD), electrones retrodispersivos (CBS) y detección mixta (MIX).

### **5.7.3 Espectroscopia RAMAN**

La espectroscopia Raman proporciona información sobre la estructura cristalina, defectos como las vacancias de oxígeno y el tamaño de los materiales.

El análisis vibracional se realizó empleando el microscopio inVia Renishaw Raman, ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP) y se utilizó un láser de 514 nm.

### **5.7.4 Fluorescencia de rayos X (FRX)**

Se realizó el análisis por fluorescencia de rayos X de  $\text{SnO}_2$  y del composite ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1, dopados con Pt y co-dopados con Pd, con el objetivo de determinar la presencia de Pt y Pd. Para el análisis se empleó el espectrómetro X-Met 8000 Expert (HITACHI) ubicado en la Universidad de Ingeniería y Tecnología – UTEC.

## 5.8 Análisis de los Piscos

Para el presente trabajo se seleccionaron 2 variedades de piscos (Italia y Quebranta) de 3 diferentes marcas comerciales (identificadas con las siglas Q, T y D), así como, una muestra de aguardiente de caña (AC). En la Tabla 2 se describen los piscos por variedad y marca, y del aguardiente de caña empleados en esta investigación. Para el análisis de las muestras de pisco posiblemente adulterado, se prepararon mezclas de pisco de la variedad Quebranta con aguardiente de caña, de acuerdo a las siguientes proporciones: 0, 20, 40, 60, 80 y 100% v/v del Pisco comercial 2 de la variedad Quebranta (QQ).

El análisis físico químico de las muestras de pisco y aguardiente se realizó por cromatografía de gases en un laboratorio externo de acuerdo a lo establecido en la norma técnica peruana NTP 211.001:2006 [2].

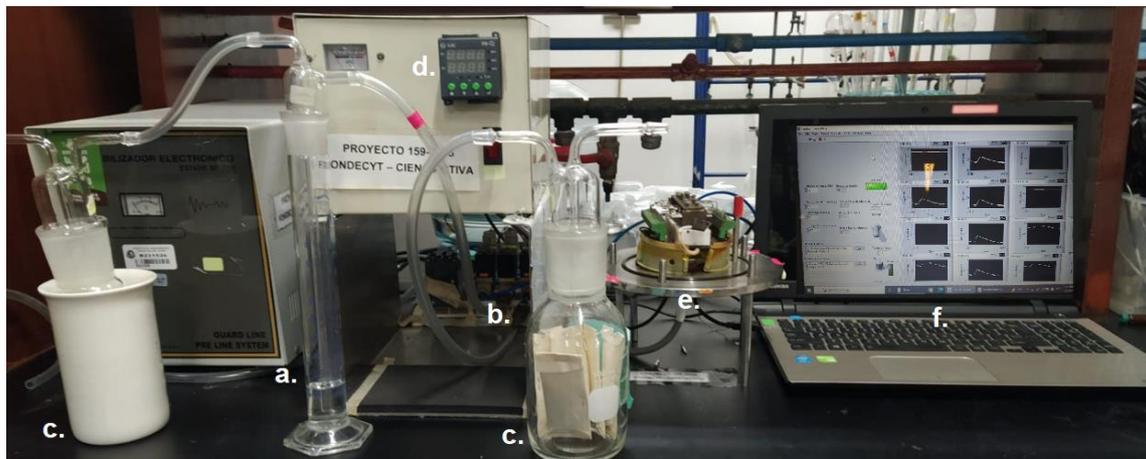
**Tabla 2.** Descripción de los piscos por variedad y marca comercial, y del aguardiente de caña utilizados en los análisis de sensado

Muestra	Nomenclatura	Descripción
Pisco comercial 1- Italia	QI	Variedad: Italia Año de producción: 2020
Pisco comercial 1- Quebranta	QQ	Variedad: Quebranta Año de producción: 2020
Pisco comercial 2- Italia	TI	Variedad: Italia Año de producción: 2020
Pisco comercial 2- Quebranta	TQ	Variedad: Quebranta Año de producción: 2020
Pisco comercial 3- Italia	DI	Variedad: Italia Año de producción: 2020
Pisco comercial 3- Quebranta	DQ	Variedad: Quebranta Año de producción: 2020
Aguardiente de caña	AC	Año de producción: 2021

## 5.9 Conformación de la nariz electrónica

El sistema de sensado utilizado se dividía en dos partes: la primera, referida al muestreo, compuesta por un burbujeador de vidrio de 100 mL de capacidad, y la segunda, constituida por una cámara de sensado cerrada de acero inoxidable, en cuyo interior se colocó una resistencia, una termocupla de contacto para el control de la temperatura de trabajo y

adicionalmente, se colocaron hasta un máximo de 10 diferentes sensores, los cuales conformaron la nariz electrónica (Figura 12). Para los ensayos se utilizó aire como gas portador de los compuestos orgánicos volátiles presentes en el aroma del pisco.



**Figura 12.** Sistema de nariz electrónica. (a) Muestra de Pisco en el burbujeador durante sensado. b. Sistema hidráulico. c. Desecadores con sílica gel. d. Controlador de temperatura. e. Arreglo de sensores. f. Interfaz de software Labview 2018.

Para llevar a cabo los ensayos, primero se realizó la estabilización de la señal de los sensores haciendo pasar un flujo constante de aire a través de la cámara de sensado y manteniendo la temperatura de la cámara a 220°C por aproximadamente 2 h, hasta lograr una línea base estable, lo que también aseguraba la estabilidad de la temperatura de trabajo.

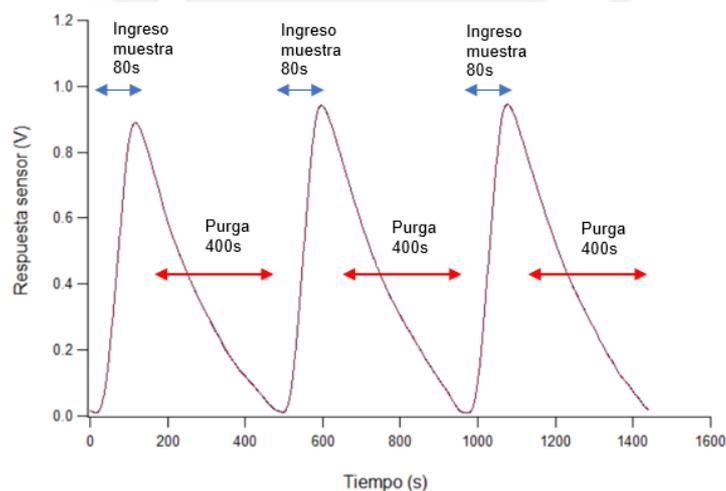
Posteriormente, se colocó 30mL de la muestra de pisco que se iba a analizar en el burbujeador y por media hora se dejó homogenizar y estabilizar la muestra a 20°C, dentro de la cámara de un agitador orbital termo estatizado, marca Eppendorf, New Brunswick TM Innova R 40, ubicado en el laboratorio Q-214 en la Sección Química. Finalizado dicho tiempo fue conectado al sistema de sensado.

Al inicio del ensayo se hace pasar un flujo de aire constante a través del burbujeador y con ayuda de una bomba de vacío y dos electroválvulas se transporta la mezcla gaseosa de aire saturado con los componentes volátiles del pisco a la cámara de sensado a un flujo menor de 2 L/min.

Todos los ensayos se realizaron a la temperatura de trabajo de 220°C, con periodos de recolección de datos de 80s (tiempo en el que se mantuvo el contacto de los compuestos

volátiles de la muestra con los sensores), seguido de una purga del sistema con aire por 400 s, antes de proceder al siguiente ensayo (Figura 13).

Los sensores estaban conectados mediante cables a un convertidor analógico/digital (CAD) National Instruments USB 6213 que registra el cambio en la conductividad (expresada en voltaje), el cual se produce por la interacción de cada sensor con los componentes volátiles de la muestra. Dicha señal fue registrada con una frecuencia de muestreo de 1 Hz. El software LabView 2018 permitió el control de ingreso y de salida de los gases en la cámara, mediante la apertura y el cierre de las electroválvulas. Adicionalmente, el registro de las respuestas de los sensores se realizó con ayuda de una computadora digital. Posteriormente, estas respuestas fueron procesadas mediante un método estadístico denominado Análisis de Componentes Principales (PCA) para la diferenciación de las variedades de pisco y mezclas de pisco con aguardiente de caña.



**Figura 13.** Señales de respuesta del sensor para tres ciclos de sensado.

### 5.10 Tratamiento estadístico de las señales de sensado

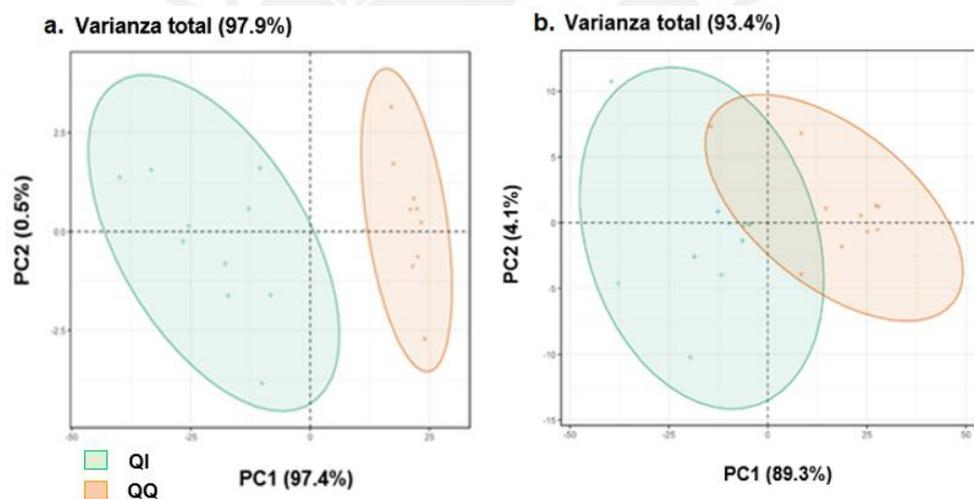
Los datos de voltajes obtenidos durante el sensado se transformaron a valores de resistencia, los que a su vez se convirtieron en señal de respuesta del sensor. Esto permitió obtener datos comparables con una misma línea base de la unidad.

El análisis estadístico de las respuestas de los sensores, recopilada en una base de datos, se realizó mediante el Análisis de Componentes Principales (PCA). Luego esta información fue visualizada en un gráfico biplot. Se empleó el software estadístico R (versión 4.0.5) y el paquete FactoMineR.

El PCA permitió visualizar la diferenciación entre las variedades de pisco, así como la diferenciación frente a un pisco adulterado mediante mezcla con aguardiente de caña. Cada repetición está representada por un punto y los datos recopilados correspondientes al mismo tipo de pisco. Se muestran dentro de una elipse de confianza para cada tipo de muestra asumiendo que estas siguen una distribución normal.

El acercamiento o el distanciamiento entre las elipses permite visualizar con mayor facilidad la capacidad de separación o diferenciación entre variedades distintas de una muestra. También se obtiene la varianza total explicada que indica el nivel de confianza de los resultados. Es recomendable que dicha varianza sea mayor al 70%.

En la Figura 14a se puede observar los resultados de una buena capacidad de discriminación de dos variedades de pisco, mientras que la Figura 14b muestra una disminución en la discriminación, al superponerse las elipses. En ambos casos la varianza total explicada es mayor de 90%, lo que nos indica que los resultados fueron confiables.



**Figura 14.** Comparación de los resultados de PCA de dos diferentes sensores para dos variedades de pisco QI y QQ. a. presenta una buena diferenciación de las variables. b. presenta una baja diferenciación

## 6 RESULTADOS y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 6.1 Preparación de los óxidos metálicos puros y de los composites a base de mezcla de óxidos metálicos ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ )

En la tabla 3 se muestra la nomenclatura, descripción y rendimientos obtenidos en la preparación de los óxidos metálicos puros y de los composites a base de mezclas de óxidos metálicos.

**Tabla 3.** Nomenclatura, descripción y rendimiento (%) de los óxidos metálicos puros y de los composites en diferentes proporciones de cada óxido.

Sensor	Descripción	Rendimiento (%)
SnO <sub>2</sub>	Óxido de estaño sintetizado sin dopar.	79.0
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio sintetizado sin dopar	78.5
(SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4	Mezcla de óxidos (proporción 1:4)	86.4
(SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2	Mezcla de óxidos (proporción 1:2)	85.9
(SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1	Mezcla de óxidos (proporción 4:1)	87.2

En la tabla 4 se muestra la nomenclatura, descripción y rendimientos obtenidos en la preparación del SnO<sub>2</sub> dopado y co-dopado con Pt y Pd.

**Tabla 4.** Nomenclatura, descripción y rendimiento (%) del SnO<sub>2</sub> dopado y co-dopado con Pt y Pd

Sensor	Descripción	Rendimiento (%)
0.05% Pt/SnO <sub>2</sub>	Óxido de estaño sintetizado dopado con platino al 0.05 %	84.78
0.10% Pt/SnO <sub>2</sub>	Óxido de estaño sintetizado dopado con platino al 0.1 %	88.79
0.05% - 0.05% Pt-Pd/SnO <sub>2</sub>	Óxido de estaño sintetizado dopado con platino (0.05%) y co-dopado con paladio (0.05%)	87.33
0.05% - 0.1% Pt-Pd/SnO <sub>2</sub>	Óxido de estaño sintetizado dopado con platino (0.05%) y co-dopado con paladio (0.1%)	89.67
0.1% - 0.05% Pt-Pd/SnO <sub>2</sub>	Óxido de estaño sintetizado dopado con platino (0.1%) y co-dopado con paladio (0.05%)	89.11
0.05% Pd/SnO <sub>2</sub>	Óxido de estaño sintetizado dopado con paladio al 0.05 %	86.75
0.10% Pd/SnO <sub>2</sub>	Óxido de estaño sintetizado dopado con paladio al 0.1 %	87.02

En la tabla 5 se muestra la nomenclatura, descripción y rendimientos obtenidos en la preparación de la mezcla de óxidos (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) dopados y co-dopados con Pt y Pd.

**Tabla 5. Nomenclatura, descripción y rendimientos (%) de la mezcla de óxidos dopados y co-dopados con Pt y Pd**

Sensor	Descripción	Rendimiento (%)
0.05% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4	Mezcla de óxidos (proporción 1:4) dopado con Pt 0.05%	88.75
0.1% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4	Mezcla de óxidos (proporción 1:4) dopado con Pt 0.1%	88.33
0.05% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4	Mezcla de óxidos (proporción 1:4) dopado con platino (0.05%) y co-dopado con paladio (0.05%)	89.89
0.05% - 0.1% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4	Mezcla de óxidos (proporción 1:4) dopado con platino (0.05%) y co-dopado con paladio (0.05%)	89.92
0.1% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4	Mezcla de óxidos (proporción 1:4) dopado con platino (0.05%) y co-dopado con paladio (0.05%)	87.73
0.05% Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4	Mezcla de óxidos (proporción 1:4) dopado con paladio al 0.05 %	89.05
0.1% Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4	Mezcla de óxidos (proporción 1:4) dopado con paladio al 0.1 %	87.23
0.05% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2	Mezcla de óxidos (proporción 1:2) dopado con Pt 0.05%	89.98
0.1% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2	Mezcla de óxidos (proporción 1:2) dopado con Pt 0.1%	90.15
0.05% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2	Mezcla de óxidos (proporción 1:2) dopado con platino (0.05%) y co-dopado con paladio (0.05%)	90.83
0.05% - 0.1% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2	Mezcla de óxidos (proporción 1:2) dopado con platino (0.05%) y co-dopado con paladio (0.1%)	85.18
0.1% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2	Mezcla de óxidos (proporción 1:2) dopado con platino (0.1%) y co-dopado con paladio (0.05%)	87.29
0.05% Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2	Mezcla de óxidos (proporción 1:2) dopado con paladio al 0.05 %	88.45
0.1% Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2	Mezcla de óxidos (proporción 1:2) dopado con paladio al 0.1 %	89.77
0.05% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1	Mezcla de óxidos (proporción 4:1) dopado con Pt 0.05%	89.12
0.1% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1	Mezcla de óxidos (proporción 4:1) dopado con Pt 0.1%	90.60
0.05% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1	Mezcla de óxidos (proporción 4:1) dopado con platino (0.05%) y co-dopado con paladio (0.05%)	92.23
0.05% - 0.1% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1	Mezcla de óxidos (proporción 4:1) dopado con platino (0.05%) y co-dopado con paladio (0.1%)	84.65
0.1% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1	Mezcla de óxidos (proporción 4:1) dopado con platino (0.1%) y co-dopado con paladio (0.05%)	86.45
0.05% Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1	Mezcla de óxidos (proporción 4:1) dopado con paladio al 0.05 %	89.28
0.1% Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1	Mezcla de óxidos (proporción 4:1) dopado con paladio al 0.1 %	88.41

El recubrimiento con zeolita-Y fue aplicado a todas las muestras de las Tablas 3, 4 y 5. En la Tabla 6 se indica un ejemplo de la nomenclatura y descripción que se utilizó para las muestras recubiertas:

**Tabla 6.** Nomenclatura empleada para denominar los diferentes tipos de sensores con recubrimiento de zeolita. Ejemplos

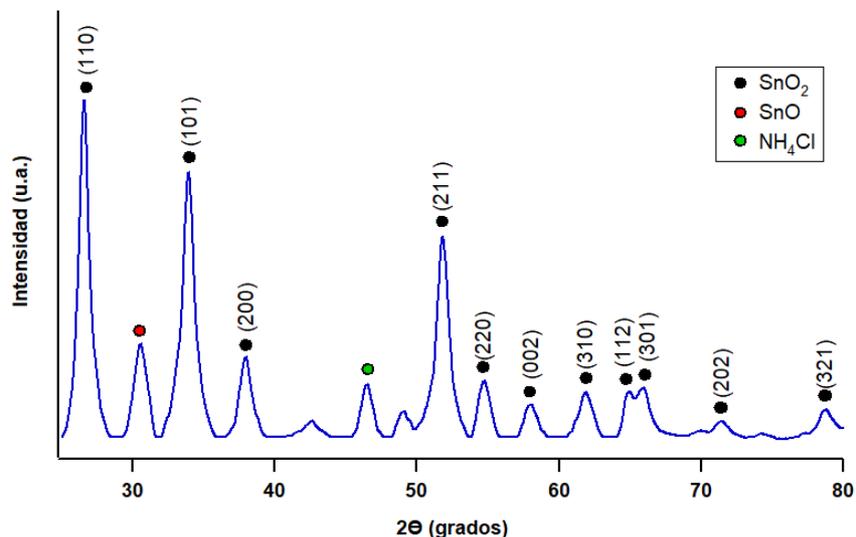
Sensor	Descripción
(SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 – ZY	Mezcla de óxidos (proporción 4:1) recubierto con zeolita-Y.
0.05% Pt (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 - ZY	Mezcla de óxidos (proporción 4:1) dopado con 0.05% Pt recubierto con zeolita-Y.
0.05% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1 - ZY	Mezcla de óxidos (proporción 4:1) dopado con 0.05% Pt y co-dopado con 0.05% Pd recubierto con zeolita-Y.

## 6.2 Caracterización de los materiales

### 6.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

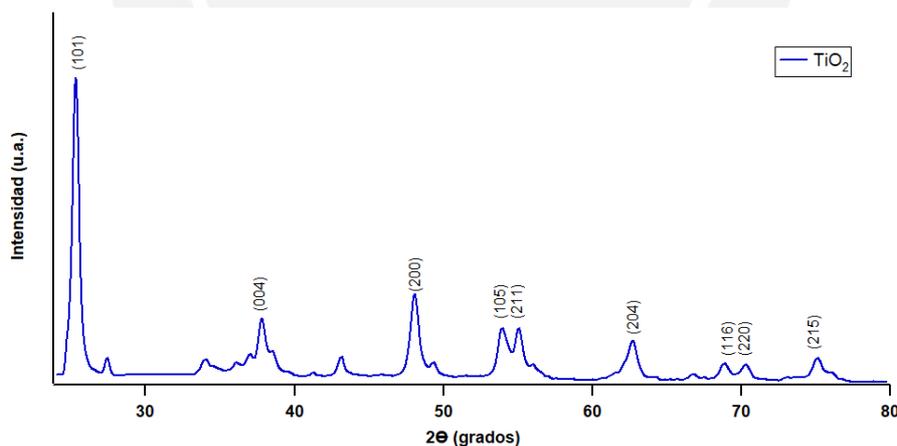
En la Figura 15 se muestra el difractograma de rayos X del óxido de estaño. Se puede observar que la muestra presenta una mezcla de fases de acuerdo a lo reportado por Aguilar y col. [79]. Los picos del SnO<sub>2</sub> coinciden con la estructura tetragonal de la casiterita o rutilo (JCPDS # 41–1445).

Los planos encontrados fueron: (110), (101), (200), (211), (120), (002), (310), (112), (301), (202) y (321). Asimismo, se observan picos de baja intensidad que corresponden a la fase romanchita SnO (JCPDS # 78-1913) y al NH<sub>4</sub>Cl (JCPDS # 73-365). En la sección 5.1 (ecuaciones 15 y 16) se mencionó la presencia de estos últimos durante la preparación del SnO<sub>2</sub>.



**Figura 15.** Patrón de difracción de rayos X del óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>).

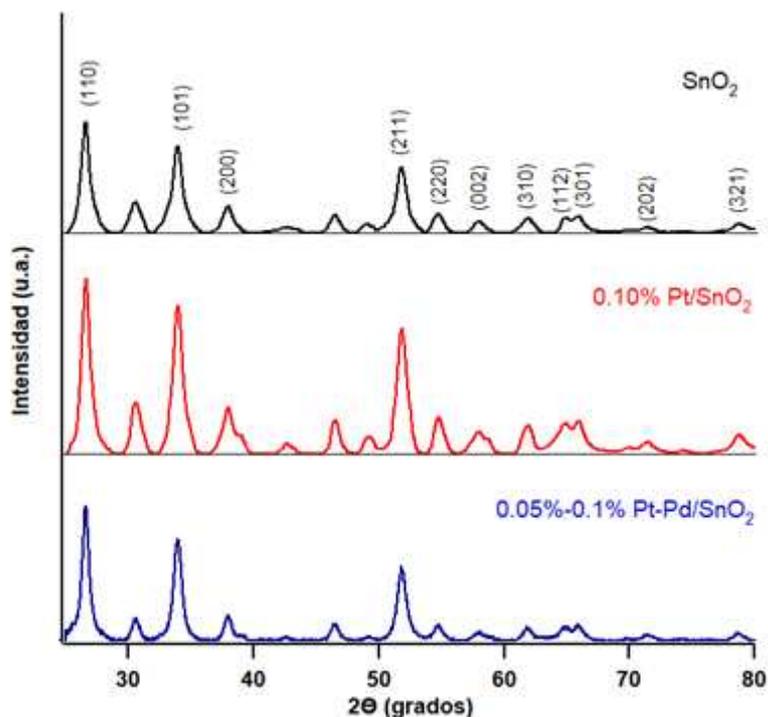
En la Figura 16 se muestra el difractograma del TiO<sub>2</sub>. Este coincide con la estructura tetragonal de la anatasa (JCPDS #21-1272) [81]. Los planos encontrados fueron: (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215). Se detectaron dos picos de baja intensidad que representan impurezas.



**Figura 16.** Patrón de difracción de rayos X del óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

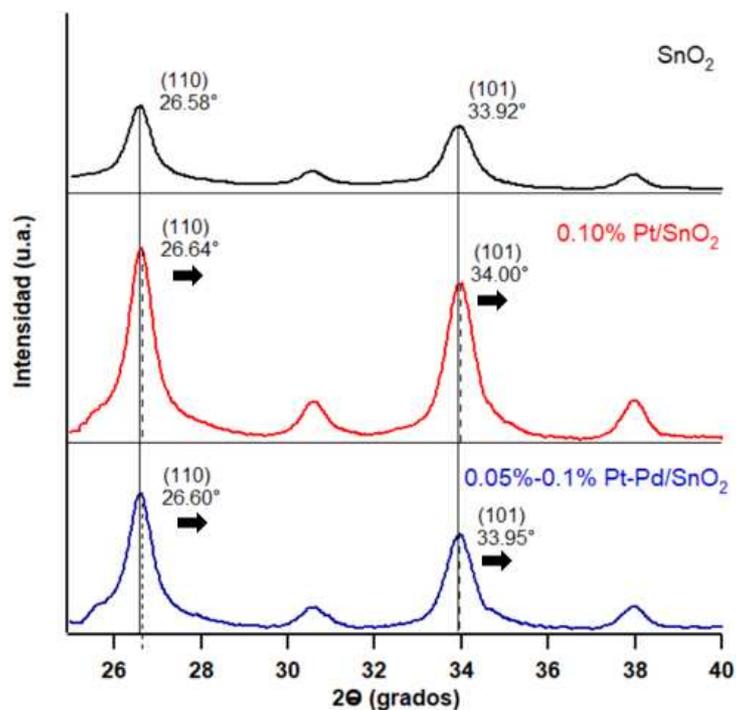
En la Figura 17 se muestra de manera comparativa los difractogramas de los óxidos de estaño sin y con dopaje. Las estructuras son bastantes cristalinas y se puede identificar los picos que corresponden a la estructura de SnO<sub>2</sub>.

No se pudo identificar la presencia del platino (Pt), al no observarse sus ángulos de Bragg característicos a  $39.76^\circ$  y  $46.28^\circ$ , los cuales se asocian a los planos (111) y (200), respectivamente [68]. Para el caso del Pd, tampoco se observó sus ángulos de Bragg característicos a  $40.12^\circ$  y  $46.66^\circ$ , los cuales se asocian a los planos (111) y (200), respectivamente [70]. Dong y col. [68] y Li y col. [70], sugieren que esto podría deberse a que las concentraciones de los metales dopantes están por debajo del límite de detección de la técnica.



**Figura 17.** Patrones de difracción de rayos X del óxido de estaño sin dopaje, dopado y codopado en distintas proporciones con Pt y codopado con Pt y Pd.

Asimismo, se puede observar en la figura 18 que los picos de difracción correspondientes a los planos: (110) y (101) de las muestras dopada con Pt (0.1% Pt/SnO<sub>2</sub>) y codopada con Pd (0.05%-0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>), con respecto al SnO<sub>2</sub>, se desplazaron ligeramente hacia ángulos de difracción más altos. En la Tabla 7 se observa el cambio,  $\Delta(2\theta)$ , en las posiciones de los picos de difracción característicos: (110) y (101). Esta variación es mayor en la muestra 0.1% Pt/SnO<sub>2</sub>.



**Figura 18.** Ampliación en el rango 25-40° de los patrones de difracción de rayos X del óxido de estaño sin dopaje, dopado con Pt y codopado con Pt y Pd.

**Tabla 7.** Determinación del cambio de las posiciones de los picos de difracción correspondientes a los planos (110) y (101)

Plano	SnO <sub>2</sub> (2θ)	0.1% Pt/SnO <sub>2</sub> (2θ)	Δ(2θ°)	SnO <sub>2</sub> (2θ)	0.05%-0.1% Pt-Pd/SnO <sub>2</sub> (2θ)	Δ(2θ°)
(110)	26.58	26.64	0.05	26.58	26.60	0.02
(101)	33.92	34.00	0.08	33.92	33.95	0.03

De acuerdo a la ley de Bragg (ecuación 21), la incorporación de Pt<sup>4+</sup> ( $r = 0,63 \text{ \AA}$ ) en la red SnO<sub>2</sub> a través de la sustitución de Sn<sup>4+</sup> ( $r = 0,71 \text{ \AA}$ ) da como resultado una menor separación entre redes ( $d$ ), lo que conduce a un cambio de ángulo ( $\theta$ ) ligeramente mayor [67]. En la Tabla 8 se puede observar que hay una ligera disminución del espaciado de red y un aumento del tamaño de los cristalitas de las muestras dopada y codopada, con respecto al SnO<sub>2</sub> sin dopar. Las muestras dopada y codopada, también presentan una disminución de la tensión de la red.

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Ecuación 21

**Tabla 8.** Determinación del tamaño del cristalito, espaciado de red y tensión de red.

Muestra	Ancho a media altura del pico (110)	Tamaño del cristalito (nm)	Espaciado de red, d (nm)	Tensión $\epsilon$ ( $\times 10^{-4}$ )
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.630	12.82	0.335	0.140
<b>0.1% Pt/SnO<sub>2</sub></b>	0.626	12.91	0.334	0.138
<b>0.05%-0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub></b>	0.604	13.36	0.334	0.134

Se calcularon los parámetros de red de las muestras. Para ello se utilizaron las ecuaciones 1 y 2, los resultados se muestran en la Tabla 9. En primer lugar, se puede observar que los parámetros del SnO<sub>2</sub> teórico son similares al SnO<sub>2</sub> obtenido experimentalmente. En segundo lugar, se observa una contracción del tamaño de la celda de las muestras dopada y codopada, con respecto al SnO<sub>2</sub> sin dopar, lo que confirmaría, que se dio un dopaje por sustitución. Para el caso de la muestra 0.1% Pt/SnO<sub>2</sub>, la contracción es mayor en comparación con la muestra codopada 0.05%-0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>, lo cual podría estar relacionada con que la primera tiene una mayor concentración de Pt.

Asimismo, al analizar la muestra codopada (0.05%Pt y 0.1%Pd) y considerando que los radios de los dopantes son bastante similares: Pt<sup>4+</sup> (0.63Å) y Pd<sup>2+</sup> (0.64Å), se esperaría que el volumen de la celda sea menor o similar a la muestra 0.1% Pt/SnO<sub>2</sub>; sin embargo, se estimó un volumen mayor, por lo que se sugiere la presencia de PdO.

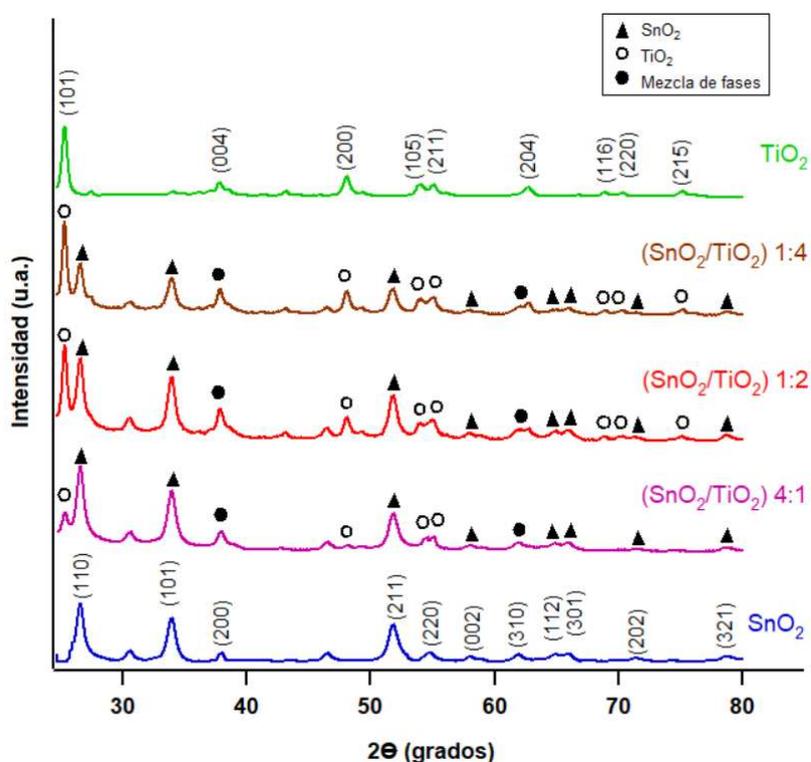
**Tabla 9.** Parámetros de red: SnO<sub>2</sub>, 0.1% Pt/SnO<sub>2</sub>, 0.05%-0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>

Muestra	a (Å)	c (Å)	V (Å) <sup>3</sup>
<b>SnO<sub>2</sub> (rutilo) [46]</b>	4.738	3.187	71.544
<b>SnO<sub>2</sub></b>	4.746	3.173	71.467
<b>0.1% Pt/SnO<sub>2</sub></b>	4.728	3.174	70.952
<b>0.05%-0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub></b>	4.735	3.171	71.098

En la Figura 19 se muestran en forma comparativa los difractogramas de los óxidos puros, así como de los composites SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> en diferentes proporciones. Los patrones de

difracción de los composites muestran picos que corresponden a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  y casiterita del  $\text{SnO}_2$ . Asimismo, se observa que la intensidad de los picos del  $\text{TiO}_2$ , disminuye cuando se incrementa la concentración del  $\text{SnO}_2$ .

Por otro lado, se observa una posible mezcla de fases: los planos de la anatasa (004) y (204) se superponen a los picos de la casiterita (200) y (310).



**Figura 19.** Patrones de difracción del  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y los composites  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  (1:4),  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  (1:2), y  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  (4:1).

Se calcularon los parámetros de red de las muestras, los resultados se muestran en la Tabla 10. Se puede observar en general una variación del volumen de la celda con respecto a los óxidos puros. Para el caso del  $\text{TiO}_2$ , el volumen aumenta en las muestras  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  (1:4),  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  (1:2) con respecto al  $\text{TiO}_2$  puro. Mientras que para la muestra  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  (4:1) con una mayor concentración de Sn, el volumen de la celda es menor con respecto al  $\text{TiO}_2$  puro. Con respecto al  $\text{SnO}_2$ , también se puede observar una variación en el volumen, la muestra  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  (1:4), con una mayor concentración de Ti presenta un volumen menor con respecto al  $\text{SnO}_2$  puro. Mientras que el volumen de las muestras  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  (1:2) y  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  (4:1) es mayor que el volumen del  $\text{SnO}_2$  puro.

**Tabla 10. Parámetros de red de:  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  y composites.**

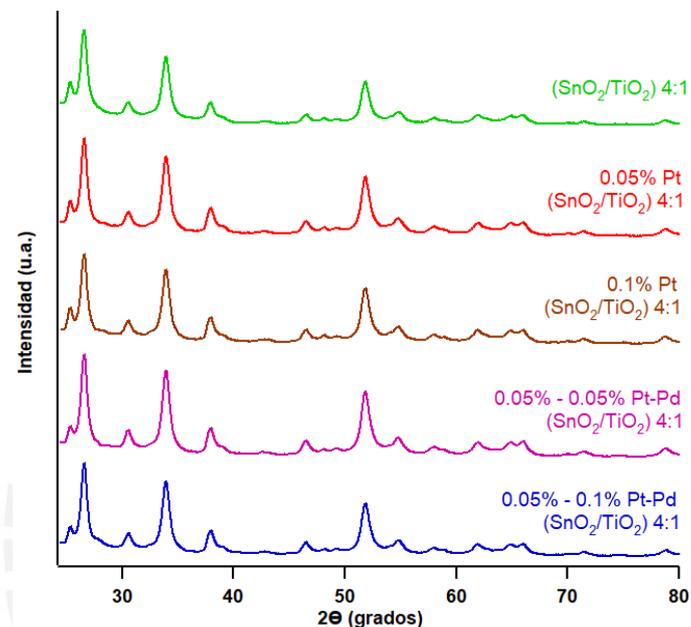
Muestra	a (Å)	c (Å)	V (Å) <sup>3</sup>	Muestra	a (Å)	c (Å)	V (Å) <sup>3</sup>
<b>TiO<sub>2</sub> (anatasa)</b> [82]	3.789	9.537	136.92	<b>SnO<sub>2</sub> (rutilo)</b> [46]	4.738	3.187	71.54
<b>TiO<sub>2</sub> (experimental)</b>	3.777	9.501	135.51	<b>SnO<sub>2</sub> (experimental)</b>	4.745	3.173	71.46
<b>(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (1:4)</b>	3.784	9.511	136.19	<b>(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (1:4)</b>	4.738	3.180	71.39
<b>(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (1:2)</b>	3.783	9.491	135.80	<b>(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (1:2)</b>	4.742	3.180	71.50
<b>(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (4:1)</b>	3.778	9.476	135.26	<b>(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (4:1)</b>	4.746	3.181	71.63

Se estimó el tamaño de los cristallitos y el espaciado de red de las muestras (Tabla 11). Se puede observar que el tamaño del  $TiO_2$  disminuye a medida que aumenta la concentración del  $SnO_2$ . Esto podría deberse a que el  $SnO_2$  tiende a aglomerarse alrededor de los granos del  $TiO_2$ , lo cual podría afectar sensiblemente en el crecimiento de los granos de este último. Este hecho se pudo evidenciar a través de las micrografías SEM que posteriormente se muestran [14]. Asimismo, el tamaño del  $SnO_2$  aumenta a medida que aumenta la concentración del  $TiO_2$ . Por otro lado, los espaciados (d) del plano del  $TiO_2$  (101) de los composites son bastante similares al plano del  $SnO_2$  (110): [(3.515-3.351)/3.515  $\approx$  4.69%], [(3.518-3.348)/3.518  $\approx$  4.84%] y [(3.513-3.353)/3.513  $\approx$  4.54%]. Zhang y col. [83] sugieren que esta pequeña variación beneficia la transferencia de electrones entre las interfaces.

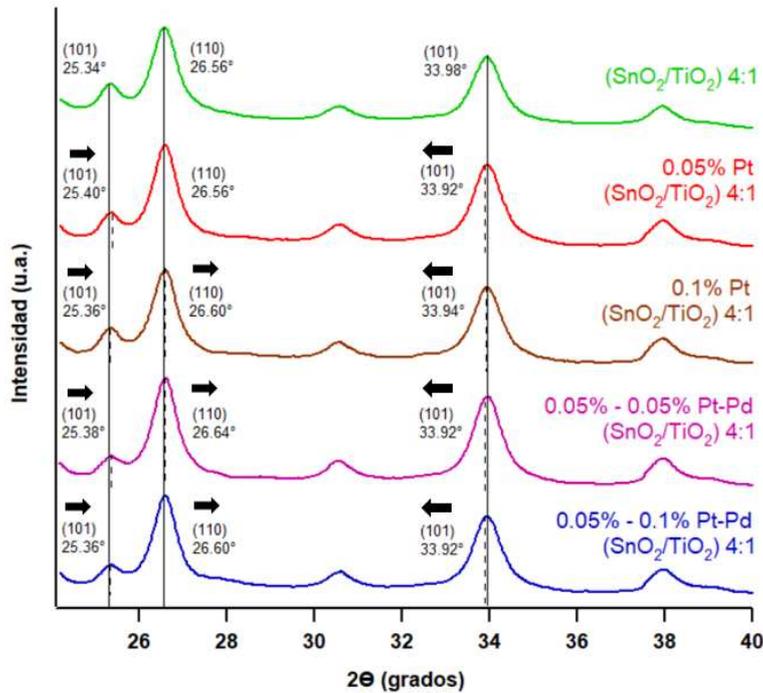
**Tabla 11. Tamaño de cristallito y valor del espaciado de red:  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  y de los composites.**

Muestra	Tamaño cristallito		Espaciado de red. d (Å) (101)	Espaciado de red. d (Å) (110)
	TiO <sub>2</sub> (nm)	SnO <sub>2</sub> (nm)		
<b>TiO<sub>2</sub> (experimental)</b>	19.98	-	3.515	---
<b>(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (1:4)</b>	19.75	15.23	3.515	3.351
<b>(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (1:2)</b>	18.94	14.84	3.518	3.348
<b>(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (4:1)</b>	15.18	13.93	3.513	3.353
<b>SnO<sub>2</sub> (experimental)</b>	---	12.82	---	3.351

Finalmente, en la Figura 20 se compararon los difractogramas del composite ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 sin dopaje, dopado con Pt y codopado con Pt y Pd. Al ampliar los difractogramas de las señales más representativas del  $\text{TiO}_2$  plano (101) y  $\text{SnO}_2$  planos (110) y (101) (Figura 21), se puede observar que exceptuando el plano (110) de la muestra 0.05%Pt ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1, todas las muestras sufrieron un desplazamiento de los picos con respecto al composite sin dopar.



**Figura 20.** Patrones de difracción de rayos X del composite ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) (4:1) sin dopar, dopado con Pt y copado con Pt y Pd.



**Figura 21.** Ampliación en el rango 25-40° de los patrones de difracción de rayos X del composite (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) (4:1) sin dopar, dopado con Pt y copado con Pt y Pd.

Se determinaron los parámetros de red de las muestras. Los resultados se reportan en la Tabla 12. Se puede observar para el caso del TiO<sub>2</sub>, que el volumen de la celda de las muestras 0.1% Pt(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 y 0.05%-0.1% Pt-Pd(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1, aumenta con respecto al composite (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 sin dopar, mientras que para el caso de la muestra 0.05% Pt(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 el volumen no varía y para el caso de la muestra 0.05%-0.05% Pt-Pd(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1, el volumen disminuye. Pan y col. [82] sugieren que el aumento del volumen está relacionado con el hecho de que el radio atómico de los dopantes Pt<sup>4+</sup> (0.63Å) Pd<sup>2+</sup> (0.64Å), son mayores que el radio del Ti<sup>4+</sup> (0.61Å). Sin embargo, este aumento solo se pudo observar en las muestras que presentaron una mayor concentración de los dopantes. Por otro lado, al analizar el SnO<sub>2</sub>, se puede observar que el volumen de la celda disminuyó en todas las muestras con respecto al composite (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 sin dopar. Esta variación es mayor en las muestras 0.1% Pt(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 y 0.05%-0.05% Pt-Pd(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1. Para el caso de la muestra 0.05% Pt(SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1, el volumen prácticamente no presenta variación, resultado similar obtenido al calcular el volumen del TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 12.** Parámetros de red del composite ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 sin dopaje, dopado con Pt y codopado con Pt y Pd.

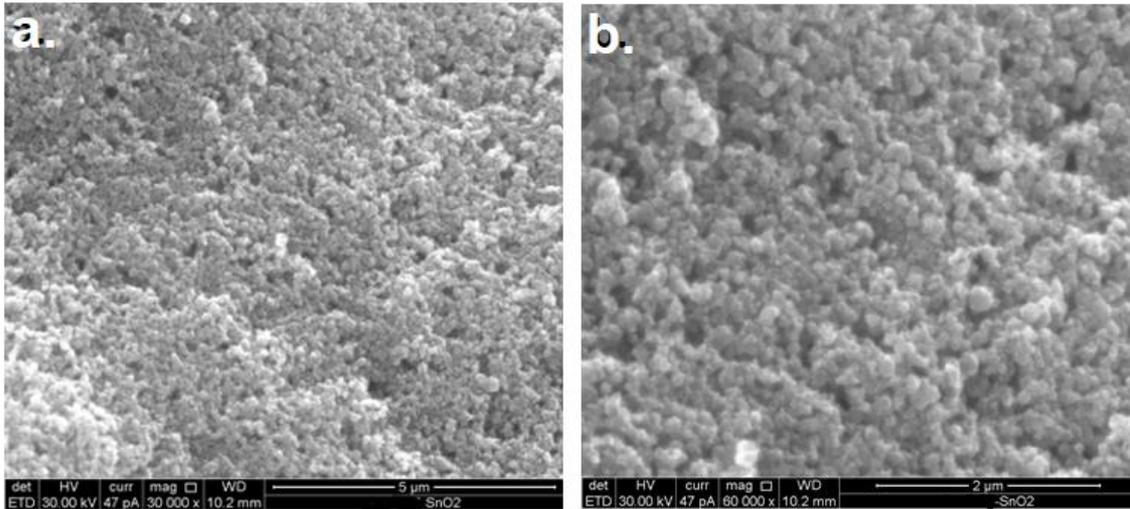
Muestra	a (Å)	c (Å)	V (Å) <sup>3</sup>	Muestra	a (Å)	c (Å)	V (Å) <sup>3</sup>
( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) (4:1)	3.778	9.476	135.26	( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) (4:1)	4.746	3.181	71.63
0.05% Pt ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1	3.778	9.476	135.26	0.05% Pt ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1	4.746	3.180	71.62
0.1% Pt ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1	3.778	9.486	135.40	0.1% Pt ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1	4.738	3.174	71.27
0.05% - 0.05% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1	3.777	9.471	135.09	0.05% - 0.05% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1	4.731	3.182	71.22
0.05% - 0.1% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1	3.782	9.466	135.43	0.05% - 0.1% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1	4.738	3.183	71.46

### 6.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

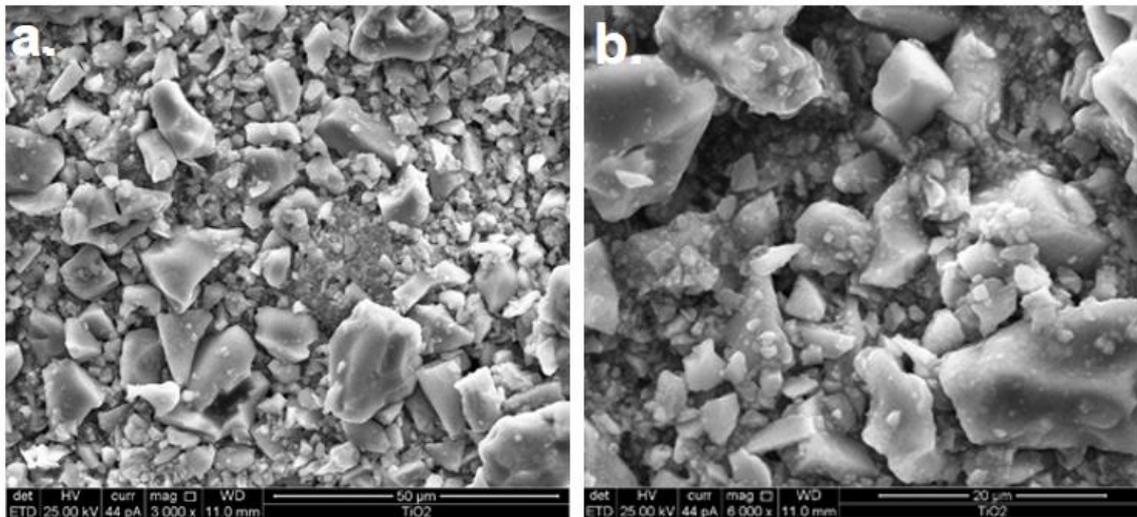
La morfología del  $\text{SnO}_2$  puro se muestra en la Figura 22, en las micrográficas se puede observar que los óxidos forman gránulos regulares de tamaño muy pequeño, formando superficies muy aglomeradas. Por otro lado, el  $\text{TiO}_2$  puro (Figura 23), presenta una morfología a nivel micrométrico, en la cual se observaron partículas de tamaños variados, sin ninguna forma regular.

La morfología de los composites ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4 (Figura 24) y ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:2 (Figura 25) son bastantes parecidas entre ambos materiales, formando también partículas de un tamaño micrométrico variado, sin ninguna forma regular. En la superficie de las mismas se observa depósitos de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ , cuya estructura no se pudo apreciar claramente.

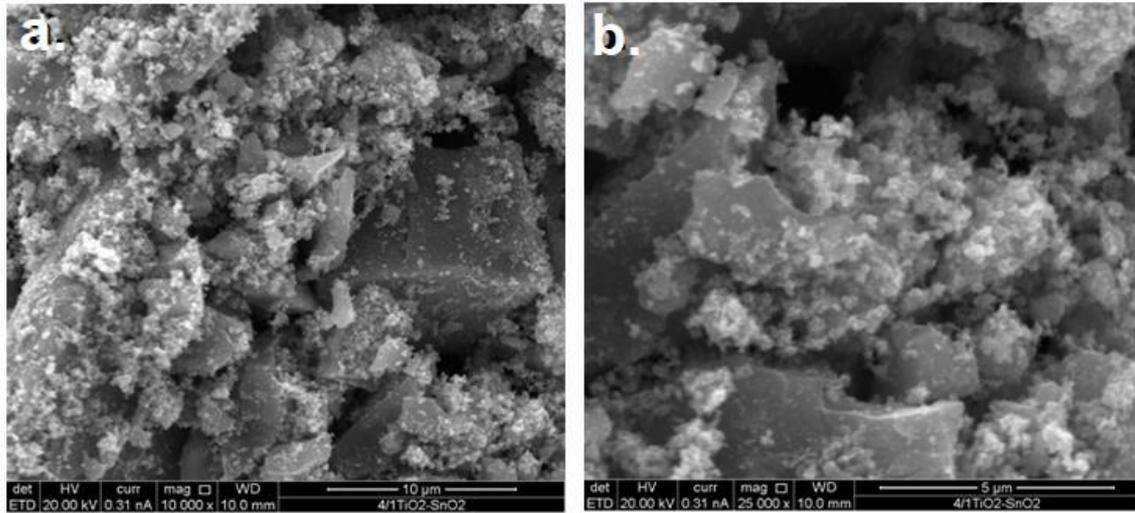
En el caso del composite ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4 se puede observar que, al aumentar la concentración del Sn, la morfología se asemeja más a la del  $\text{SnO}_2$ , formando cúmulos de nanopartículas aglomeradas cubriendo las partículas de  $\text{TiO}_2$  (Figura 26).



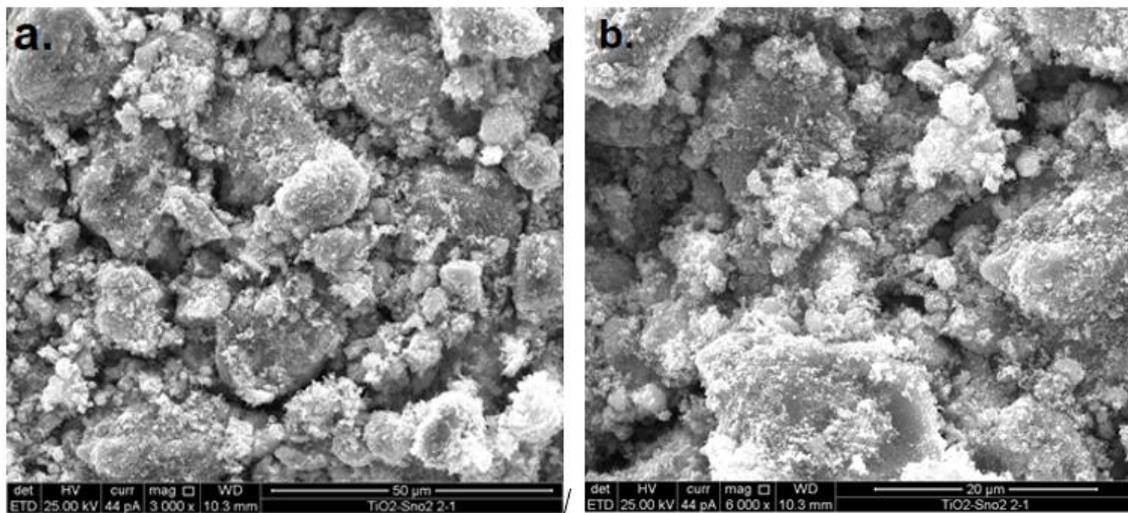
**Figura 22.** Micrografías de la muestra  $\text{SnO}_2$  con aumentos de a. 30000X b. 60000X



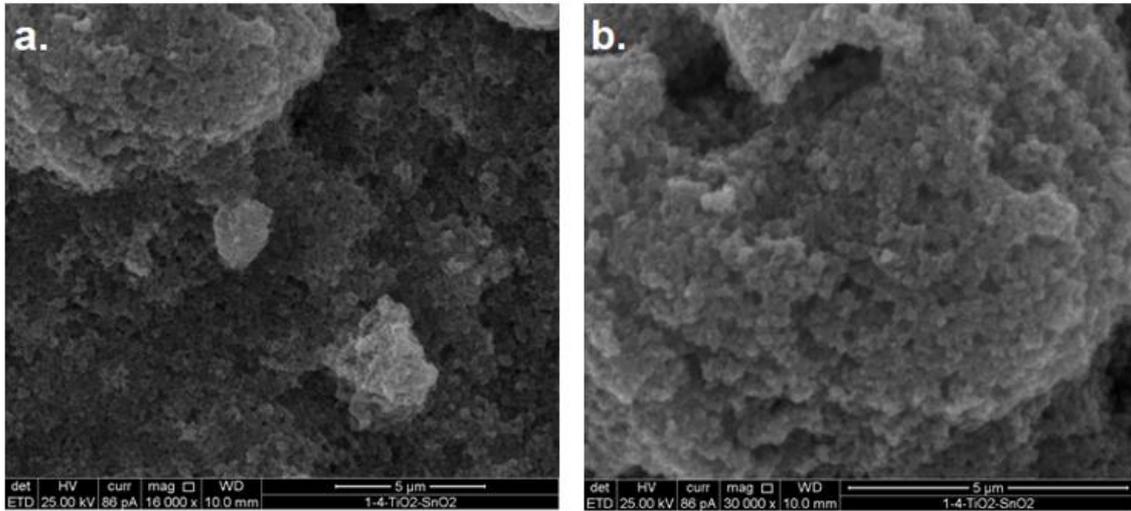
**Figura 23.** Micrografías de la muestra  $\text{TiO}_2$  con aumentos de a. 3000X b. 6000X



**Figura 24.** Micrografías de la muestra ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4 con aumentos de a. 10000X b. 25000X



**Figura 25.** Micrografías de la muestra ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:2 con aumentos de a. 3000X b. 6000X



**Figura 26.** Micrografías de la muestra ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 con aumentos de a. 16000X b. 30000X

En la Tabla 13 se muestra el análisis composicional del  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4, ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:2 y ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1. Para el caso del  $\text{SnO}_2$ , la relación atómica entre Sn y O es 50.97:49.03, lo que indica la presencia de vacancias de oxígeno ( $\text{V}_\text{O}$ ), las cuales se hacen evidentes en el  $\text{SnO}_2$  a temperaturas por encima de  $200^\circ\text{C}$ , por lo que a estas temperaturas pueden realizarse las mediciones de sensado de gases. Estas vacancias de oxígeno indicarían además la formación de una fase no estequiométrica. Lo contrario sucede con el  $\text{TiO}_2$ , ya que este presenta una relación atómica entre Ti y O (30.97:69.03) que no favorece la formación de vacancias de oxígeno, resultando en una fase estequiométrica [84].

Asimismo, se analizó las relaciones atómicas de los composites, ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ )1:4 presentó una mayor deficiencia de oxígenos ((Sn+Ti):O = 1:1.73) en comparación con ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ )1:2, que presentó una menor deficiencia de oxígenos (1:1.86). En el caso del composite ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1, resultó en la formación de una fase estequiométrica ((Sn+Ti):O = 1:3.6) [85]. En los composites ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4 y ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:2 se observa que, a mayor cantidad de Ti, los contenidos atómicos de oxígeno y de titanio son más parecidos al del  $\text{TiO}_2$  puro, lo que no ocurre con el composite ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 que presenta mayor proporción de Sn.

Los espectros del análisis composicional se incluyen en el Anexo I.

**Tabla 13.** Resumen de análisis composicional por EDS de las muestras: SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:4, (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:2 y (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1

Muestra	Elemento	% en peso	% atómico
SnO <sub>2</sub>	O K	12.74	<b>49.03</b>
	Sn L	87.26	<b>50.97</b>
TiO <sub>2</sub>	O K	42.67	<b>69.03</b>
	Ti K	57.33	<b>30.97</b>
(SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:4	O K	30.77	63.38
	Sn L	26.84	7.45
	Ti K	42.39	29.16
(SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 1:2	O K	26.61	65.07
	Sn L	44.83	12.32
	Ti K	28.55	22.6
(SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ) 4:1	O K	36.05	78.09
	Sn L	56.46	16.49
	Ti K	7.49	5.42

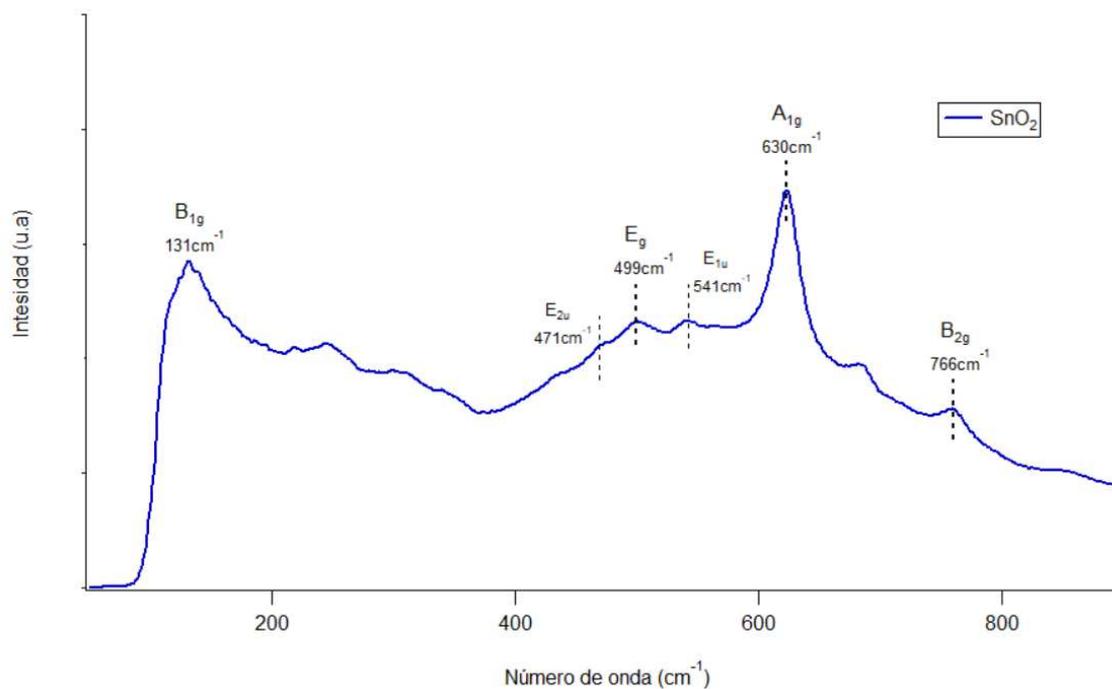
### 6.2.3 Espectroscopía RAMAN

En la Figura 27, se muestra el espectro Raman del SnO<sub>2</sub>, como fue mencionado en la sección 4.3.5. Este óxido tiene una estructura tetragonal con 2 Sn y 4 O. Estos 6 átomos dan un total de 18 ramas para los modos de vibración en la primera zona de Brillouin. Estos modos son representados mediante la siguiente ecuación [86]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u \quad \text{Ecuación 22}$$

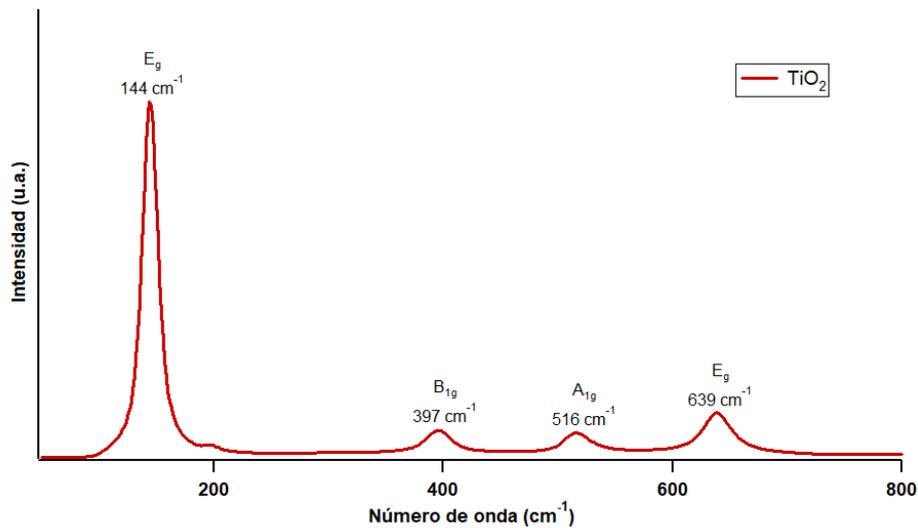
El espectro Raman del SnO<sub>2</sub> muestra cuatro modos característicos a 131, 499, 630 y 766 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los modos vibratorios B<sub>1g</sub>, E<sub>g</sub>, A<sub>1g</sub> y B<sub>2g</sub>, respectivamente [63]. El modo B<sub>1g</sub> aparece solo en los espectros de SnO<sub>2</sub> nanocristalino y está relacionado con el efecto del tamaño de las nanopartículas, específicamente con las de menor tamaño. La presencia de los modos A<sub>1g</sub> y B<sub>2g</sub>, confirmó la estructura cristalina del rutilo o casiterita y están asociados con los estiramientos (expansión y contracción) del enlace Sn-O, de manera perpendicular al eje c. El modo E<sub>g</sub> está relacionado con la vibración de los aniones

de oxígeno O-O a lo largo del eje c [63][87]. Por otro lado, los tres modos  $A_{2g}$  y  $2B_{1u}$  ( $E_{1u}$  y  $E_{2u}$ ) no son Raman e infrarrojos activos [88].



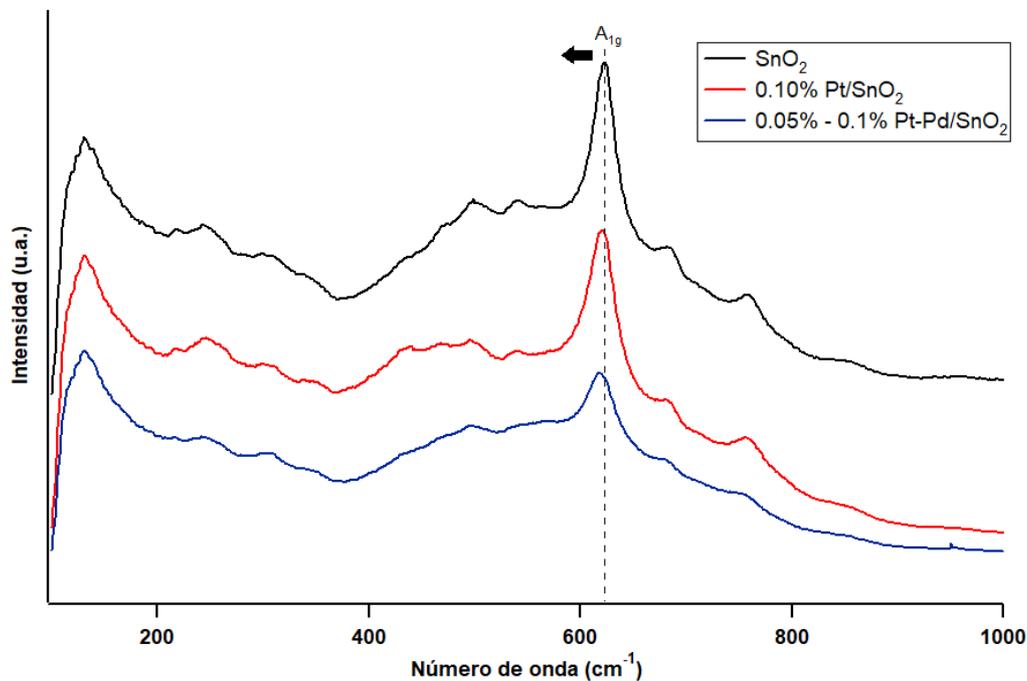
**Figura 27. Espectro Raman del SnO<sub>2</sub>**

En la Figura 28 se muestra el espectro Raman del TiO<sub>2</sub>, los picos 144, 397, 516 y 639 cm<sup>-1</sup> corresponden a los modos vibratorios de la fase anatasa: E<sub>g</sub>, B<sub>1g</sub>, A<sub>1g</sub> y E<sub>g</sub>, respectivamente [89]. El modo E<sub>g</sub> es causado principalmente por la vibración de estiramiento simétrico de O-Ti-O, el modo B<sub>1g</sub> es causado por la vibración de flexión simétrica de O-Ti-O y A<sub>1g</sub> es causado por la vibración de flexión antisimétrica de O-Ti-O [90].



**Figura 28.** Espectro Raman del  $\text{TiO}_2$

En la Figura 29 se muestra en forma comparativa los espectros Raman del  $\text{SnO}_2$ , 0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$  y 0.05% - 0.1% Pt-Pd/ $\text{SnO}_2$ . Se puede observar que a diferencia del  $\text{SnO}_2$  (muestra sin dopar), el pico  $A_{1g}$  se ensancha y se observa un ligero desplazamiento hacia la derecha. Este efecto es mayor en la muestra co-dopada con Pt y Pd (0.05% - 0.1% Pt-Pd/ $\text{SnO}_2$ ) con respecto a la muestra dopada con Pt (0.1% Pt/ $\text{SnO}_2$ ). Estos resultados se asocian con la presencia de vacancias de oxígenos superficiales y concuerdan con los resultados que mostraron las investigaciones de Liu y col. [91] quienes evaluaron el comportamiento del  $\text{SnO}_2$  a diferentes temperaturas de calcinación e identificaron los tipos de vacancias de oxígeno en la nanoestructura del  $\text{SnO}_2$  y los relacionaron con los modos Raman. Estos investigadores observaron que el modo  $A_{1g}$  se mueve hacia números de onda más bajos al incrementar las vacancias de oxígeno, por lo que este efecto sugiere que, debido al dopaje los nodos polares dominados por oxígeno podrían aumentar, presentando mayor cantidad de defectos de vacancias de oxígeno, mejorando el rendimiento del sensor. Asimismo, Ahmed y col. [92] evaluaron el comportamiento del  $\text{SnO}_2$  al doparlo con Cerio (Ce) y observaron un ensanchamiento del pico  $A_{1g}$ , sugiriendo que esto se podría deber a los efectos de la deficiencia de oxígeno y la distorsión del cristal, causada por la incorporación de iones de Ce.

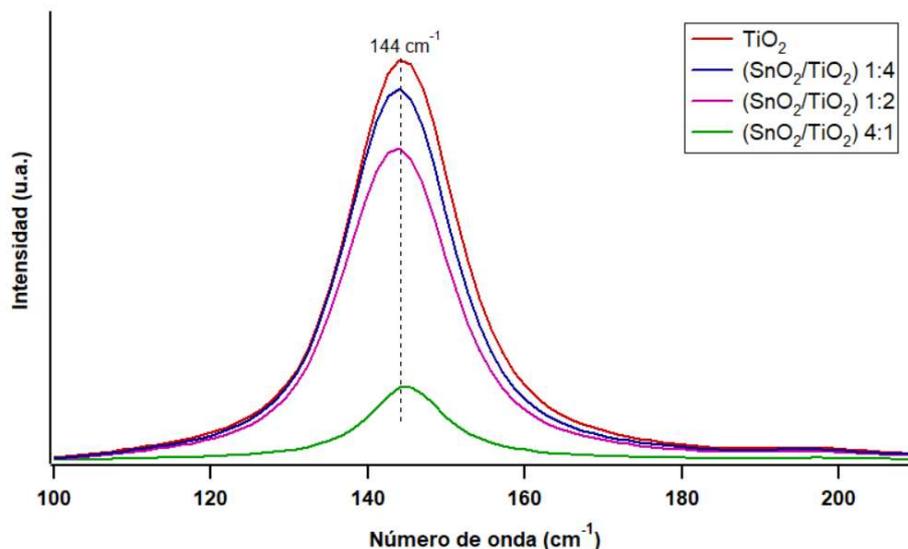


**Figura 29.** Comparación de los espectros Raman de las muestras: SnO<sub>2</sub> sin dopar, dopado con Pt y co-dopado con Pt y Pd.

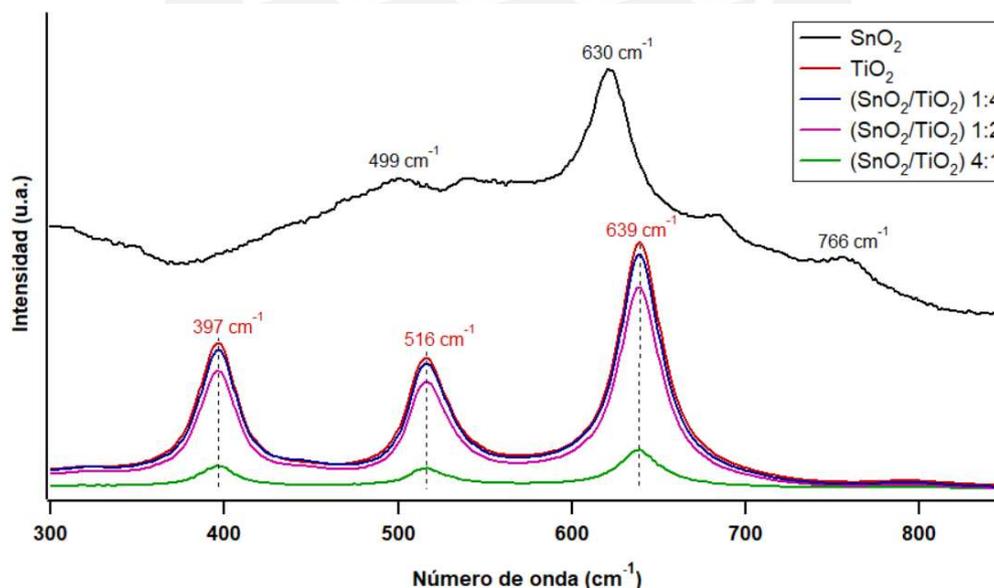
En la Figura 30 se muestra un gráfico comparativo en el rango 100 a 210 cm<sup>-1</sup> de los espectros Raman del TiO<sub>2</sub> y los composites SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. En estos últimos no se logra apreciar el nodo B<sub>1g</sub> que corresponde al SnO<sub>2</sub>, se observa que prevalece el modo E<sub>g</sub> del TiO<sub>2</sub>; sin embargo, la intensidad del pico a 144 cm<sup>-1</sup> se reduce, así como se aprecia un desplazamiento del pico hacia la derecha cuando se incrementa el contenido de SnO<sub>2</sub> en el composite, lo cual podría asociarse al efecto que puede haber en las vibraciones O-Ti-O por la presencia de una mayor cantidad de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> que se depositan sobre las partículas de TiO<sub>2</sub>, como se observa en la caracterización morfológica de los composites (Figuras 22-26).

En forma similar en la Figura 31 se observa un gráfico comparativo de los óxidos puros y los composites en el rango entre 300 a 820 cm<sup>-1</sup>. En este caso tampoco se logra observar en los composites los picos que corresponden al SnO<sub>2</sub> (474, 630 y 766 cm<sup>-1</sup>). Al parecer estos nodos son traslapados por las señales del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, se puede observar una disminución de la intensidad de los picos en la muestra con mayor concentración del SnO<sub>2</sub> (SnO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> (4:1)). Mendoca y col. [89] sugieren que, para el caso de los composites, la disminución de la intensidad se debe a la formación de aglomerados del SnO<sub>2</sub> sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>. En este trabajo, la formación de estos aglomerados se pudo observar

en la caracterización morfológica de los composites (Figuras 24-26). Asimismo, Ahmed y col. [92] sugieren que esta reducción de la intensidad está relacionada con los efectos del tamaño. Al disminuir el tamaño de los cristalitas, la intensidad de la luz dispersada debido a los fonones internos también disminuirá.



**Figura 30.** Comparación del espectro Raman del  $\text{TiO}_2$  y los composites  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:4,  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:2, y  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  4:1, ampliación del espectro en el rango  $100\text{-}210\text{ cm}^{-1}$ .



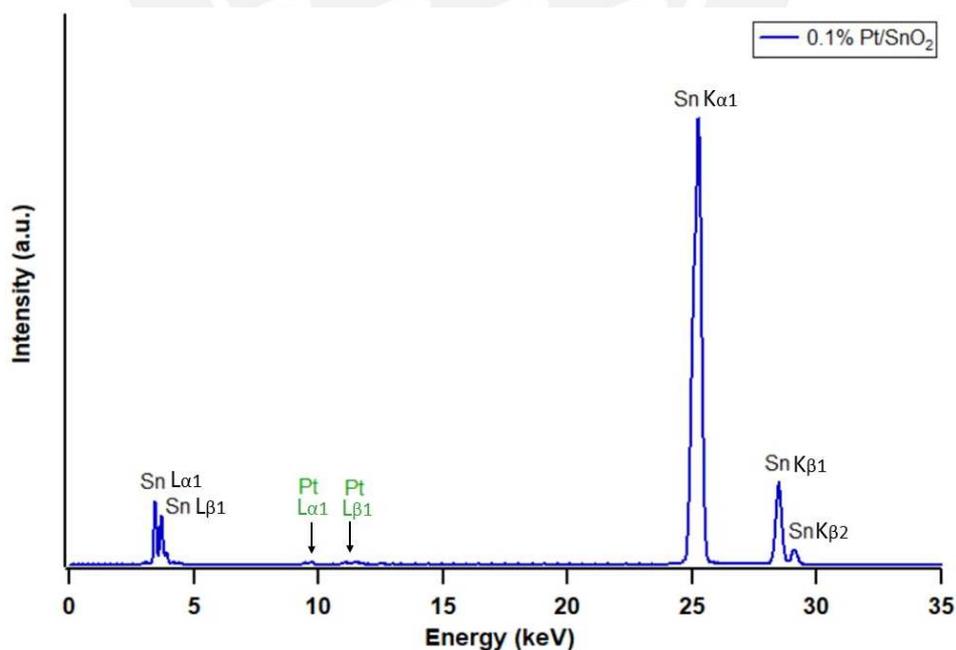
**Figura 31.** Comparación del espectro Raman del  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y los composites  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:4,  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:2, y  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  4:1, ampliación del espectro en el rango  $300\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ .

### 6.2.4 Fluorescencia de rayos X (FRX)

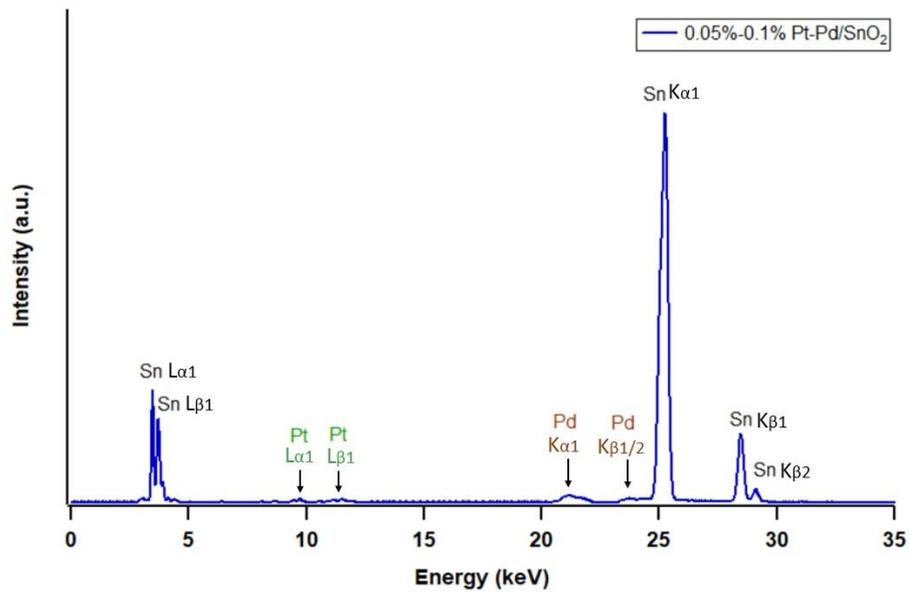
En las Figuras 32-37 se muestran los espectros de Fluorescencia de rayos X del SnO<sub>2</sub> y del composite (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1, dopados con Pt y co-dopados con Pd. En cada caso se puede observar las señales características del Sn, Ti, Pt y Pd, las cuales se resumen en la Tabla 14, con lo cual se confirma la presencia de los dopantes. En la Figura 35, se presenta el espectro FRX de la muestra 0.1%Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1, en el que puede apreciarse con bastante claridad unos pequeños picos atribuidos a Pt. Esto se atribuye al mayor contenido de Pt empleado en comparación con espectro de la muestra 0.05%Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 (Figura 34).

**Tabla 14.** Señales características de la emisión de energía de rayos X [93]

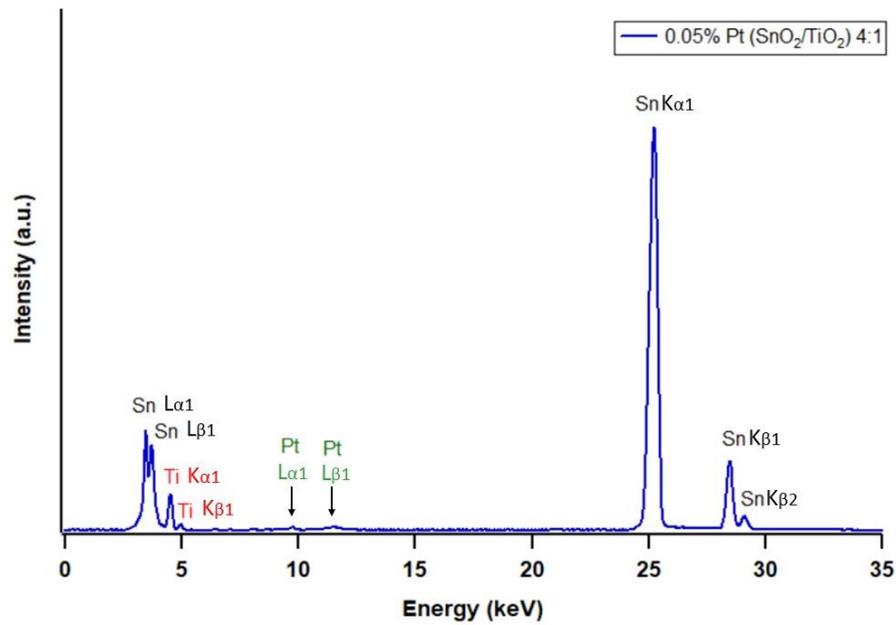
Elemento	K <sub>α1</sub> (eV)	K <sub>β1</sub> (eV)	K <sub>β2</sub> (eV)	L <sub>α1</sub> (eV)	L <sub>β1</sub> (eV)
Sn	25.27	28.49	29.11	3.44	3.66
Ti	4.51	4.93	-	-	-
Pt	-	-	-	9.44	11.07
Pd	21.18	23.82	24.3	-	-



**Figura 32.** Espectro FRX de la muestra 0.1% Pt/SnO<sub>2</sub>



**Figura 33.** Espectro FRX de la muestra 0.05%-0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>



**Figura 34.** Espectro FRX de la muestra 0.05%Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1

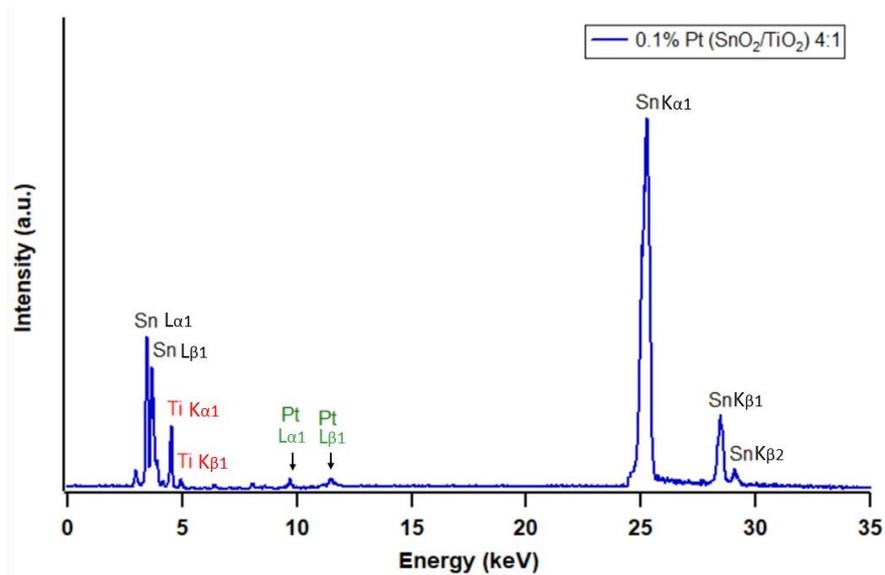


Figura 35. Espectro FRX de la muestra 0.1%Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1

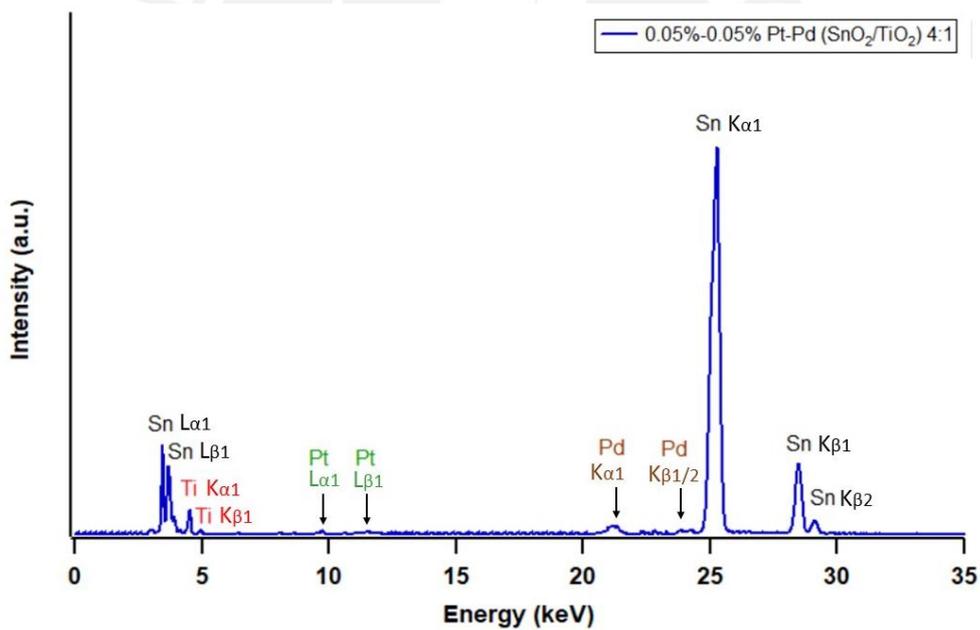
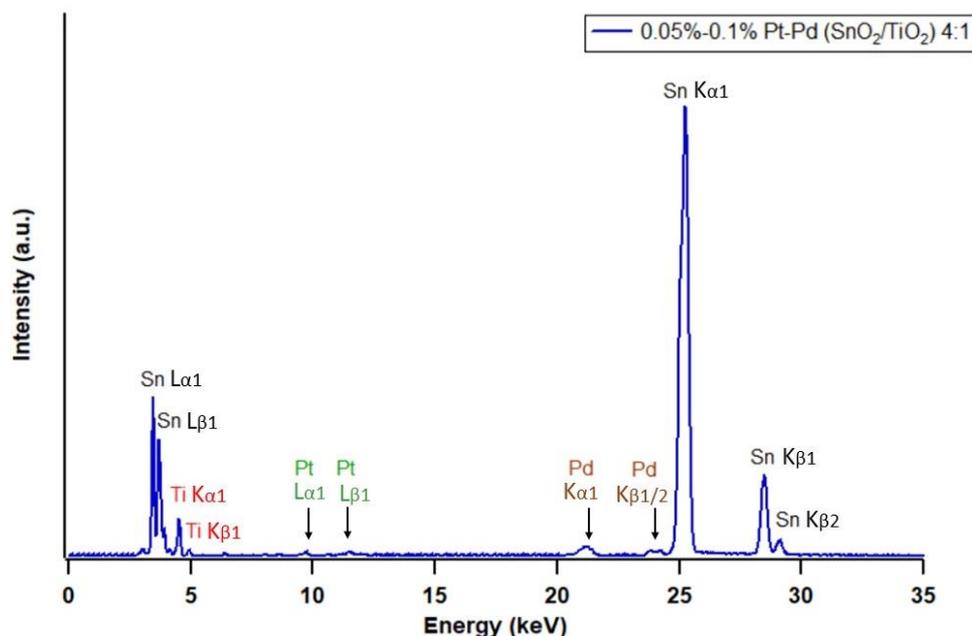


Figura 36. Espectro FRX de la muestra 0.05%-0.05% Pt-Pd (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1



**Figura 37.** Espectro FRX de la muestra 0.05%-0.1% Pt-Pd (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1

### 6.3 Análisis fisicoquímico

En la Tabla 15 se muestra el análisis fisicoquímico de las muestras de Pisco y del aguardiente de caña.

Todas las muestras de Pisco, incluida la muestra de aguardiente de caña, cumplen con los requisitos establecidos en la Norma Técnica Peruana NTP 211.001 [2]. Se puede observar que la concentración de alcohol es similar en todas las muestras. Por otro lado, el contenido de ácido acético en todas las muestras se encuentra por debajo de 200 mg/100 ml A.A., pero en la muestra de aguardiente, este valor es 95% más alto en comparación con las muestras de Pisco. Asimismo, de acuerdo a lo indicado en la sección 4.1, se esperaría un alto contenido de acetato de etilo, lo que concuerda con el análisis.

También se puede observar que la concentración de metanol en el aguardiente de caña es bastante menor en comparación con las otras muestras de Pisco. Además, al comparar la concentración de metanol entre las variedades de la misma marca comercial, se puede observar que QI y QQ presentan la mayor diferencia (41.7) seguido de DI y DQ (36.8) y finalmente, TI y TQ (11.2).

**Tabla 15.** Análisis fisicoquímico de las muestras de Pisco de las variedades Italia y Quebranta (de tres marcas comerciales: Q, T y D) y de una muestra de aguardiente de caña (AC).

Muestra	QI	QQ	TI	TQ	DI	DQ	Aguardiente de caña	
Grado alcohólico (%v/v)	41.5	42	40	39.3	43	41.9	43.6	
Grado alcohólico (mg/100 ml A.A.)	327.4	331.4	315.6	310.1	339.3	330.6	344.0	
Contenido alcohólico (mg/100 ml A.A.)	Propanol	36.1	19.1	52.4	31.5	65.7	25.9	19.1
	Iso Propanol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Butanol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Iso butanol	40.3	39.4	20.1	19.2	28.5	23.1	62.9
	Alcoholes superiores totales	256.7	239.4	173.3	164.1	239.3	211.4	251.8
Ésteres (mg/100 ml A.A.)	Formiato de etilo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Acetato de etilo	24.4	22.9	38.4	22.5	31	22.3	70
	Acetato de iso amilo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
mg/100 ml A.A.	Metanol	<b>24.4</b>	<b>66.1</b>	<b>31.6</b>	<b>20.4</b>	<b>108.4</b>	<b>71.6</b>	<b>5.1</b>
	Furfural	2.1	1.8	1.1	0.7	1.5	1.4	1.5
	Acetaldehído	21.4	15.9	14.5	12.6	20.9	14.1	9.8
	Acidez volátil	6.4	9.8	5.3	9.3	2.5	3.7	113
g/L	Extracto seco	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1

\* Valores expresados en unidades de mg/100 ml de alcohol anhidro.

#### 6.4 Pruebas de sensibilidad y reproducibilidad de los sensores

Siguiendo el procedimiento descrito en el ítem 5.6, la muestra de óxido metálico (puro o en mezcla) sin y con dopaje, fue dispersada bajo ultrasonido por 15min, usando un equipo de sonicación marca Branson® 1510E-MTH. Luego se depositaron mediante microgoteo, 10µL de estas dispersiones sobre los sustratos de alúmina con electrodos de platino. Posteriormente, se secaron a 110°C, se calcinaron a 450°C por 2h. Luego se colocaron dentro de la cámara de sensado de la nariz electrónica la cual estaba conformada por un arreglo de 10 sensores.

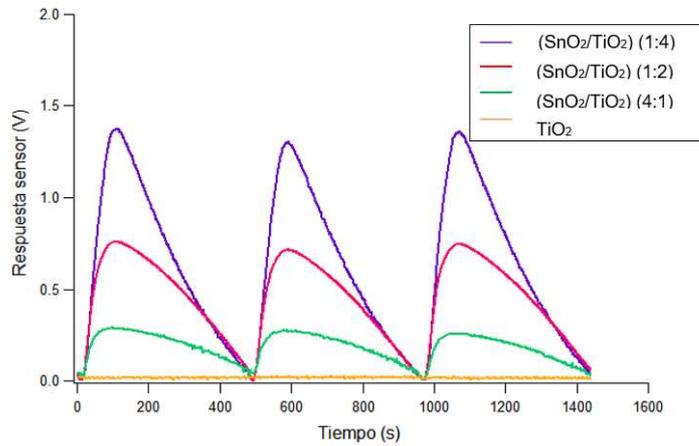
Las pruebas de sensado se realizaron a la temperatura de 220°C y con una diferencia de potencial de 5.22 V. Previamente se estabilizó el sistema durante 1 hora bajo un flujo de aire. Finalizado ese tiempo, se ingresó a la cámara un flujo de aire saturado con los compuestos volátiles del pisco y fue puesto en contacto con los sensores indicados en las Tablas 3-6. En esta investigación se trabajó con dos variedades de pisco (Italia y Quebranta) y con tres diferentes marcas comerciales (D, Q y T) (Tabla 2).

En todos los sensores se aplicaron ciclos de sensado de 80s de contacto con los componentes volátiles, seguido de 400s de purga utilizando un flujo constante de aire. Esto último permitió preparar la cámara para el siguiente ciclo de sensado. La nariz electrónica usada contenía un circuito eléctrico para la medición de los cambios de voltaje de los sensores al ser puestos en contacto con los componentes volátiles.

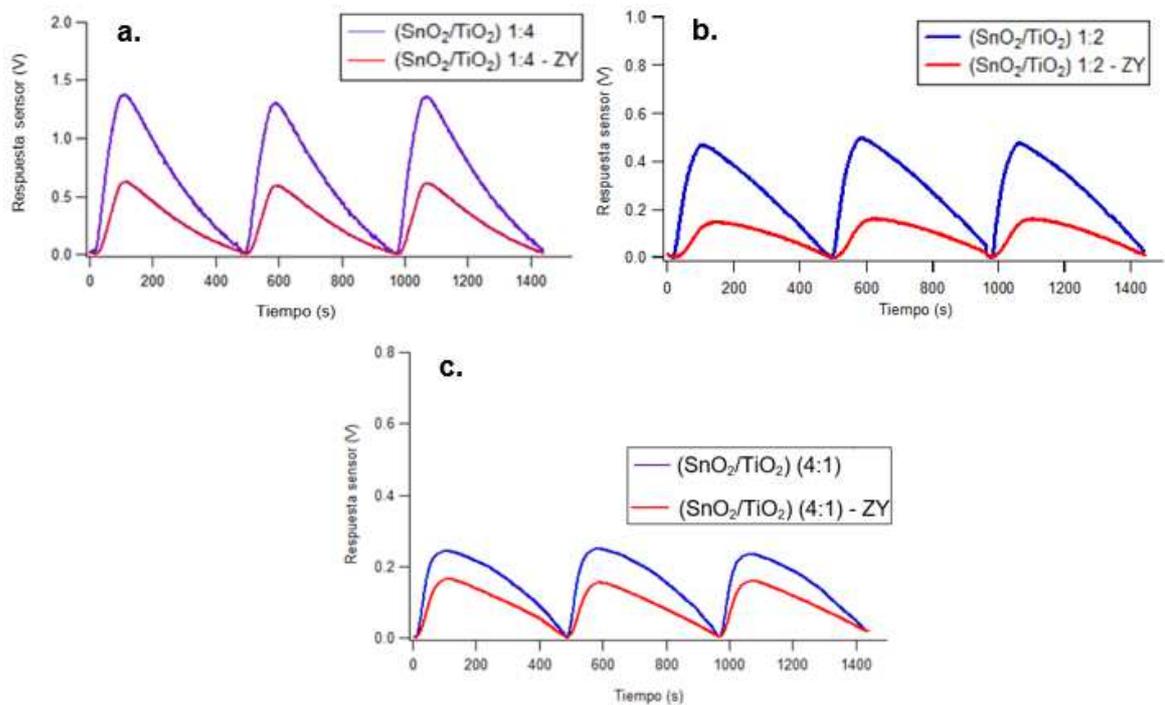
En las Figuras 38-43, se muestran como ejemplos los ciclos de sensado, obtenidos con la muestra de pisco QI. Esto tiene por objetivo comparar la respuesta de sensado y la selectividad de cada sensor elaborado. Se puede apreciar en todas las figuras una buena repetitividad en las señales de respuesta obtenidas, lo que permite el análisis estadístico posterior de las respuestas.

En la Figura 38, se puede observar claramente la diferencia en las señales de respuesta (evidenciadas por un aumento de voltaje) de los sensores a base de la mezcla de óxidos SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (composites) en comparación con el TiO<sub>2</sub>, que es bastante baja.

La señal de respuesta de los composites disminuye cuando la concentración del SnO<sub>2</sub> presente en su composición del composite es mayor. Esta respuesta concuerda con lo indicado en la sección 6.2.2. El composite TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (4:1) es el que presenta una mayor deficiencia de oxígeno. Asimismo, se realizó el recubrimiento de cada composite con zeolita-Y. En la Figura 39 se puede observar que la respuesta de los sensores disminuye en comparación con los sensores sin recubrimiento. Esto se puede deber a que determinados compuestos volátiles, que puedan ocasionar interferencias, quedan retenidos [19].



**Figura 38.** Señales de respuesta de los sensores a base de  $\text{TiO}_2$ ,  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:4,  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:2, y  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  4:1, en contacto con los compuestos volátiles del Pisco QI



**Figura 39.** Señales de respuesta de los sensores a base de a.  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:4, b.  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:2, y c.  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  4:1, sin y con recubrimiento de zeolita-Y en contacto con los compuestos volátiles del Pisco QI

Por otro lado, en la Figura 40, las señales de respuestas de los sensores de  $\text{SnO}_2$ , dopados con Pt con una carga metálica de 0.05% y 0.1% respectivamente, presentan una mejor

respuesta de sensado (evidenciado en un cambio de voltaje mayor). Se encontró el siguiente orden de intensidad de respuesta:

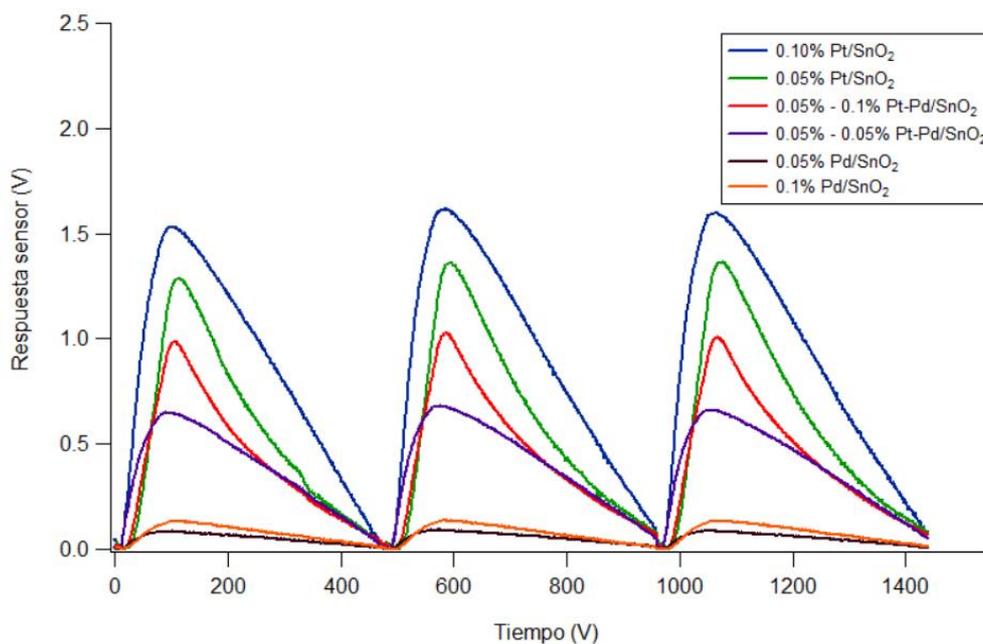
$0.10\% \text{ Pt/SnO}_2 > 0.05\% \text{ Pt/SnO}_2 > 0.05\% - 0.1\% \text{ Pt-Pd/SnO}_2 > 0.05\% - 0.05\% \text{ Pt-Pd/SnO}_2 > 0,1\% \text{ Pd/SnO}_2 \cong 0,05\% \text{ Pd/SnO}_2$

Este mejor comportamiento en los sensores de  $\text{SnO}_2$  dopados solo con Pt puede explicarse considerando que el platino también puede actuar como centro activo para las reacciones de oxidación que ocurren al contacto del sensor con un gas reductor. Por otro lado, el mejor comportamiento mostrado en el sensor con mayor contenido de Pt puede deberse a que en su estructura tenga tanto platino sustituido en la red como platino en forma de agregados, que no se lograron detectar por DRX. Dichos agregados de Pt podrían promover la adsorción de especies de oxígeno en la superficie del sensor (efecto spill-over), lo cual incrementaría la sensibilidad del sensor, y al mismo tiempo, en su capacidad para actuar como un sitio activo de las reacciones de oxidación al contacto con los compuestos volátiles del pisco.

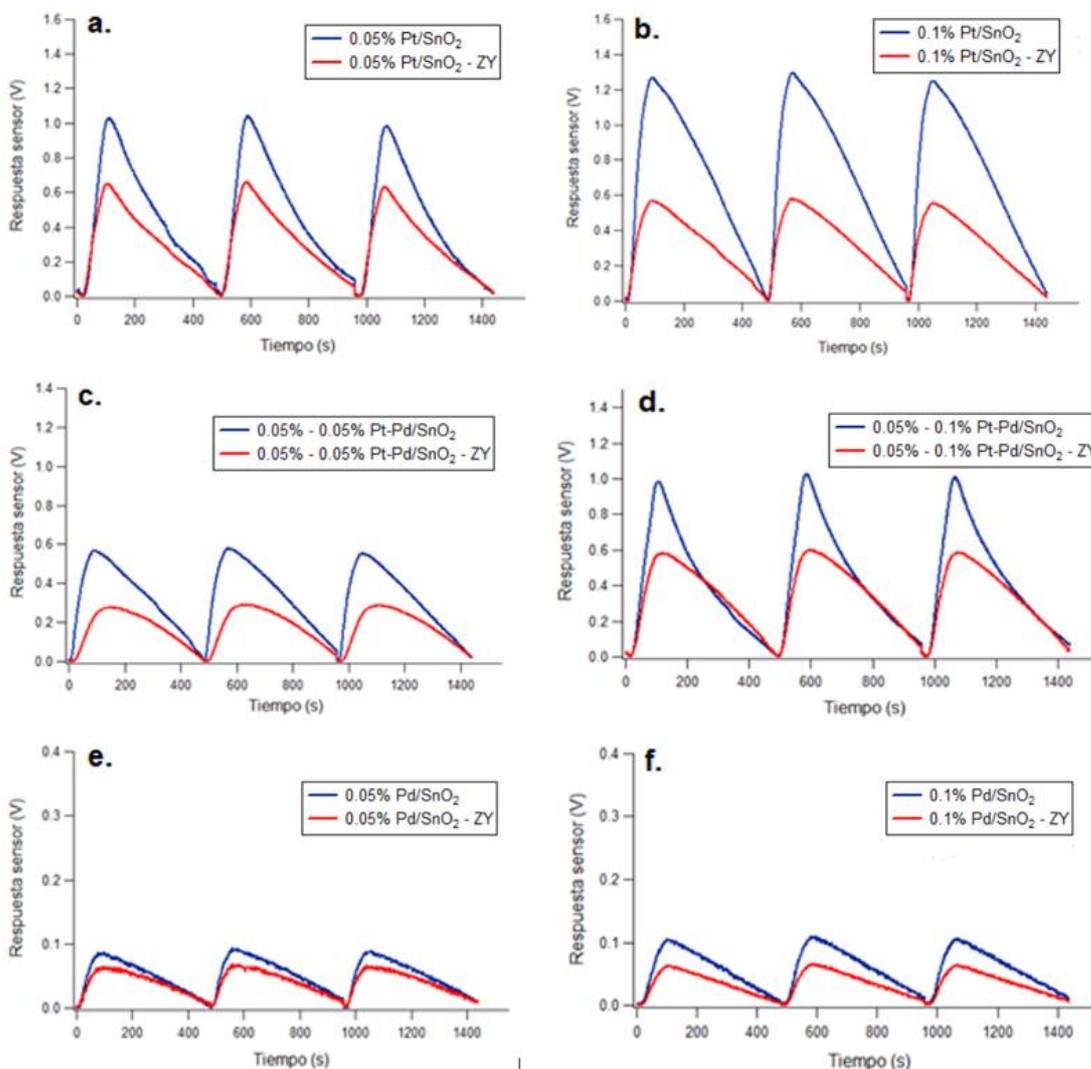
Adicionalmente, este orden mostró que el incremento del contenido de paladio en los composites produjo un aumento en la intensidad de la señal de respuesta al poner los sensores en contacto con los compuestos volátiles del pisco. La intensidad de la señal de respuesta es bastante baja en ambos sensores de  $\text{SnO}_2$  dopados solo con Pd. Posiblemente este efecto esté asociado a la presencia del PdO, el cual se forma a partir de la oxidación del Pd, y esto ocurre en un ambiente húmedo [66]. Tianjiao Qi y col. [94] evaluaron el comportamiento de  $\text{Pd/SnO}_2$  a diferentes temperaturas de calcinación, determinando que, a  $T > 450^\circ\text{C}$  y  $T < 600^\circ\text{C}$ , la selectividad y sensibilidad son mejores para la detección de  $\text{H}_2$ , debido a que en este rango de T se asegura la presencia de Pd. Es posible que la presencia de PdO produzca una menor interacción con los volátiles. Por otro lado, el mecanismo con el cual actúa el Pt favorece una mayor interacción y, por tanto, este último genere más densidad de carga o más vacancias de oxígeno o portadores de carga, lo que se ve reflejado posteriormente en los análisis PCA.

Estos resultados indican que el platino favorece la formación de los portadores de carga; sin embargo, cuando se adiciona un segundo metal (Pd) como dopante, se puede observar que la señales mejoran frente a los dopados únicamente con Pd. Esto se podría deber a la combinación de los mecanismos discutidos en la sección 4.3.6, para Pt (sensitización química) y para PdO (sensitización electrónica [72]).

El comportamiento de los sensores al ser recubiertos con zeolita-Y se muestra en la Figura 41. La señal de respuesta de los sensores fue menor en comparación con los mismos sensores sin recubrimiento. La zeolita estaría actuando como tamiz molecular, reteniendo los componentes volátiles de mayor tamaño cuando tratan de atravesar los poros de la zeolita. Estos compuestos volátiles podrían ocasionar interferencia con los compuestos volátiles de la familia de los alcoholes, que son preferentemente detectados por los sensores.



**Figura 40.** Señales de respuesta de los sensores a base de  $\text{SnO}_2$  dopados con Pt y co-dopados con Pd en contacto con los compuestos volátiles del Pisco QI.



**Figura 41.** Señales de respuesta de los sensores a base de: a. 0.05% Pt/SnO<sub>2</sub>, b. 0.1% Pt/SnO<sub>2</sub>, c. 0.05%-0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>, d. 0.05%-0.05% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>, e. 0.05% Pd/SnO<sub>2</sub>, f. 0.1% Pd/SnO<sub>2</sub>, sin y con recubrimiento de zeolita-Y en contacto con los compuestos volátiles del Pisco QI.

En la Figura 42, se presenta las señales de respuesta de los sensores basados en el composite (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 dopados con Pt y co-dopados con Pt y Pd, como se observa, todos ellos muestran mayores señales de respuesta (los voltajes registrados son más altos) en comparación al mismo composite sin dopar. Las muestras que tienen una mayor concentración de Ti, también fueron dopadas y codopadas (Tabla 3); sin embargo, no dieron respuesta alguna (datos no mostrados), por lo que se realizó una prueba con una concentración menor (0.025% de Pt) pero tampoco se obtuvieron resultados. Pan y col. [82] evaluaron el comportamiento del TiO<sub>2</sub> frente a diversos metales nobles: Ag, Au, Ru, Pd y Pt. Concluyeron que el dopaje con Ag, Au y Ru mejoró el transporte electrónico del TiO<sub>2</sub>,

para ello evaluaron el nivel de Fermi y determinaron que tanto la Ag como el Au mostraron un comportamiento metálico. Con respecto al Ru, determinaron que la interacción electrónica entre la banda de conducción y la banda de valencia mejora notablemente. Sin embargo, determinaron que tanto el Pd como el Pt presentan un valle profundo en el nivel de Fermi. Por lo tanto, el transporte electrónico entre la banda de valencia y de conducción es difícil.

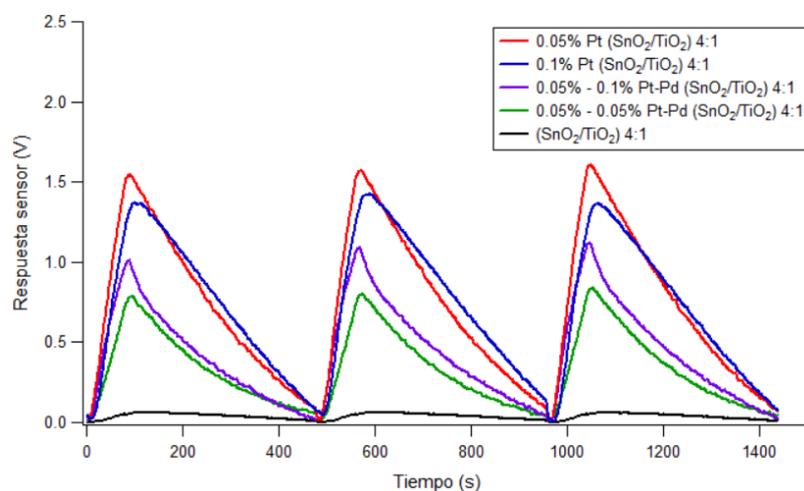
Se encontró el siguiente orden de intensidad de respuesta:

$0.05\% \text{ Pt (SnO}_2\text{/TiO}_2\text{) 4:1} > 0.1\% \text{ Pt (SnO}_2\text{/TiO}_2\text{) 4:1} > 0.05\% - 0.1\% \text{ Pt-Pd (SnO}_2\text{/TiO}_2\text{) 4:1} > 0.05\% - 0.05\% \text{ Pt-Pd (SnO}_2\text{/TiO}_2\text{) 4:1} > (\text{SnO}_2\text{/TiO}_2\text{) 4:1}$

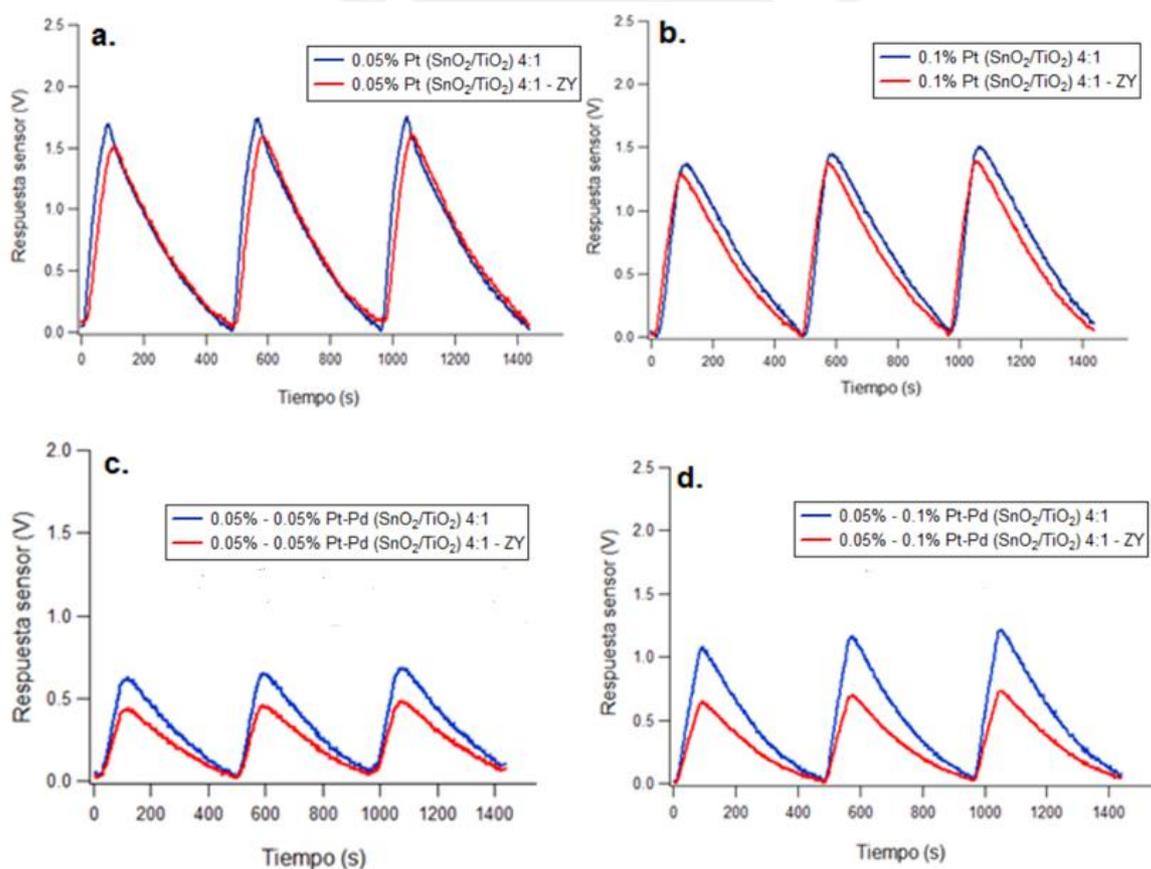
Se puede observar que los composites dopados solo con Pt son más sensibles en comparación con los codopados. Adicionalmente, se aprecia que el composite con menor proporción de Pt dopado (0,05 % Pt w/w) mostró una ligera mejor respuesta que su homólogo con mayor grado de dopaje (0.1% Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1). Esto podría deberse a que, a una menor cantidad de Pt, la dispersión del metal mejora y el área de contacto del platino se incrementa, favoreciendo una mejor interacción con los componentes volátiles analizados.

Al igual que en el caso de los sensores a base de SnO<sub>2</sub> dopados con Pd, la señal de respuesta de los composites co-dopados con mayor contenido de Pd fue mayor, nuevamente este efecto podría estar asociado por el mecanismo con el cual el paladio u óxido de paladio interactúe con los componentes volátiles del pisco.

Asimismo, en la figura 43, se muestra los gráficos comparativos de los composites dopados, sin y con recubrimiento de zeolita-Y, se puede observar que la señal de respuesta es ligeramente menor en los composites que tienen el recubrimiento. En este caso la presencia de zeolita no mejora la interacción del sensor al contacto con los componentes volátiles.



**Figura 42.** Señales de respuesta de los sensores a base del composite ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 sin dopaje, dopados con Pt y co-dopados con Pt y Pd en contacto con los compuestos volátiles del Pisco QI



**Figura 43.** Señales de respuesta de los sensores a base del composite ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4. a. 0.05% Pt ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 sin y con zeolita, b. 0.1% Pt ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 sin y con zeolita, c. 0.05% - 0.05% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 sin y con zeolita, d. 0.05% - 0.1 % Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ )

### **6.5 Análisis de Componentes Principales (PCA) de las señales obtenidas en el sensado de los Piscos utilizando sensores sin y con recubrimiento de zeolita**

A partir de los resultados recopilados de cada sensor, se ordenó toda la data en una base de datos construida para la nariz electrónica. Posteriormente, toda esta información fue procesada utilizando el Análisis de Componentes Principales (PCA). A partir de este análisis estadístico se pudo reducir la dimensionalidad de los datos que caracterizan cada muestra y transformarlos en componentes principales (ordenados por la variación del conjunto de datos), los cuales permiten realizar agrupaciones de muestras afines en base a los diferentes perfiles de los sensores empleados. De esta manera se obtuvieron los resultados de la Varianza Total Explicada y un gráfico biplot que permite visualizar la relación de las variables.

En dicha gráfica se incluye las elipses de confianza para cada tipo de sensor asumiendo que estas siguen una distribución normal. De este modo, el análisis PCA permite diferenciar o discriminar las muestras de pisco por variedad o por contenido de aguardiente de caña en el caso de muestras de pisco adulteradas.

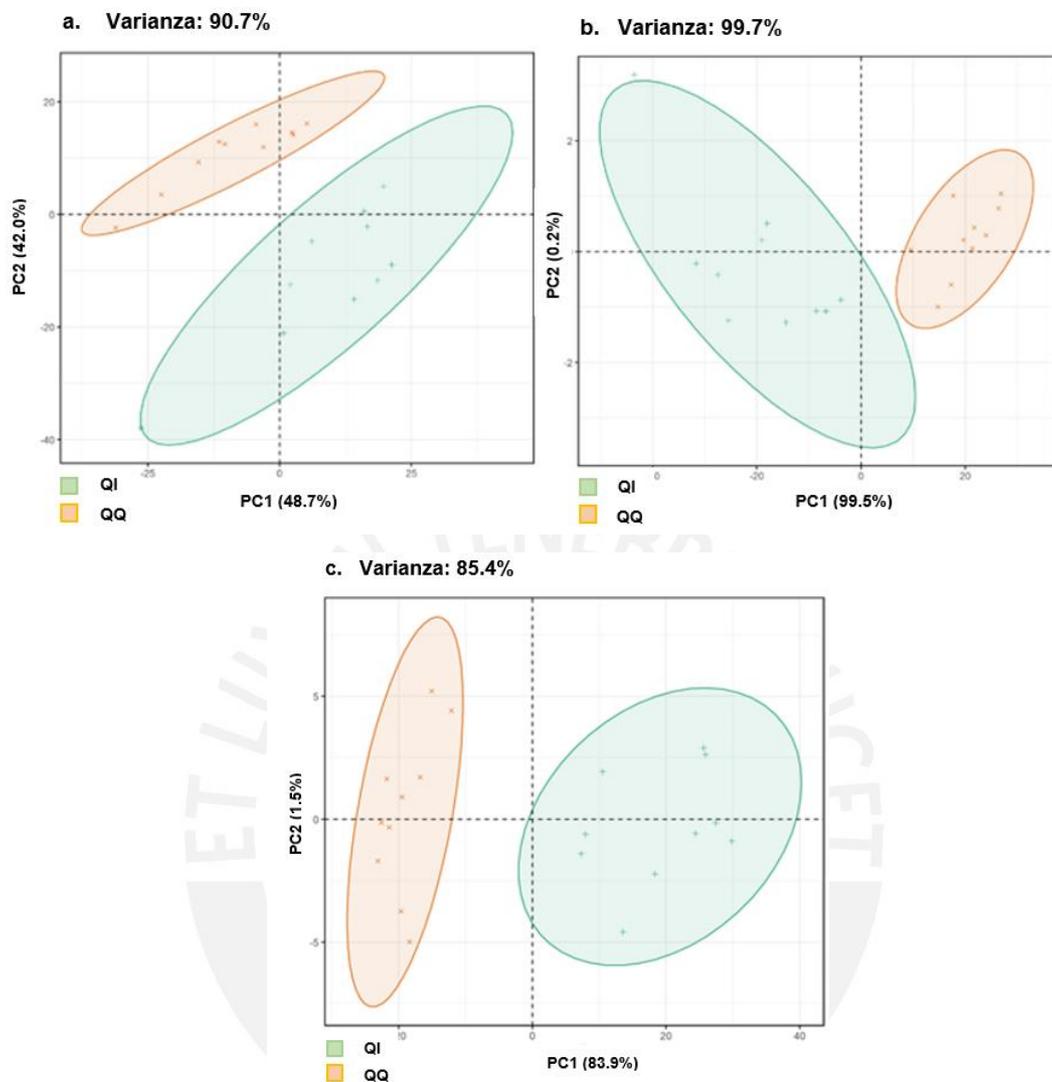
En esta investigación, se trabajó con dos variedades (Italia (I) y Quebranta (Q)) de 3 marcas comerciales de Pisco (D, Q y T). En las Figuras 44-52, se presentan las gráficas PCA (considerando los dos primeros componentes principales) con los resultados del análisis estadístico para las muestras de pisco QI y QQ. Estas muestras de pisco fueron seleccionadas por mostrar un mejor resultado en comparación a las otras dos marcas comerciales de pisco.

En la sección 6.2 se discutió el análisis fisicoquímico de las muestras de Pisco y se observó que la principal diferencia entre las variedades de Pisco (Italia y Quebranta) es la concentración de metanol, se encontró que la mayor la diferencia observada de este compuesto la presentan las muestras QI y QQ, con las cuales se logró una mejor diferenciación en comparación con las otras marcas comerciales. A continuación, se presenta los resultados de PCA obtenidos con aquellos sensores que mostraron buena reproducibilidad y permitieron una mejor diferenciación de los piscos estudiados.

En la Figura 44, se muestran los PCA obtenidas con los composites  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  sin dopaje. En cada gráfica se observa la presencia de dos elipses de confianza, asumiendo que estas siguen una distribución normal. La mostrada en color verde agrupa las señales de respuesta a la variedad Italia (QI) y la de color naranja agrupa las respuestas a la variedad Quebranta (QQ). Se puede apreciar que, con los tres composites, las elipses muestran una buena

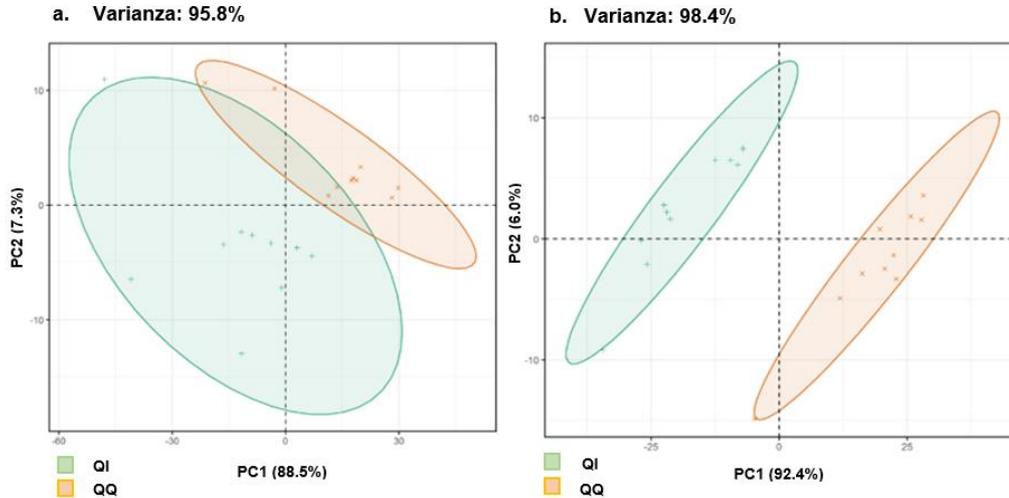
separación de las variedades de pisco QI y QQ. Se observó en todos los casos una elevada varianza total explicada en los dos primeros componentes: 90.7% ((SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:4), 99,7% ((SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:2) y 85,4% ((SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1), mayor al 70 % que es lo recomendable. Esto también concuerda con los resultados mostrados en la Figura 38, donde los composites con alta concentración de Ti con respecto al Sn presentaron una alta intensidad en la señal de respuesta de sensado. Cabe indicar que los PCA obtenidos con estos mismos composites recubiertos con zeolita no mostraron mayor diferenciación de las variedades de pisco que los observados en los PCA de la Figura 44.

Por otro lado, en el anexo 2, se muestran los resultados del PCA de las variedades Italia y Quebranta de las marcas comerciales D (DI y DQ) y T (TI-TQ), obtenido con los composites: (SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) 1:4, (SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) 1:2 y (SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) 4:1. La varianza total en todos los casos es mayor al 70%. Se puede apreciar que en el caso de las muestras DI y DQ, las elipses que se forman presentan un ligero traslape en los 3 composites. Se observa que hay una relativa diferenciación entre los puntos que representan a cada variedad. Esto no sucede con las muestras TI y TQ, que presentan un mayor traslape entre las elipses y por lo tanto los puntos que representan cada variedad se entremezclan. Por tanto, se puede observar el siguiente orden en cuanto al logro de una mayor diferenciación de las variedades de pisco: Q > D > T.



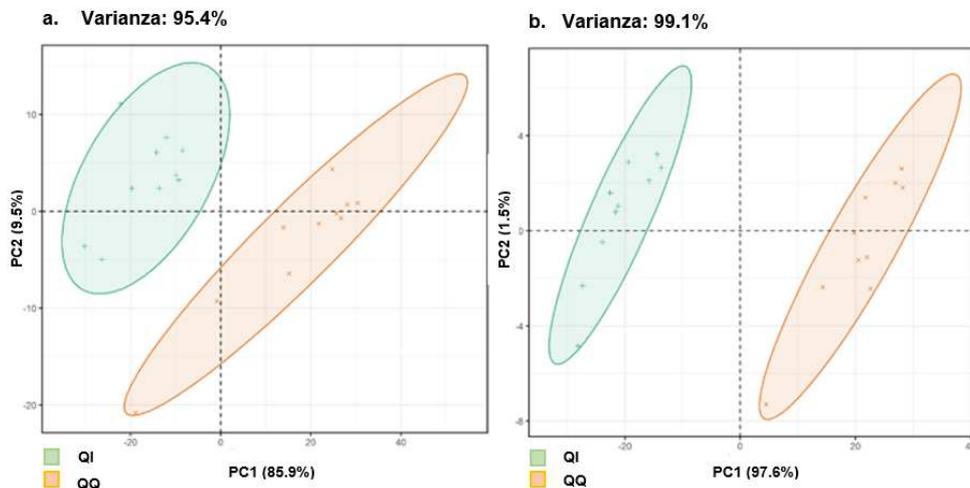
**Figura 44.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Pisos QI y QQ, obtenidas con los sensores: **a.** ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4; **b.** ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:2 y **c.** ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1

En la Figura 45a se muestra el PCA obtenida con el sensor 0.05% Pt/SnO<sub>2</sub>, en la que se observa que una parte de las elipses se superponen, lo cual indicaría que este sensor no logra diferenciar entre las dos variedades de pisco, esto a pesar que la varianza total explicada en este caso fue de 95.8 %. Sin embargo, sí se logra una buena diferenciación cuando el mismo sensor es recubierto con zeolita (Figura 45b), evidenciado por las dos elipses que se muestran bastante distanciadas una de la otra, y la varianza total explicada en este caso fue de 98.4%.



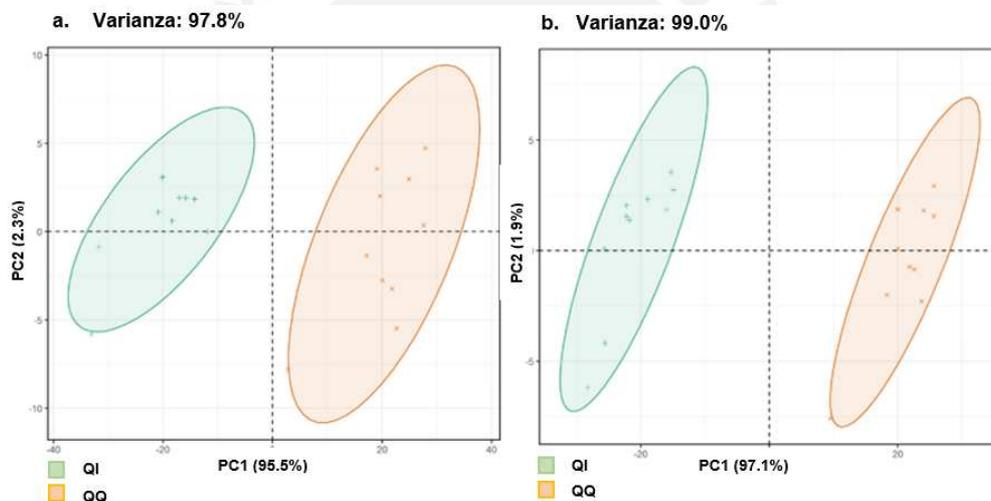
**Figura 45.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ usando los sensores: **a.** 0.05% Pt/SnO<sub>2</sub> **b.** 0.05% Pt/SnO<sub>2</sub> – ZY.

De manera comparativa, cuando el sensor de SnO<sub>2</sub> es dopado con 0.1% de Pt, los resultados del PCA muestran una clara diferenciación de las variedades de pisco (Figura 46a) con una varianza total explicada del 95.4%. Esta diferenciación se incrementa cuando el mismo sensor es recubierto con zeolita (Figura 46b), mostrando las dos elipses bastante distanciadas y con una varianza total explicada del 99.1%. Este comportamiento indicaría que la mayor cantidad de Pt favorece la interacción entre los componentes volátiles con el sensor, y esta diferenciación aumenta al utilizar como recubrimiento la zeolita-Y, la cual estaría actuando como tamiz molecular.



**Figura 46.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, usando los sensores: **a.** 0.1% Pt/SnO<sub>2</sub> y **b.** 0.1% Pt/SnO<sub>2</sub> – ZY.

En la Figura 47a se presenta el PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ usando el sensor 0.05% - 0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>, como se puede observar las dos elipses se muestran bastante distanciadas una de la otra, evidenciando una buena diferenciación, con una varianza total explicada de 97.8%. Pero además dentro de cada una de las elipses, los puntos que representan las respuestas a una determinada variedad de pisco se encuentran más distanciados haciendo que las elipses se observen más anchas, lo cual podría estar asociado con el co-dopado Pt-Pd y la selectividad del sensor. Al comparar con el PCA obtenido con mismo sensor recubierto con zeolita (Figura 47b) las elipses son más angostas y se muestran más separadas, lo que evidencia una mejora en la diferenciación de las variedades de pisco y mayor selectividad, con una varianza total explicada del 99%.

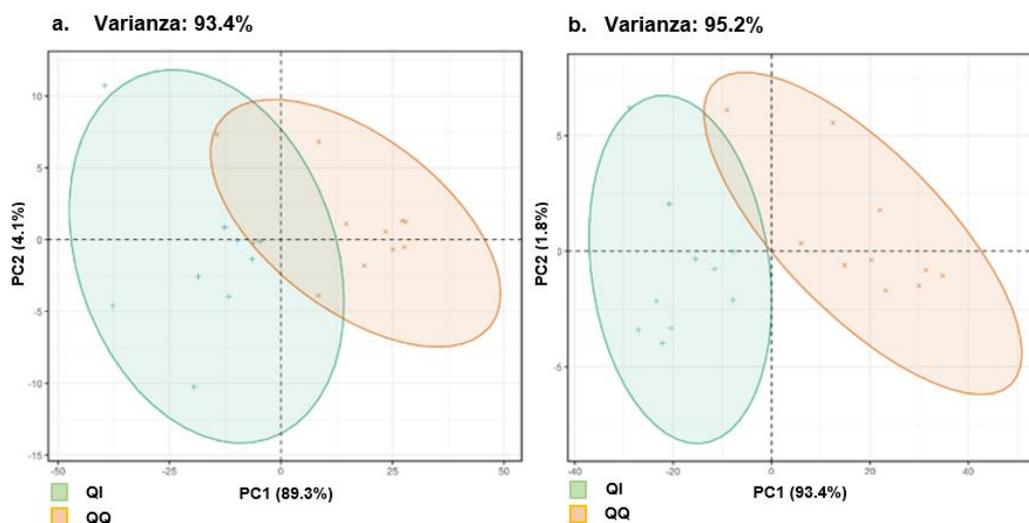


**Figura 47.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, usando los sensores: **a.** 0.05% - 0.1% Pt-Pd / SnO<sub>2</sub> y **b.** 0.05% - 0.1% Pt-Pd / SnO<sub>2</sub> – ZY.

A diferencia del caso anterior, el PCA obtenido al usar el sensor 0.1% - 0.05% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub> (Figura 48a) muestra que las dos elipses se inclinan más hacia izquierda, están más juntas y se superponen en una parte, lo que indicaría que no hay una buena diferenciación de las variedades de pisco y que la discriminación de las muestras depende en mayor medida del componente principal 2 y muy poco del componente principal 1. El PCA obtenido con el mismo sensor con recubrimiento de zeolita (Figura 48b) tampoco muestra una buena diferenciación. Si bien se observa la misma inclinación de las elipses hacia la izquierda, hay

una menor superposición entre ambas, con un ligero aumento en la varianza total explicada (95.2%).

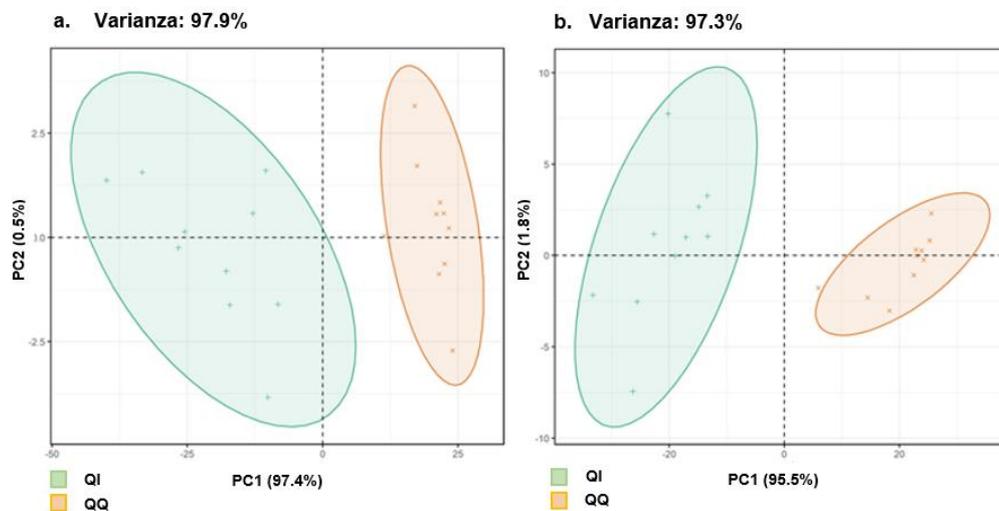
Del análisis de los cuatro sensores de SnO<sub>2</sub>, dopados y copados, los que permiten una buena separación de las variedades de pisco son: 0.1%Pt/SnO<sub>2</sub> y 0.05%-0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>. Asimismo, cuando los sensores son recubiertos con zeolita-Y, se puede observar que la separación mejora notablemente (con excepción del sensor 0.1%-0.05% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>) y esto concuerda con lo obtenido en la Figura 41, donde se observa un cambio significativo en la respuesta de voltaje de los sensores.



**Figura 48.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, usando los sensores: **a.** 0.1% - 0.05% Pt-Pd / SnO<sub>2</sub> y **b.** 0.1% - 0.05% Pt-Pd / SnO<sub>2</sub> – ZY.

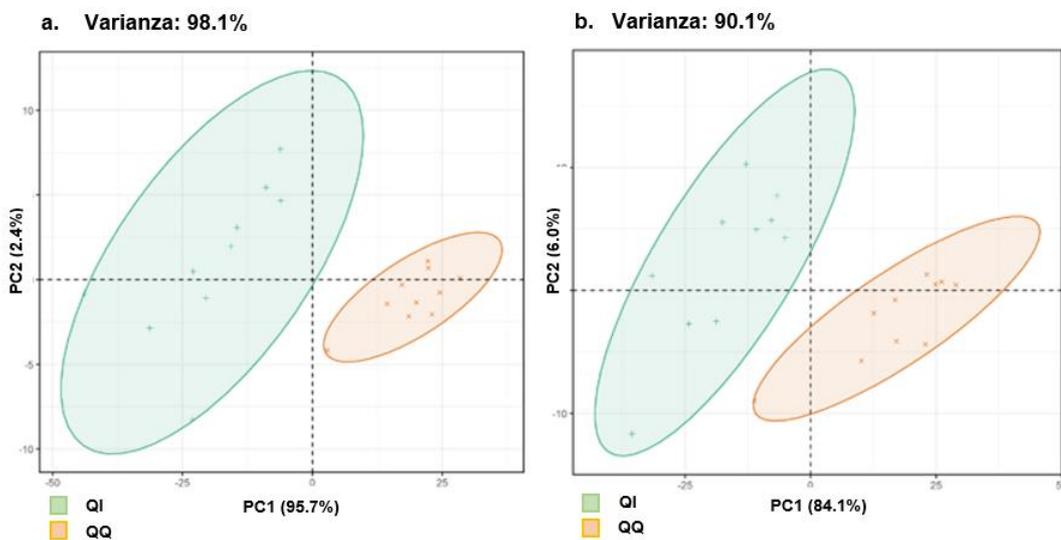
A continuación, se presentan los PCA obtenidos con el composite (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 dopado y co-dopado, que mostraron una mejor diferenciación de las variedades de los piscos QI y QQ. En la Figura 49a se presenta el PCA obtenido con el composite 0.05% Pt (SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) 4:1, donde se observa una mayor separación en las señales de respuesta a la variedad Italia (QI) lo que produce un ensanchamiento en la elipse mostrada en color verde comparada con la elipse de color naranja que agrupa más estrechamente las respuestas a la variedad Quebranta (QQ), a pesar de ello hay una buena separación de las elipses, lo que muestra una diferenciación de las variedades de pisco, con una varianza total explicada de 97.9 %. Por otro lado, este mismo sensor recubierto con zeolita-Y (Figura 49b) muestra que las dos elipses se inclinan más hacia la derecha, lo que indicaría que la discriminación de las muestras depende en mayor medida del componente principal 2 y

muy poco del componente principal 1, sin embargo, presentan una buena separación entre ambas elipses, similar al observado en la Figura 41a, con una varianza total explicada de 97.3%.



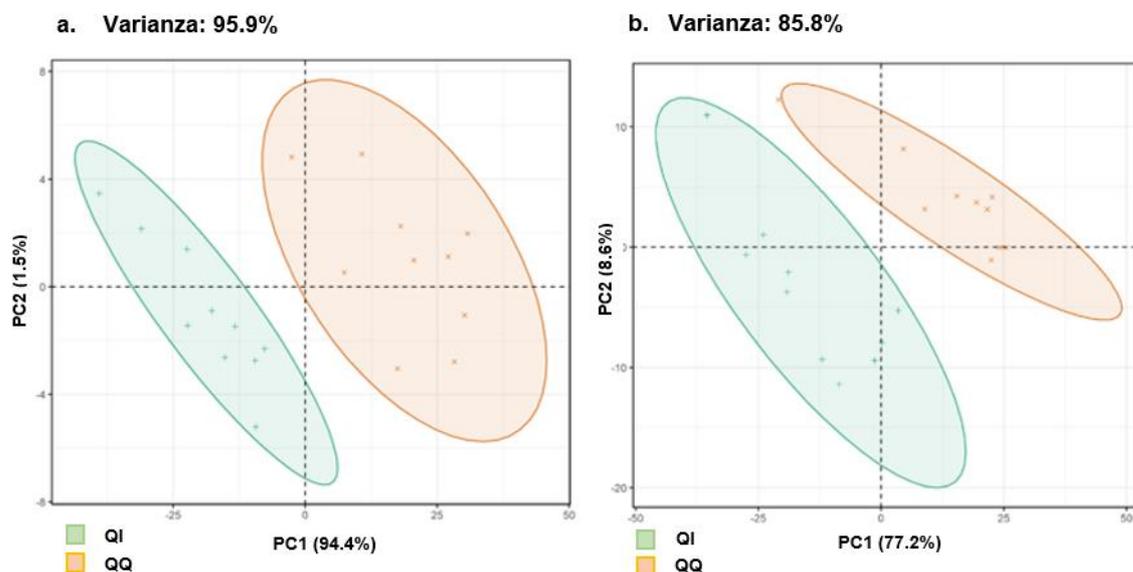
**Figura 49.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Pisos QI y QQ, usando los sensores: **a.** 0.05% Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 y **b.** 0.05% Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 – ZY.

Los PCA obtenidos con el sensor 0.1% Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 (Figura 50a) y con este mismo sensor recubierto con zeolita (Figura 50b) son muy semejantes. En ambos casos la elipse en color verde es más ancha y ambas elipses se inclinan hacia la izquierda. A pesar de ello, la separación entre las elipses evidencia una buena diferenciación en las variedades de los piscos, con varianzas totales explicadas parecidas.



**Figura 50.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, obtenidas con los sensores **a.** 0.1% Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 y **b.** 0.1% Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 – ZY.

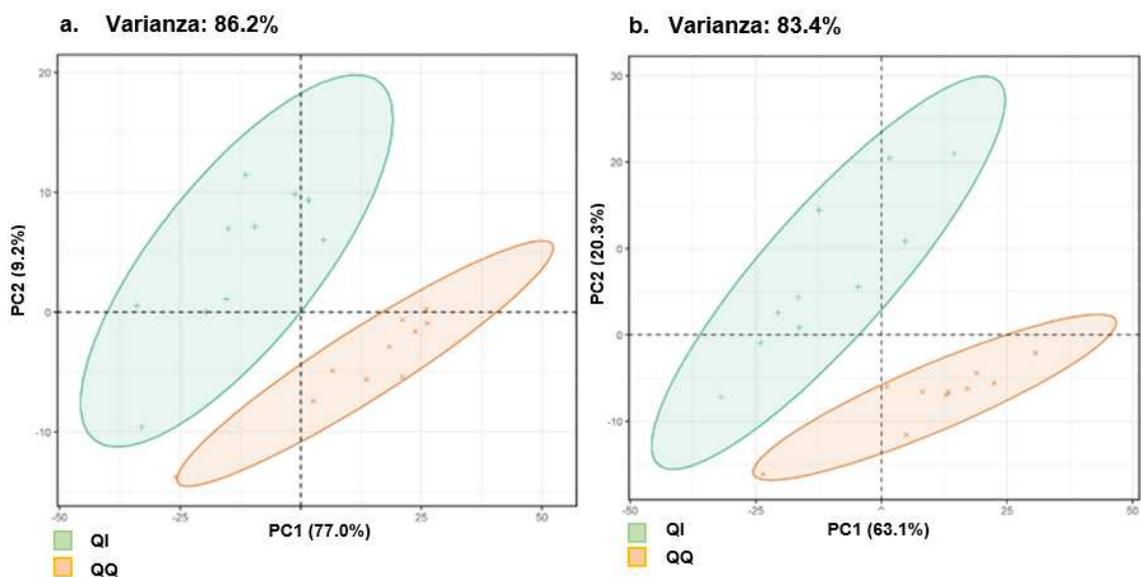
Los PCA obtenidos con el sensor 0.05% - 0.05% Pt-Pd (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 (Figura 51a) y con este mismo sensor recubierto con zeolita (Figura 51b) también son muy semejantes, ambas elipses se inclinan hacia la derecha, lo que indicaría que la discriminación de las muestras depende en mayor medida del componente principal 1 y muy poco del componente principal 2, aunque se observa una mayor separación en las señales de respuesta a la variedad quebranta (QQ) lo que produce un ensanchamiento en la elipse mostrada en color naranja (Figura 51a). El caso contrario ocurre cuando el sensor está recubierto con zeolita (Figura 51b). En ambos PCA se evidencia que se logra una buena diferenciación de las variedades de pisco, con varianzas totales explicadas de 95.9% y 85.8 %, respectivamente.



**Figura 51.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos QI y QQ, obtenidas con los sensores **a.** 0.05% - 0.05% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 y **b.** 0.05% - 0.05% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 – ZY.

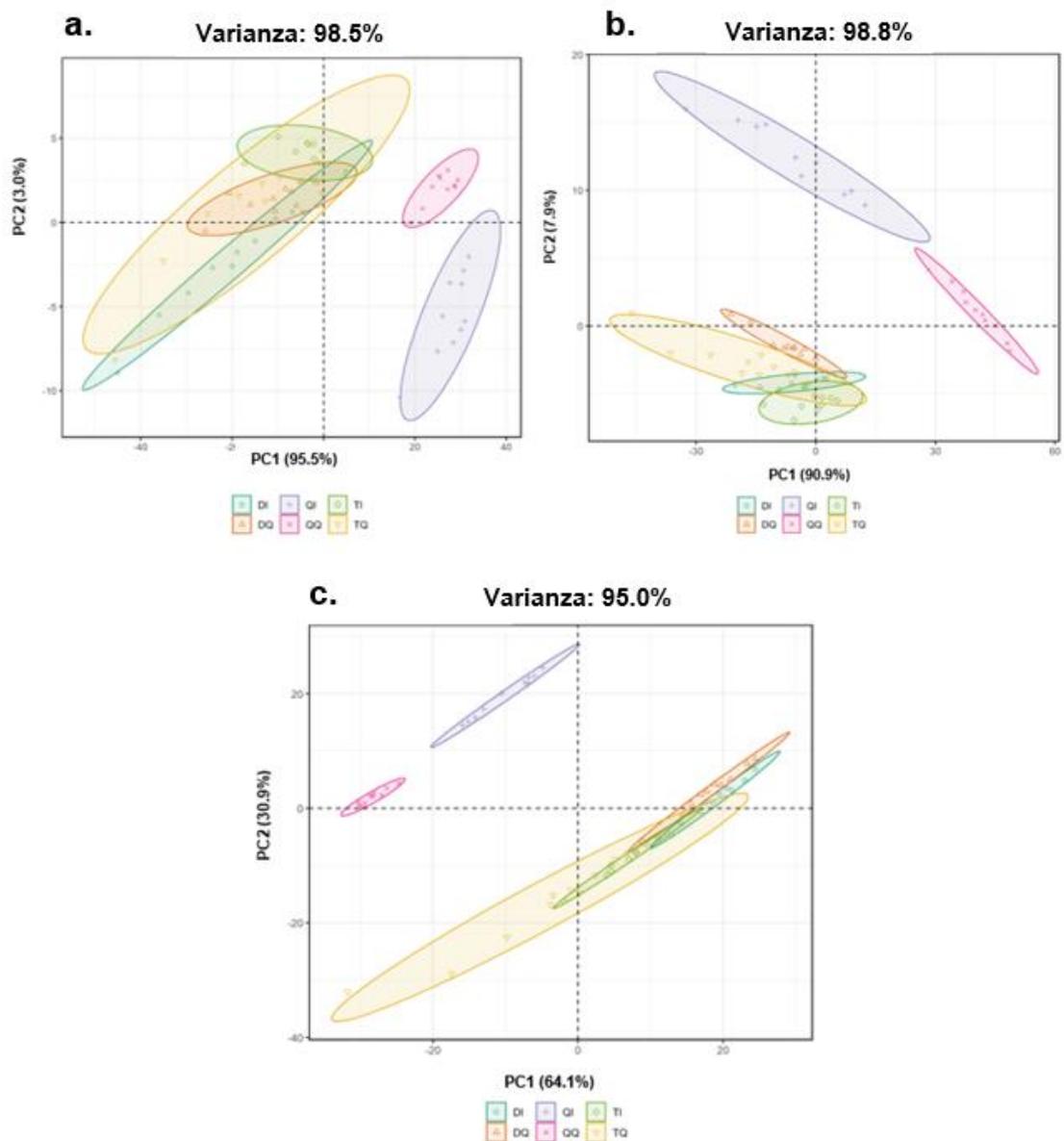
Los PCA obtenidos con el sensor 0.05% - 0.1% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 (Figura 52a) y con este mismo sensor recubierto con zeolita (Figura 52b) son muy semejantes, en ambos casos la elipse en color verde es más ancha y ambas elipses se inclinan hacia la izquierda. A pesar de ello, la separación entre las elipses evidencia una buena diferenciación en las variedades de los piscos, con varianzas totales explicadas de 86.2% y 83.4%, respectivamente.

El análisis de los cuatro composites ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 dopados y copados, indica que con todos estos sensores se puede lograr una buena separación de las variedades de pisco. Por otro lado, cuando los sensores son recubiertos con zeolita-Y no se logra una mejora en la separación de las variedades de pisco, a diferencia de los sensores de  $\text{SnO}_2$  dopados y co-dopados recubiertos con zeolita.



**Figura 52.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Pisco QI y QQ, obtenidas con los sensores **a.** 0.05% - 0.1% Pt-Pd (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 y **b.** 0.05% - 0.1% Pt-Pd (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 – ZY.

En las Figuras 53a, 53b y 53c se muestran el PCA de los resultados del análisis de las dos variedades de pisco: Italia y Quebranta con las tres marcas comerciales (D, Q y T) obtenidos con los sensores (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:4, (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:2 y (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1, respectivamente. Como puede apreciarse las elipses de las marcas comerciales D y T, se superponen, mientras que las muestras QI y QQ presentan una buena separación entre las dos variedades de pisco y también frente a las otras dos marcas comerciales. Estos resultados concuerdan con lo observado en las Figuras 44, 67 y 68 al comparar las variedades (Italia y Quebranta) de cada marca comercial (D, Q y T). Esto indicaría que con los sensores (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:4, (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:2 y (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 se logra una muy buena diferenciación de las variedades de pisco de la marca comercial Q. Esto podría estar relacionado con el contenido de metanol, al comparar la concentración de este alcohol entre las variedades de la misma marca comercial (Tabla 15), se puede observar que QI y QQ presentan una mayor diferencia, seguido de DI y DQ, y finalmente, TI y TQ.



**Figura 53.** PCA de los resultados del análisis de las variedades Quebranta e Italia en las tres marcas comerciales de Pisco con los sensores: **a.** ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4; **b.** ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:2 y **c.** ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1

### 6.6 Análisis Estadístico (PCA) de las señales obtenidas en el sensado de mezclas de pisco con aguardiente de caña.

En esta sección se analizará el comportamiento de los sensores al contacto con un pisco posiblemente “adulterado”. Con este objetivo se prepararon mezclas de pisco de la variedad Quebranta con aguardiente de caña en cantidades previamente establecidas para obtener mezclas de 0; 20; 40; 60; 80 y 100 % v/v de pisco. Para este análisis se trabajó

con los sensores que mostraron mejores resultados para diferenciar las variedades de pisco en las 3 marcas comerciales (Tabla 16).

En todas las mediciones se emplearon ciclos de 80 segundos para el contacto con los componentes volátiles de la muestra arrastrados por aire seguido de 400 segundos de purga con aire, antes del inicio del siguiente ciclo. Los sensores se mantuvieron a una temperatura de trabajo de 220°C durante el sensado y fueron sometidos a una diferencia de potencial de 5.22 V. Cabe indicar que el análisis se realizó con las muestras QI y QQ, que mostró que el comportamiento de los sensores en contacto con las mezclas antes mencionadas fue similar para ambos piscos. A continuación, se presentan los resultados obtenidos con el pisco QQ (Figuras 54-60).

**Tabla 16.** Relación de sensores utilizados.

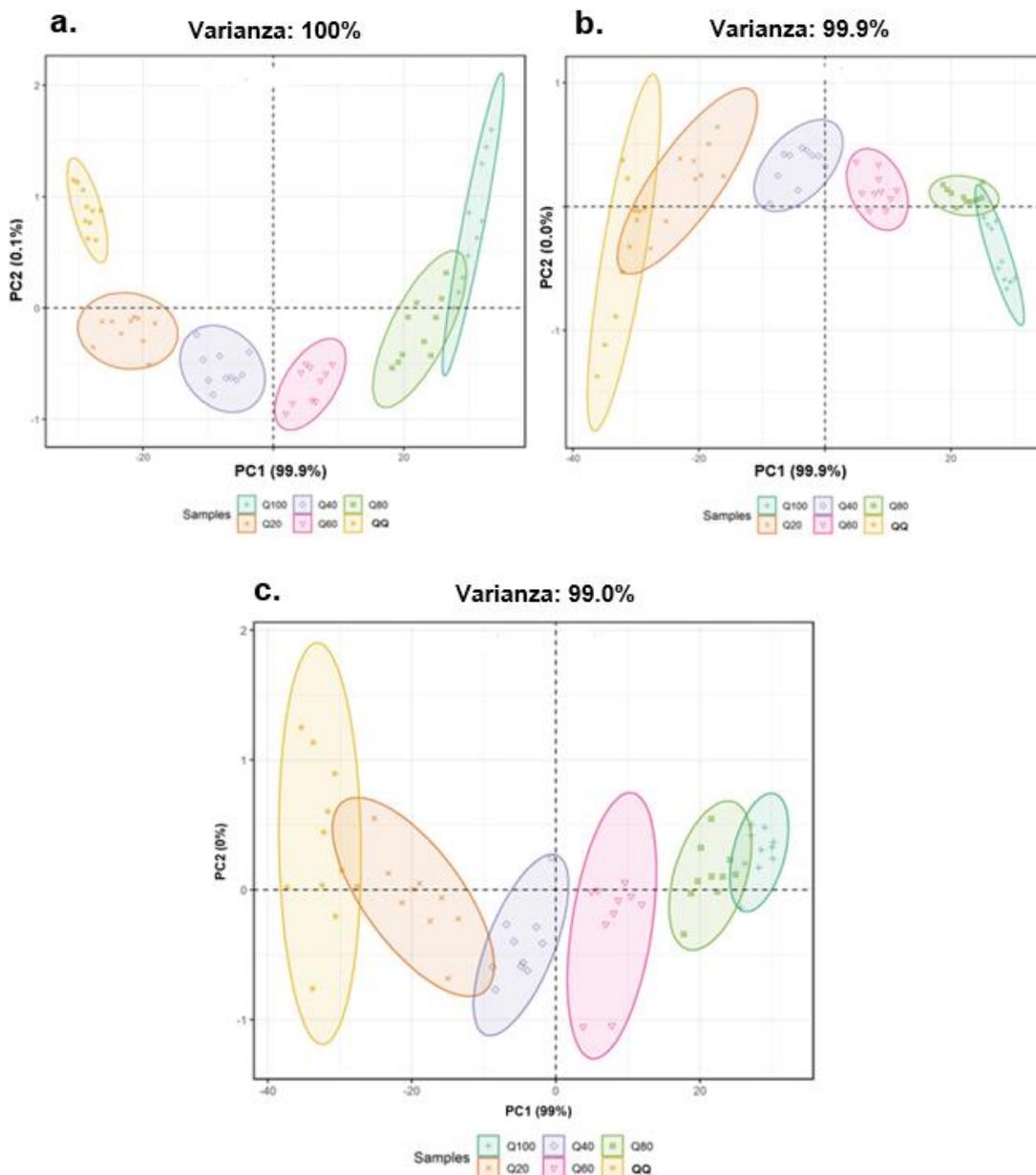
Sensor
(SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) 1:4
(SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) 1:2
(SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) 4:1
0.1% Pt/SnO <sub>2</sub>
0.05% - 0.1% Pt-Pd/SnO <sub>2</sub>
0.05% Pt (SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) 4:1
0.1% Pt (SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) 4:1
0.05% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) 4:1
0.05% - 0.1% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) 4:1
0.1% Pt/SnO <sub>2</sub> - ZY
0.05% - 0.1% Pt-Pd/SnO <sub>2</sub> - ZY
0.05% Pt (SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) 4:1 - ZY
0.1% Pt (SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) 4:1 - ZY
0.05% - 0.05% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) 4:1 - ZY
0.05% - 0.1% Pt-Pd (SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ) 4:1 - ZY

En la Figura 54 se presenta el PCA de los resultados del análisis de la mezcla de Pisco QQ con aguardiente de caña (AC) en diferentes proporciones, obtenidos con los sensores a base de mezcla de óxidos o composites (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) en diferentes relaciones.

Se puede observar que, con el sensor ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4 se logra una buena diferenciación para diferentes proporciones de la mezcla (pisco:AC), y solo se observa solapamiento cuando en la mezcla hay mucha cantidad de aguardiente (80 y 100% AC) (Figura 54a). Se observó que la elipse correspondiente al Pisco puro se ubica a la izquierda. Las elipses que agrupan las respuestas del sensado con la mezcla de pisco con diferentes proporciones de AC, se agrupan de manera ordenada de izquierda a derecha, es decir, de menor a mayor proporción de AC. Se sugiere que este orden puede estar relacionado con la concentración de metanol, como se observó en la Tabla 15. Una de las principales diferencias entre las muestras de Pisco y el aguardiente de caña es la marcada diferencia en la concentración de metanol. Adicionalmente, se produce un solapamiento de las elipses ubicadas a la derecha que representan los resultados de las mezclas conteniendo un 80 y 100% de aguardiente de caña. En este análisis se obtuvo una varianza total explicada del 100%, lo cual indica que los resultados obtenidos son confiables.

En las Figuras 54b y 54c se observa que a medida que disminuye la cantidad de titanio en el sensor ( $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  1:2 y  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2)$  4:1), se observa mayor cantidad de elipses solapadas, en este caso se produce en dos zonas, en las mezclas con alto contenido de Pisco y en las mezclas con alto contenido de AC, reduciéndose la capacidad de diferenciación en los sensores. Las varianzas totales explicadas fueron de 99.9 % y de 99%, respectivamente.

Como se ha podido observar en este estudio, los composites de óxidos mixtos conformada en diferentes proporciones de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  y en especial cuando hay mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$ , mostraron tener mejores señales de respuesta para la detección de los compuestos volátiles de las variedades de Pisco y de la mezcla de Pisco con AC, frente a óxidos individuales ( $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ). Si bien, tanto el  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  tienen estructuras cristalinas similares, sin embargo, sus propiedades eléctricas son diferentes [14], [59]. En base a lo anterior, se puede establecer que esta diferencia es lo que permite la formación de un composite con propiedades mejoradas significativamente que incrementan la sensibilidad para la detección de los gases en contacto.



**Figura 54.** PCA de los resultados del análisis de las mezclas de Pisco QQ con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores **a.** ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:4; **b.** ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 1:2 y **c.** ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1

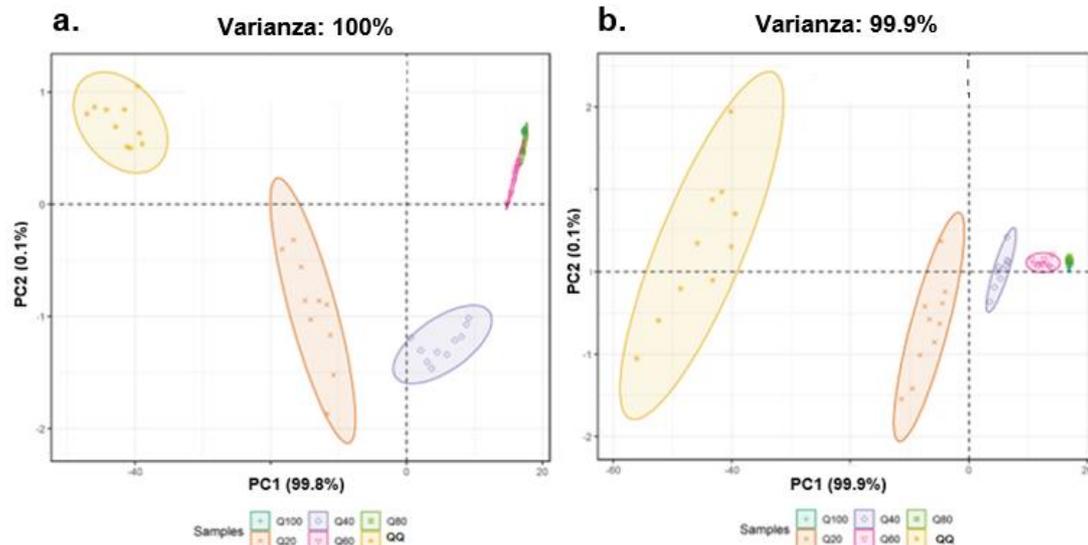
De los PCA obtenidos con los sensores: 0.1%Pt/SnO<sub>2</sub> (Figura 56a) y 0.05%-0.1%Pt-Pd/SnO<sub>2</sub> (Figura 56a) y 0.05%-0.1% Pt-Pd (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 (Figura 60a) se puede observar que las elipses que contienen los resultados de las mezclas con una mayor proporción de AC (60%, 80% y 100%) se agrupan. A pesar de ello, se observa una diferenciación en las mezclas con bajo contenido de AC (0%, 20%, 40%). Las varianzas totales registradas fueron del 100 en los 3 casos.

Los mismos sensores con recubrimiento de zeolita: 0.1%Pt/SnO<sub>2</sub>-ZY (Figura 56b) y 0.05%-0.1%Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>-ZY (Figura 56b) presentan una mayor separación entre las elipses, pero la diferenciación solo se observa en las tres mezclas con bajo contenido de AC, similar al PCA de los mismos sensores sin recubrimiento de zeolita. Con el sensor 0.05%-0.1% Pt-Pd (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1-ZY (Figura 52b) se logra una mejora en la diferenciación de cuatro mezclas con bajo contenido de AC (0, 20, 40 y 60 %) comparada con el mismo sensor sin recubrimiento de zeolita. Esto podría estar asociado con la presencia de TiO<sub>2</sub> en la composición del sensor, incrementando la densidad de carga en la estructura.

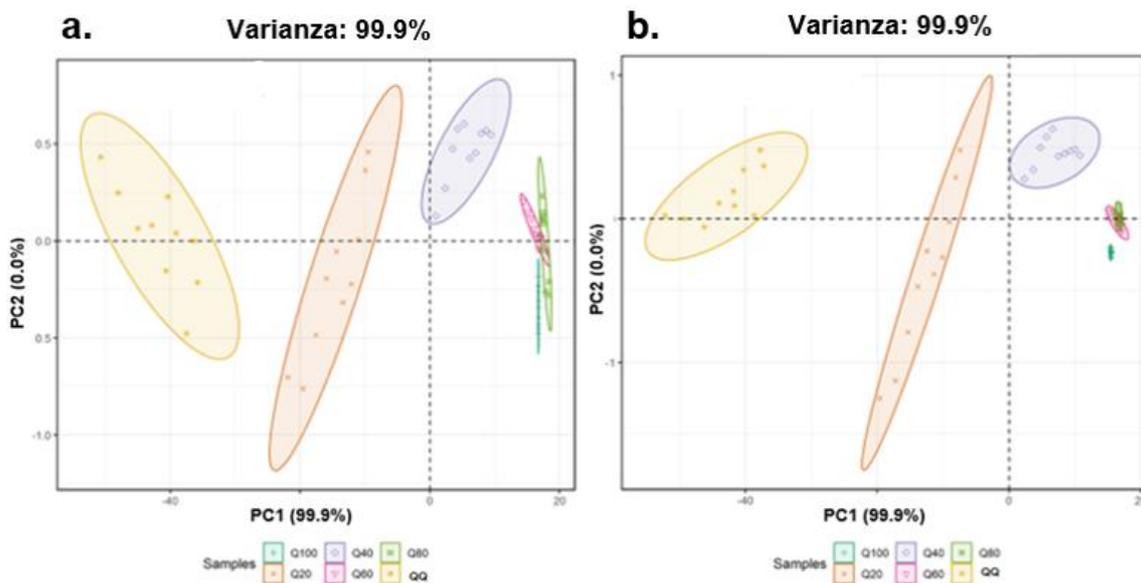
Los PCA obtenidos con los sensores: 0.05%Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 (Figura 57a), 0.1%Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 (Figura 58a) y 0.05%-0.05% Pt-Pd (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 (Figuras 59a) presentan cuatro elipses bastante separadas en comparación con los anteriores sensores, las cuales estarían asociadas con las mezclas con bajo contenido de AC (0, 20, 40 y 60%). Este efecto es mayor en los composites dopados con Pt. A mayor contenido de AC, las señales de agrupan. Asimismo, los PCA de estos mismos sensores con recubrimiento de zeolita: 0.05%Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1-ZY (Figura 57b), 0.1%Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1-ZY (Figura 58b) y 0.05%-0.05% Pt-Pd (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1-ZY (Figuras 59b) muestran una separación algo mayor de las elipses, pero la diferenciación obtenida en cada sensor es similar a su homólogo sin recubrimiento de zeolita.

En general, se ha podido determinar que con los sensores estudiados se logra una buena diferenciación con las mezclas de Pisco con AC hasta un 60%, que podría permitir detectar los Piscos posiblemente adulterados. A continuación, se indica el orden de los sensores en cuanto a la mayor respuesta obtenida en el sentido:

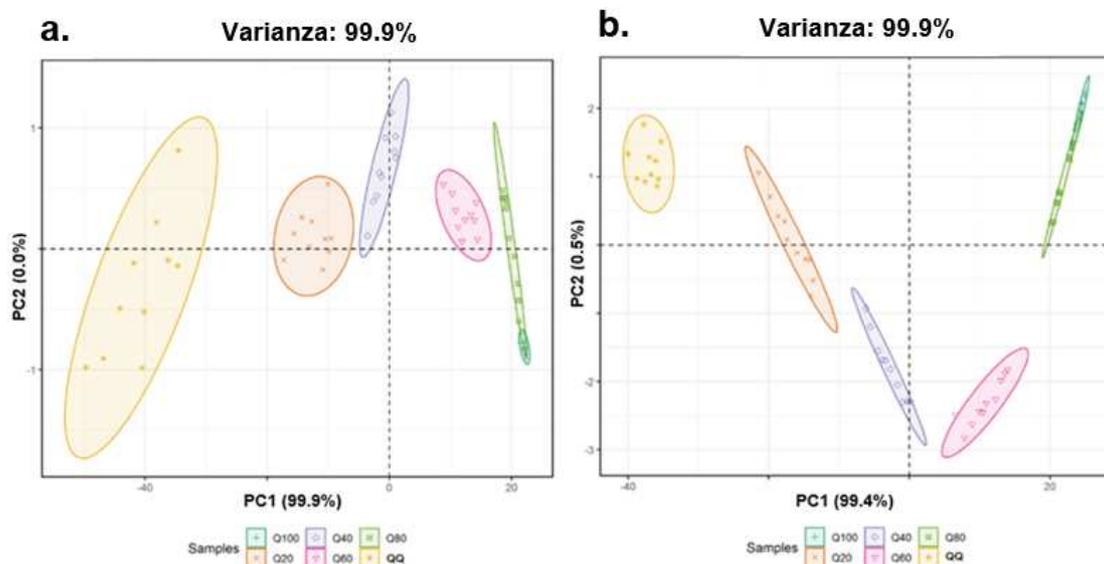
$(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 1:4 > (\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 1:2 \cong (\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 4:1 > 0.1\% \text{ Pt } (\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 4:1 \cong 0.05\% \text{ Pt } (\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 4:1 > 0.05\% - 0.05\% \text{ Pt-Pd } (\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 4:1$



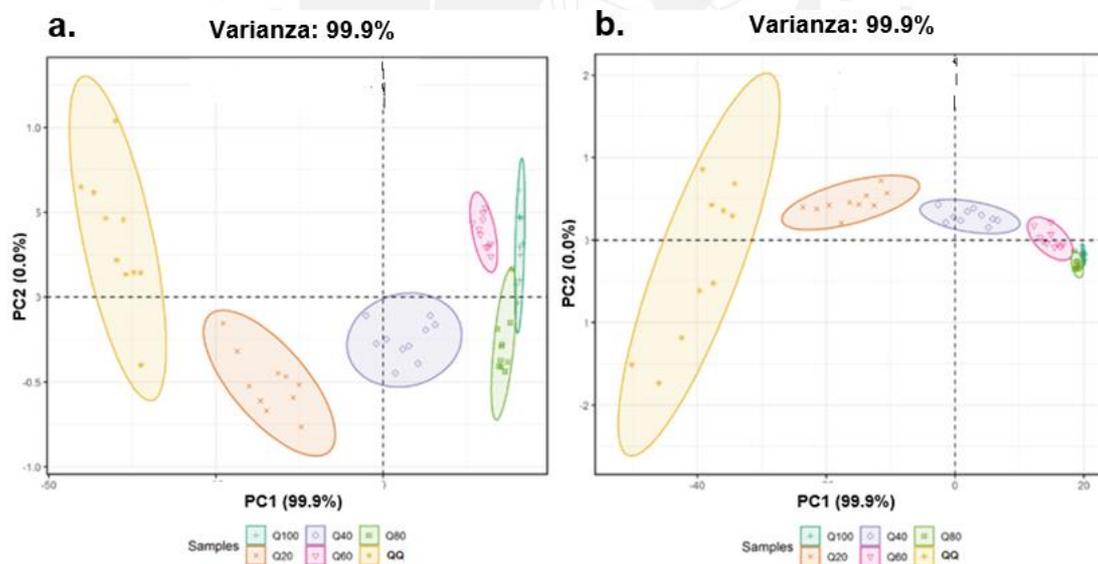
**Figura 55.** PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores **a.** 0.1% Pt/SnO<sub>2</sub> y **b.** 0.1% Pt/SnO<sub>2</sub> – ZY.



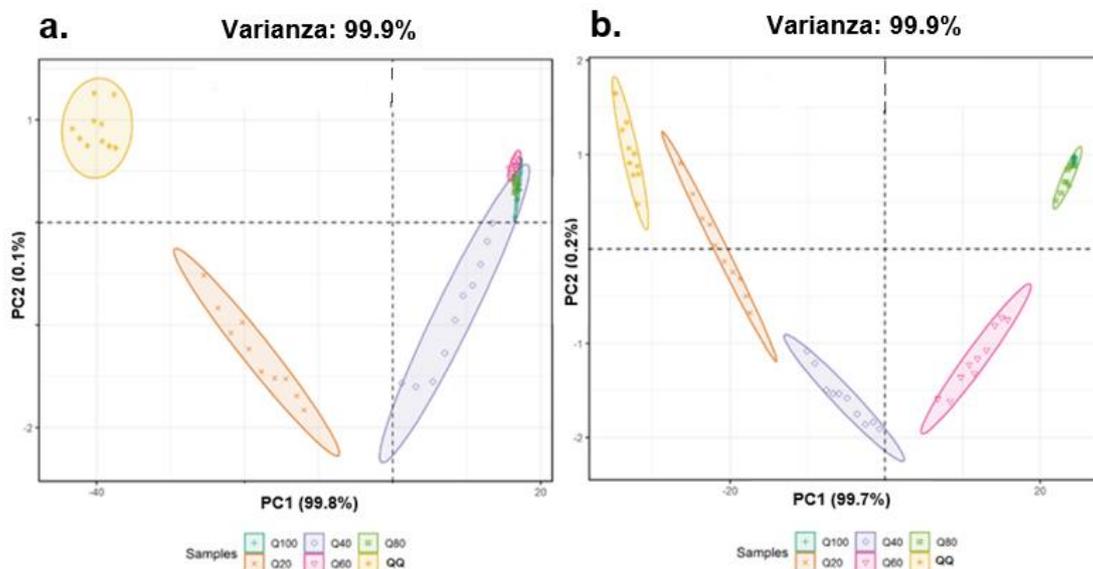
**Figura 56.** PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores **a.** 0.05% - 0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub> y **b.** 0.05% - 0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub> – ZY.



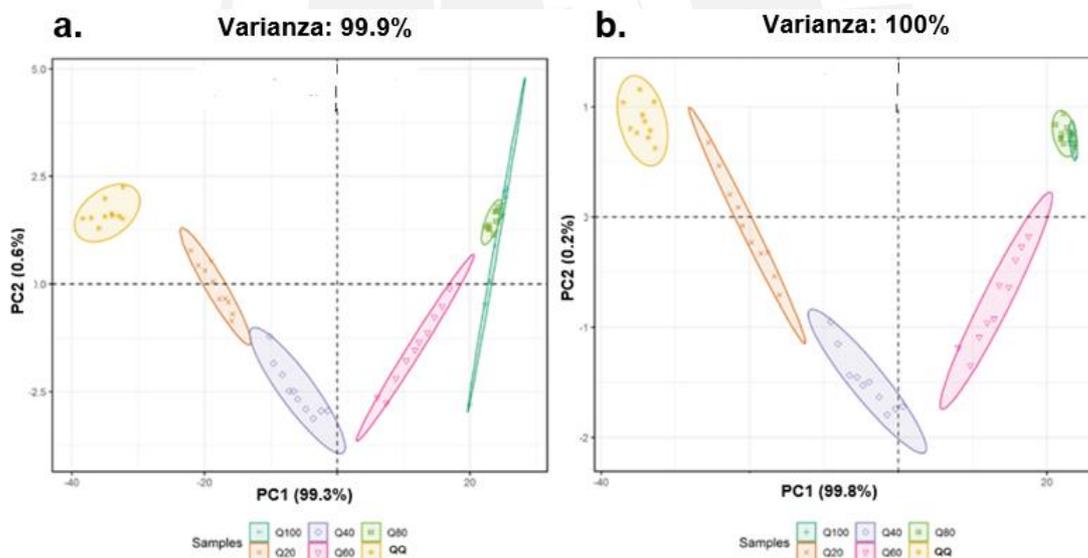
**Figura 57.** PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores **a.** 0.05% Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 y **b.** 0.05% Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 –ZY.



**Figura 58.** PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores **a.** 0.1% Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)4:1 y **b.** 0.1% Pt (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 –ZY.



**Figura 59.** PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores **a.** 0.05% - 0.05% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 y **b.** 0.05% - 0.05% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 –ZY.



**Figura 60.** PCA de los resultados del análisis de una variedad de Pisco y de mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), obtenidas con los sensores **a.** 0.05% - 0.1% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 y **b.** 0.05% - 0.1% Pt-Pd ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ) 4:1 –ZY.

## 7 CONCLUSIONES

En esta investigación, se empleó el método sol-gel para la preparación del  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y composites ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ). El dopaje y codopaje con Pt y Pd fueron realizados mediante el

método de impregnación húmeda. Posteriormente, a la gran mayoría de los sensores preparados se les aplicó un recubrimiento con zeolita –Y activada.

La caracterización de los materiales se realizó mediante las siguientes técnicas: DRX, SEM-EDS, espectroscopía Raman y FRX. La técnica DRX permitió determinar las estructuras cristalinas del SnO<sub>2</sub> (casiterita) y TiO<sub>2</sub> (anatasa). En el caso de los composites SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, se observó una mezcla de fases: donde los planos de la anatasa (004) y (204) se superponen a los picos de la casiterita (200) y (310). También se apreció los cambios que presenta la estructura del composite, las vacancias de oxígeno, y que la intensidad de los picos del TiO<sub>2</sub> disminuye a medida que aumenta la concentración del SnO<sub>2</sub>. Además, se apreció que, tanto en el SnO<sub>2</sub> como en el composite, el dopaje con Pt y codopaje con Pd causan distorsiones en la red cristalina, lo cual se identificó con la presencia de desplazamientos de los picos de difracción por efecto del dopaje.

Asimismo, debido al bajo contenido de los metales dopantes (0.1 y 0.05% w/w) tanto en los óxidos individuales como en los composites no se logró detectar su contenido por DRX, por lo que la caracterización realizada por FRX, permitió la confirmación de la presencia de los dopantes Pt y Pd. Por otro lado, los análisis realizados por espectroscopía Raman permitió determinar la presencia de vacancia de oxígenos superficiales. Efectivamente, el modo A<sub>1g</sub> en los óxidos se desplazó ligeramente hacia números de onda más bajos, y su ancho aumentó tanto en la muestra dopada como en la codopada, lo que se asoció a un posible incremento de las vacancias de oxígeno debido al dopaje, lo que posteriormente derivó en una mejora en la señal de respuesta de los sensores dopados.

Finalmente, el estudio morfológico reveló que las nanopartículas del SnO<sub>2</sub> forman gránulos regulares muy aglomerados. Mientras que las micropartículas del TiO<sub>2</sub> tienen forma irregular. La morfología de los composites (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:4, (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:2 y (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1 reveló que, a medida que aumenta la concentración de Sn, mayor cantidad de pequeños gránulos de SnO<sub>2</sub> cubren la superficie de TiO<sub>2</sub> y la aglomeración también aumenta, aunque de forma irregular. El análisis EDS permitió cuantificar el contenido superficial de O, Sn y Ti en los óxidos individuales y en los composites. Se realizó el análisis de la deficiencia de oxígeno para cada composite, y el mayor valor se encontró en el (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)1:4.

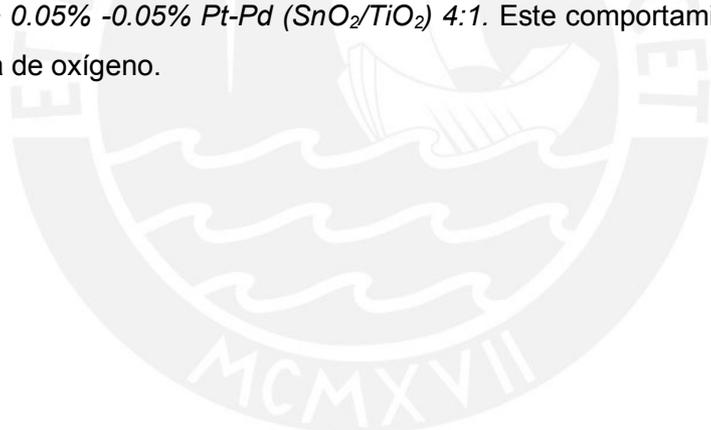
Para el análisis de sensado se utilizó una nariz electrónica con un arreglo de 10 sensores diferentes. Los ciclos de sensado fueron de 80s de contacto con el gas de estudio seguido de 400s de una purga con aire. La temperatura de trabajo en todos los casos fue de 220°C. Esta nariz electrónica fue utilizada tanto para el análisis de diferenciación de variedades de Pisco como para análisis de sensado de mezclas de Pisco con aguardiente de caña. En

general, los PCAs aplicado a los resultados del análisis de las dos variedades de Pisco: Italia y Quebranta, de las tres marcas comerciales (D, Q y T) obtenidos con los sensores estudiados muestran una mayor diferenciación en el siguiente orden: QI y QQ > DI y DQ > TI y TQ.

Los resultados mostraron que los sensores dopados con Pt mejoraron la sensibilidad del SnO<sub>2</sub> y del composite (TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>) 1:4, debido probablemente a la generación de más sitios activos. Por otro lado, se observó que la capacidad de diferenciación mejoró con el recubrimiento de zeolita-Y en los sensores: 0.1% Pt/SnO<sub>2</sub> y 0.05%-0.1% Pt-Pd/SnO<sub>2</sub>. La concentración de metanol en la muestra de Pisco, al parecer es el factor que permite una mejor diferenciación durante el sensado.

El sensor (TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>) 4:1 mostró una mayor sensibilidad y mayor capacidad para diferenciar las mezclas de Pisco con aguardiente de caña (AC), sobre todo en las mezclas con menor contenido de AC (0, 20, 40 y 60%). El orden de los sensores en cuanto a la mayor respuesta obtenida en el sensado de las mezclas fue:

$(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 1:4 > (\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 1:2 \cong (\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 4:1 > 0.1\% \text{ Pt } (\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 4:1 \cong 0.05\% \text{ Pt } (\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 4:1 > 0.05\% - 0.05\% \text{ Pt-Pd } (\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 4:1$ . Este comportamiento se relacionó con la deficiencia de oxígeno.



## 8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] JC Palma, "Pisco: El aguardiente de uva de Perú," Año Internacional de la Química, Agenda Química Virtual, 2011.
- [2] NTP, "NTP 211.001.2006. Bebidas Alcohólicas. Pisco. Requisitos," Norma Técnica Peruana, no. Lima, pp. 1–11, 2006.
- [3] J. Cacho, L. Culleré, L. Moncayo, J. C. Palma, and V. Ferreira, "Characterization of the aromatic profile of the Quebranta variety of Peruvian pisco by gas chromatography-olfactometry and chemical analysis," *Flavour Fragr J*, vol. 27, no. 4, pp. 322–333, 2012.
- [4] J. Cacho, L. Moncayo, J. C. Palma, V. Ferreira, and L. Culleré, "Characterization of the aromatic profile of the Italia variety of Peruvian pisco by gas chromatography-olfactometry and gas chromatography coupled with flame ionization and mass spectrometry detection systems," *Food Research International*, vol. 49, no. 1, pp. 117–125, 2012.
- [5] J. Cacho, L. Moncayo, J. C. Palma, V. Ferreira, and L. Culleré, "Comparison of the aromatic profile of three aromatic varieties of Peruvian pisco (Albilla, Muscat and Torontel) by chemical analysis and gas chromatography-olfactometry," *Flavour Fragr J*, vol. 28, no. 5, pp. 340–352, 2013.
- [6] J. Cacho, L. Moncayo, J. C. Palma, V. Ferreira, and L. Culleré, "The impact of grape variety on the aromatic chemical composition of non-aromatic Peruvian pisco," *Food Research International*, vol. 54, no. 1, pp. 373–381, 2013.
- [7] A. Gliszczyńska-Świgło and J. Chmielewski, "Electronic Nose as a Tool for Monitoring the Authenticity of Food. A Review," *Food Anal Methods*, vol. 10, no. 6, pp. 1800–1816, 2017.
- [8] K. Xu et al., "Nanomaterial-based gas sensors: A review," *Instrumentation Science and Technology*, vol. 46, no. 2. Taylor and Francis Inc., pp. 115–145, Mar. 04, 2018.
- [9] A. Loutfi, S. Coradeschi, G. K. Mani, P. Shankar, and J. B. B. Rayappan, "Electronic noses for food quality: A review," *J Food Eng*, vol. 144, pp. 103–111, 2015.
- [10] S. Vahdatifar, A. A. Khodadadi, and Y. Mortazavi, "Effects of nanoadditives on stability of Pt/SnO<sub>2</sub> as a sensing material for detection of CO," *Sens Actuators B Chem*, vol. 191, pp. 421–430, 2014.

- [11] Sh. Navazani, A. Shokuhfar, M. Hassanisadi, A. di Carlo, N. Yaghoobi Nia, and A. Agresti, "A PdPt decorated SnO<sub>2</sub>-rGO nanohybrid for high-performance resistive sensing of methane," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 95, pp. 438–451, Feb. 2019.
- [12] P. Hu et al., "Enhancement of ethanol vapor sensing of TiO<sub>2</sub> nanobelts by surface engineering," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 2, no. 11, pp. 3263–3269, 2010.
- [13] H. Sinaim, A. Phuruangrat, S. Thongtem, and T. Thongtem, "Synthesis and characterization of heteronanostructured Ag nanoparticles/MoO<sub>3</sub> nanobelts composites," *Mater Chem Phys*, vol. 132, no. 2–3, pp. 358–363, 2012.
- [14] W. Zeng, T. Liu, and Z. Wang, "Sensitivity improvement of TiO<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub> to volatile organic compounds," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 43, no. 2, pp. 633–638, 2010.
- [15] L. L. Xing, S. Yuan, Z. H. Chen, Y. J. Chen, and X. Y. Xue, "Enhanced gas sensing performance of SnO<sub>2</sub>/α-MoO<sub>3</sub> heterostructure nanobelts," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 22, pp. 0–6, 2011.
- [16] W. Maziarz, "TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors," *Appl Surf Sci*, vol. 480, pp. 361–370, Jun. 2019.
- [17] Q. Huang, J. Wang, Y. Sun, X. Li, X. Wang, and Z. Zhao, "Gas-sensing properties of composites of Y-zeolite and SnO<sub>2</sub>," *J Mater Sci*, vol. 53, no. 9, pp. 6729–6740, 2018.
- [18] Cárcamo Cabrera Henry, "Preparación y Caracterización de sensores a base de Zeolita con óxido de estaño dopado con Pt y su aplicación como nariz electrónica," Tesis de Maestría en Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, 2017.
- [19] Trevejo Pinedo Jorge, "Preparación y Caracterización de sensores a base de Zeolita, Óxidos de estaño y de zinc conformando una nariz electrónica y su aplicación para la diferenciación de piscos peruanos," Tesis de maestría en Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, 2019.
- [20] A. L. Paredes Doig, M. D. R. Sun Kou, G. Picasso Escobar, E. Doig Camino, and G. Comina, "Implementación y evaluación de una nariz electrónica para la detección de alcoholes lineales," *Revista Colombiana de Química*, vol. 45, no. 2, p. 12, 2016.
- [21] INDECOPI, "Reglamento de la Denominación de Origen Pisco (en línea) Lima: Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual," 2011.
- [22] PRODUCE, "Producción formal de pisco alcanzaría récord en el 2019," <https://www.gob.pe/institucion/produce/noticias/46127-produce-produccion-formal-de-pisco-alcanzaria-record-en-el-2019>. Consulta: 23 de agosto de 2020, 2019.

- [23] PRODUCE, "Producción de pisco ascendió a 7.4 millones de litros hasta octubre," <https://www.gob.pe/institucion/produce/noticias/70990-produce-produccion-de-pisco-ascendio-a-7-4-millones-de-litros-hasta-octubre>. Consulta: 21 de abril de 2021, 2019.
- [24] Centro de Innovación Tecnológica Vitivinícola (Citevid), "La uva y el pisco: Potencialidades productivas," Ica, 2004.
- [25] S. Buiatti, "Beer composition: An overview," *Beer in Health and Disease Prevention*, no. iii, pp. 213–225, 2008.
- [26] R. Gallegos and P. Gallegos, "Evolución del contenido de etanol, metanol, aldehidos, alcoholes superiores y fuñural durante la destilación del Pisco Italia, y su relación con los puntos de corte," *ÑAWPARISUN · Revista de Investigación Científica*, vol. 2, no. 1, pp. 13–24, 2019.
- [27] E. Vianna and S. E. Ebeler, "Monitoring ester formation in grape juice fermentations using solid phase microextraction coupled with gas chromatography - Mass spectrometry," *J Agric Food Chem*, vol. 49, no. 2, pp. 589–595, 2001.
- [28] Toledo Herrera Victor, "Evolución de los componentes volátiles del Pisco Puro Quebranta (*Vitis vinífera* L. var. Quebranta) obtenido de la destilación en Falca y Alambique a diferentes condiciones de aireación durante la etapa de reposo," Tesis para optar el título profesional, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, 2012.
- [29] Y. Hidalgo, B. Hatta, and J. C. Palma, "Influencia del nivel de fermentación del vino base sobre algunos compuestos volátiles del Pisco peruano de uva Italia," *Revista Sociedad Química Perú*, vol. 82, no. 2, Lima, pp. 128–141, 2016.
- [30] M. del Pozo Bayón, "Descifrando las claves químicas que explican el aroma del vino," *ACE Revista de Enología*, pp. 1–14, 2011.
- [31] M. Ghasemi-Varnamkhasti, S. S. Mohtasebi, M. L. Rodriguez-Mendez, J. Lozano, S. H. Razavi, and H. Ahmadi, "Potential application of electronic nose technology in brewery," *Trends Food Sci Technol*, vol. 22, no. 4, pp. 165–174, 2011.
- [32] K. Brudzewski, S. Osowski, and W. Pawlowski, "Metal oxide sensor arrays for detection of explosives at sub-parts-per million concentration levels by the differential electronic nose," *Sens Actuators B Chem*, vol. 161, no. 1, pp. 528–533, 2012.
- [33] A. D. Wilson and M. Baietto, "Advances in electronic-nose technologies developed for biomedical applications," *Sensors*, vol. 11, no. 1, pp. 1105–1176, 2011.

- [34] M. Mohd Ali, N. Hashim, S. Abd Aziz, and O. Lasekan, "Principles and recent advances in electronic nose for quality inspection of agricultural and food products," *Trends Food Sci Technol*, vol. 99, no. May 2019, pp. 1–10, 2020.
- [35] S. Kiani, S. Minaei, and M. Ghasemi-Varnamkhasti, "Application of electronic nose systems for assessing quality of medicinal and aromatic plant products: A review," *J Appl Res Med Aromat Plants*, vol. 3, no. 1, pp. 1–9, 2016.
- [36] AIRSENSE ANALYTICS, "Portable Electronic Nose," <https://airsense.com/en/products/portable-electronic-nose>, 2014.
- [37] Thermo Fisher Scientific Inc, "Automotive Electronics & Sensors," <https://www.sek.kit.edu/downloads/2019-data-sheet-kamina.PDF>, 2022.
- [38] A. A. Tomchenko, G. P. Harmer, B. T. Marquis, and J. W. Allen, "Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases," *Sens Actuators B Chem*, vol. 93, no. 1–3, pp. 126–134, 2003.
- [39] S. M. Kanan, O. M. El-Kadri, I. A. Abu-Yousef, and M. C. Kanan, "Semiconducting metal oxide-based sensors for selective gas pollutant detection," *Sensors*, vol. 9, no. 10, pp. 8158–8196, 2009.
- [40] Y. Li, N. Chen, D. Deng, X. Xing, X. Xiao, and Y. Wang, "Formaldehyde detection: SnO<sub>2</sub> microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity," *Sens Actuators B Chem*, vol. 238, pp. 264–273, 2017.
- [41] T. Lin, X. Lv, Z. Hu, A. Xu, and C. Feng, "Semiconductor metal oxides as chemoresistive sensors for detecting volatile organic compounds," *Sens Actuators B Chem*, vol. 19, no. 2, pp. 1–10, 2019.
- [42] Y. J. Chen, L. Nie, X. Y. Xue, Y. G. Wang, and T. H. Wang, "Linear ethanol sensing of SnO<sub>2</sub> nanorods with extremely high sensitivity," *Appl Phys Lett*, vol. 88, no. 8, pp. 083101, 2006.
- [43] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements," *Sens Actuators B Chem*, vol. 3, no. 2, pp. 147–155, 1991.
- [44] Y. F. Sun et al., "Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: A review," *Sensors*, vol. 12, no. 3, pp. 2610–2631, 2012.
- [45] S. Das and V. Jayaraman, "SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors," *Prog Mater Sci*, vol. 66, pp. 112–255, 2014.

- [46] J. Ni, X. Zhao, and J. Zhao, "P-type transparent conducting SnO<sub>2</sub>: Zn film derived from thermal diffusion of Zn/SnO<sub>2</sub>/Zn multilayer thin films," *Surf Coat Technol*, vol. 206, no. 21, pp. 4356–4361, Jun. 2012.
- [47] T. Asar, B. Korkmaz, and S. Özçelik, "Effect of platinum doping on the structural and electrical properties of SnO<sub>2</sub> thin films," *J Exp Nanosci*, vol. 11, no. 16, pp. 1285–1306, Nov. 2016.
- [48] J. Wu et al., "Al-doping induced formation of oxygen-vacancy for enhancing gas-sensing properties of SnO<sub>2</sub> NTs by electrospinning," *Sens Actuators B Chem*, vol. 198, pp. 62–69, Jul. 2014.
- [49] Q. Zeng, Y. Cui, L. Zhu, and Y. Yao, "Increasing oxygen vacancies at room temperature in SnO<sub>2</sub> for enhancing ethanol gas sensing," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 111, Jun. 2020.
- [50] P. Chetri and A. Choudhury, "Investigation of optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles," *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 47, pp. 257–263, 2013.
- [51] A. Bertuna, E. Comini, N. Poli, D. Zappa, and G. Sberveglieri, "Titanium Dioxide Nanostructures Chemical Sensor," *Procedia Eng*, vol. 168, pp. 313–316, 2016.
- [52] A. J. Haider, Z. N. Jameel, and I. H. M. Al-Hussaini, "Review on: Titanium dioxide applications," in *Energy Procedia*, 2019, vol. 157, pp. 17–29.
- [53] J. Bai and B. Zhou, "Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications," *Chem Rev*, vol. 114, no. 19, pp. 10131–10176, 2014.
- [54] Yang Shan, "Paramagnetic Resonance Studies of Defects in Titanium Dioxide Crystals," Ph.D. dissertation, West Virginia University, Morgantown, West Virginia, 2010.
- [55] J. E. S. Haggerty et al., "High-fraction brookite films from amorphous precursors," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, Dec. 2017.
- [56] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications.," *Chem Rev*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–959, Jul. 2007.
- [57] N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B. R. Patton, A. Akbar, and P. K. Dutta, "Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors," *Sens Actuators B Chem*, vol. 79, pp. 17–27, 2001.
- [58] B. Lyson-Sypien et al., "Gas sensing properties of TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> nanomaterials," *Sens Actuators B Chem*, vol. 187, pp. 445–454, Oct. 2013.

- [59] C. Jia, T. Dong, M. Li, P. Wang, and P. Yang, "Preparation of anatase/rutile TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> hollow heterostructures for gas sensor," *J Alloys Compd*, vol. 769, pp. 521–531, Nov. 2018.
- [60] W. Zeng, T. Liu, and Z. Wang, "Enhanced gas sensing properties by SnO<sub>2</sub> nanosphere functionalized TiO<sub>2</sub> nanobelts," *J Mater Chem*, vol. 22, no. 8, pp. 3544–3548, Feb. 2012.
- [61] A. Gurlo, "Interplay between O<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 10. Wiley-VCH Verlag, pp. 2041–2052, Oct. 13, 2006.
- [62] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7. pp. 2891–2959, Jul. 2007.
- [63] A. M. Nasriddinov et al., "Sub-ppm formaldehyde detection by n-n TiO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> nanocomposites," *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 14, Jul. 2019.
- [64] S. Peng et al., "Pt decorated SnO<sub>2</sub> nanoparticles for high response CO gas sensor under the low operating temperature," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 4, pp. 3921–3932, Feb. 2019.
- [65] Diaz Delgado Raul, "Tin Oxide Gas Sensors: An Electrochemical Approach," Tesis de doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Barcelona, Barcelona, 2002.
- [66] N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimano, "Oxide semiconductor gas sensors," *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 7, no. 1, pp. 63–75, 2003.
- [67] D. Xue, P. Wang, Z. Zhang, and Y. Wang, "Enhanced methane sensing property of flower-like SnO<sub>2</sub> doped by Pt nanoparticles: A combined experimental and first-principle study," *Sens Actuators B Chem*, vol. 296, Oct. 2019.
- [68] C. Dong, X. Liu, X. Xiao, G. Chen, Y. Wang, and I. Djerdj, "Combustion synthesis of porous Pt-functionalized SnO<sub>2</sub> sheets for isopropanol gas detection with a significant enhancement in response," *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 47, pp. 20089–20095, Dec. 2014.
- [69] J. Moon, J. A. Park, S. J. Lee, T. Zyung, and I. D. Kim, "Pd-doped TiO<sub>2</sub> nanofiber networks for gas sensor applications," *Sens Actuators B Chem*, vol. 149, no. 1, pp. 301–305, Aug. 2010.
- [70] Y. Li et al., "Pd nanoparticles composited SnO<sub>2</sub> microspheres as sensing materials for gas sensors with enhanced hydrogen response performances," *J Alloys Compd*, vol. 710, pp. 216–224, 2017.

- [71] S. Yanagida, M. Makino, T. Ogaki, and A. Yasumori, "Preparation of Pd–Pt Co-Loaded TiO<sub>2</sub> Thin Films by Sol-Gel Method for Hydrogen Gas Sensing," *J Electrochem Soc*, vol. 159, no. 12, pp. B845–B849, 2012.
- [72] S. H. Kim, K. T. Lee, S. Lee, J. H. Moon, and B. T. Lee, "Effects of Pt/Pd co-doping on the sensitivity of SnO<sub>2</sub> thin film sensors," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, vol. 41, no. 9 A/B, 2002.
- [73] A. Mirzaei et al., "An overview on how Pd on resistive-based nanomaterial gas sensors can enhance response toward hydrogen gas," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 36. Elsevier Ltd, pp. 20552–20571, Jul. 26, 2019.
- [74] X. Xu, J. Wang, and Y. Long, "Zeolite-based Materials for Gas Sensors," *Sensors*, vol. 6, pp. 1751–1764, 2006.
- [75] J. and F. J. Kaduk, "Crystal structure of zeolite Y as a function of ion exchange," *The Rigaku Journal*, vol. 12, no. 02, pp. 14–34, 1995.
- [76] H. Abdi and L. J. Williams, "Principal component analysis," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, vol. 2, no. 4. pp. 433–459, Jul. 2010.
- [77] Cristina Gil Martínez, "Análisis de Componentes Principales (PCA)," [https://rpubs.com/Cristina\\_Gil/PCA](https://rpubs.com/Cristina_Gil/PCA). Consulta: 28 de junio de 2022, jun. 2018.
- [78] Joaquín Amat Rodrigo, "Análisis de Componentes Principales (Principal Component Analysis, PCA) y t-SNE," [https://www.cienciadedatos.net/documentos/35\\_principal\\_component\\_analysis](https://www.cienciadedatos.net/documentos/35_principal_component_analysis). Consulta: 28 de junio de 2022, 2017.
- [79] C. J. Aguilar, Y. H. Ochoa, and J. E. Rodríguez-Páez, "Obtención de óxido de estaño en el sistema SnCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: mecanismo de formación de las partículas," *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 33, no. 1, pp. 100–107, 2013.
- [80] C. S. Maheswari, C. Shanmugapriya, K. Revathy, and A. Lalitha, "SnO<sub>2</sub> nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 2H-indazole [2,1-b-phthalazine-triones," *J Nanostructure Chem*, vol. 7, no. 3, pp. 283–291, Sep. 2017.
- [81] S. M. Patil, A. G. Dhodamani, S. A. Vanalakar, S. P. Deshmukh, and S. D. Delekar, "Multi-applicative tetragonal TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanocomposites for photocatalysis and gas sensing," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 115, no. December 2017, pp. 127–136, 2018.
- [82] Y. Pan and M. Wen, "Noble metals enhanced catalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> for hydrogen evolution reaction," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 49, pp. 22055–22063, Dec. 2018.

- [83] Z. Zhang, J. Huang, B. Dong, Q. Yuan, Y. He, and O. S. Wolfbeis, "Rational tailoring of ZnSnO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunctions with bioinspired surface wettability for high-performance humidity nanosensors," *Nanoscale*, vol. 7, no. 9, pp. 4149–4155, Mar. 2015.
- [84] M. Xu et al., "Synthesis, growth mechanism, and photoluminescence property of hierarchical SnO<sub>2</sub> nanoflower-rod arrays: an experimental and first principles study," *J Mater Sci*, vol. 51, no. 21, pp. 9613–9624, Nov. 2016.
- [85] F. Bravo-Hualpa et al., "SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> Based Composite Gas Sensors to Develop an E-nose for Peruvian Pisco Varieties Differentiation," *J Electrochem Soc*, vol. 169, no. 1, p. 017511, Jan. 2022.
- [86] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, and J. R. Morante, "The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles," *J Appl Phys*, vol. 90, no. 3, pp. 1550–1557, Aug. 2001.
- [87] V. Kumar, K. Singh, J. Sharma, A. Kumar, A. Vij, and A. Thakur, "Zn-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures: structural, morphological and spectroscopic properties," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 24, pp. 18849–18856, Dec. 2017.
- [88] T. Hirata, K. Ishioka, M. Kitajima, and H. Doi, "Concentration dependence of optical phonons in the TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system," *The American Physical Society*, vol. 53, no. 13, 1996.
- [89] V. R. de Mendonça, O. F. Lopes, R. P. Fregonesi, T. R. Giraldo, and C. Ribeiro, "TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance," *Appl Surf Sci*, vol. 298, pp. 182–191, Apr. 2014.
- [90] R. Verma, B. Mantri, Ramphal, and A. K. Srivastava, "Shape control synthesis, characterizations, mechanisms and optical properties of large scaled metal oxide nanostructures of ZnO and TiO<sub>2</sub>," *Adv Mater Lett*, vol. 6, no. 4, pp. 324–333, 2015.
- [91] L. Z. Liu, T. H. Li, X. L. Wu, J. C. Shen, and P. K. Chu, "Identification of oxygen vacancy types from Raman spectra of SnO<sub>2</sub> nanocrystals," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, no. 10, pp. 1423–1426, Oct. 2012.
- [92] A. Ahmed, M. N. Siddique, T. Ali, and P. Tripathi, "Defect assisted improved room temperature ferromagnetism in Ce doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles," *Appl Surf Sci*, vol. 483, pp. 463–471, Jul. 2019.

- [93] XRF Research Inc., "XRF Spectra," <http://www.xrfresearch.com/xrf-spectra/>  
Consulta: 28 de mayo de 2022.
- [94] T. Qi, J. Sun, X. Yang, F. Yan, and J. Zuo, "Effects of Chemical State of the Pd Species on H<sub>2</sub> Sensing Characteristics of PdOx/SnO<sub>2</sub> Based Chemiresistive Sensors," *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 14, Jul. 2019.



## 9 ANEXOS

### 9.1 Anexo 1

#### Análisis composicional por dispersión de Energía de Rayos X

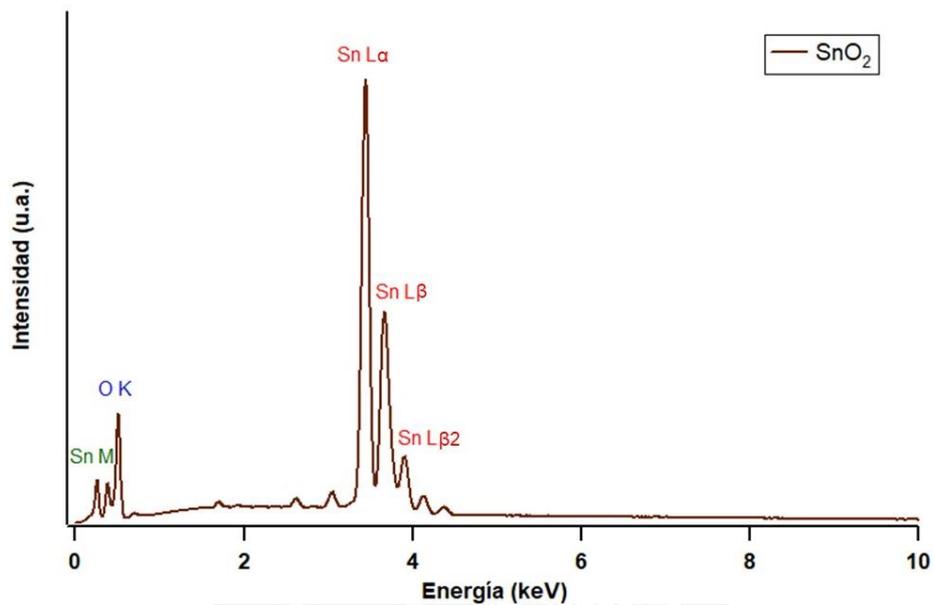


Figura 61. Espectro análisis composicional del SnO<sub>2</sub>

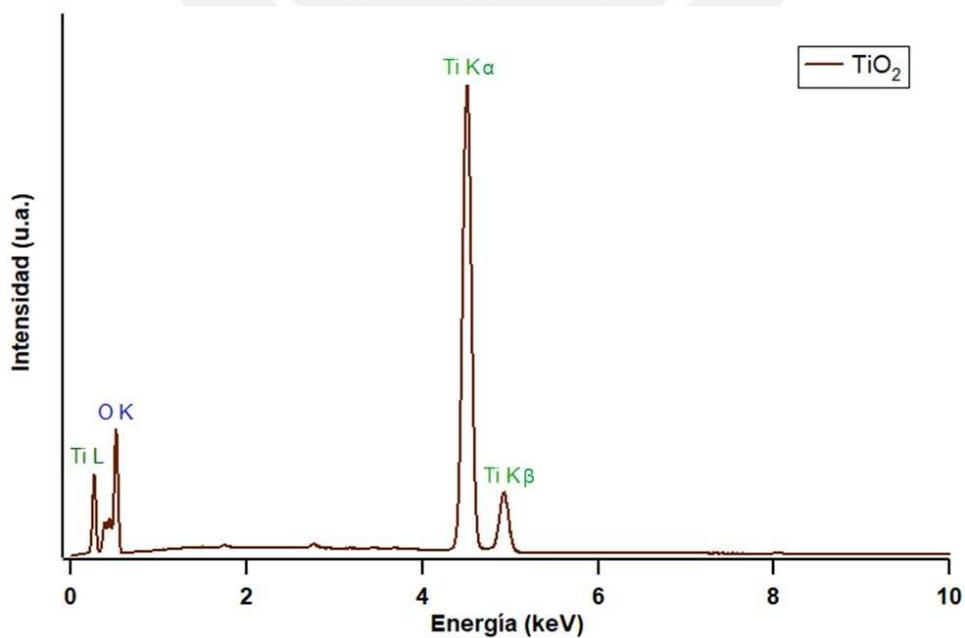
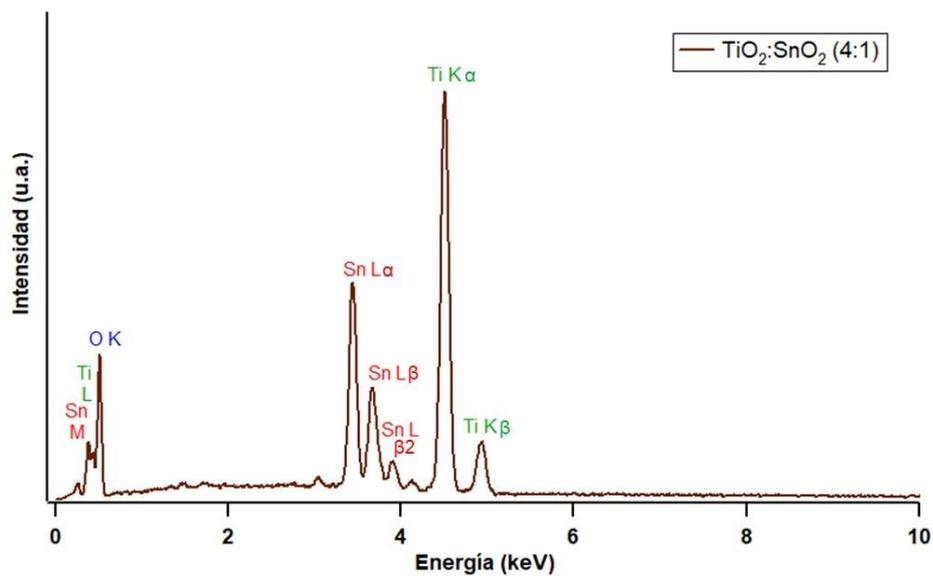
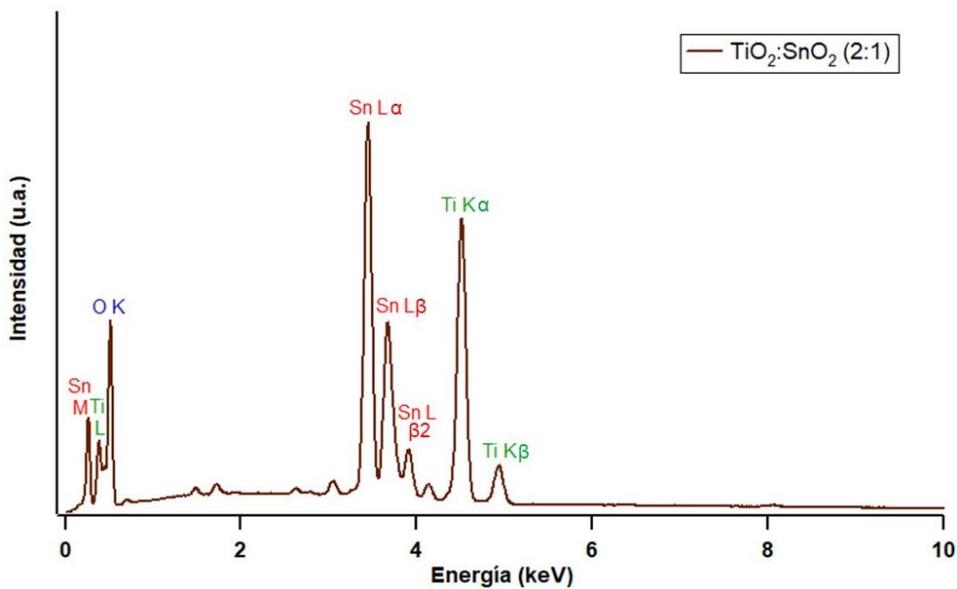


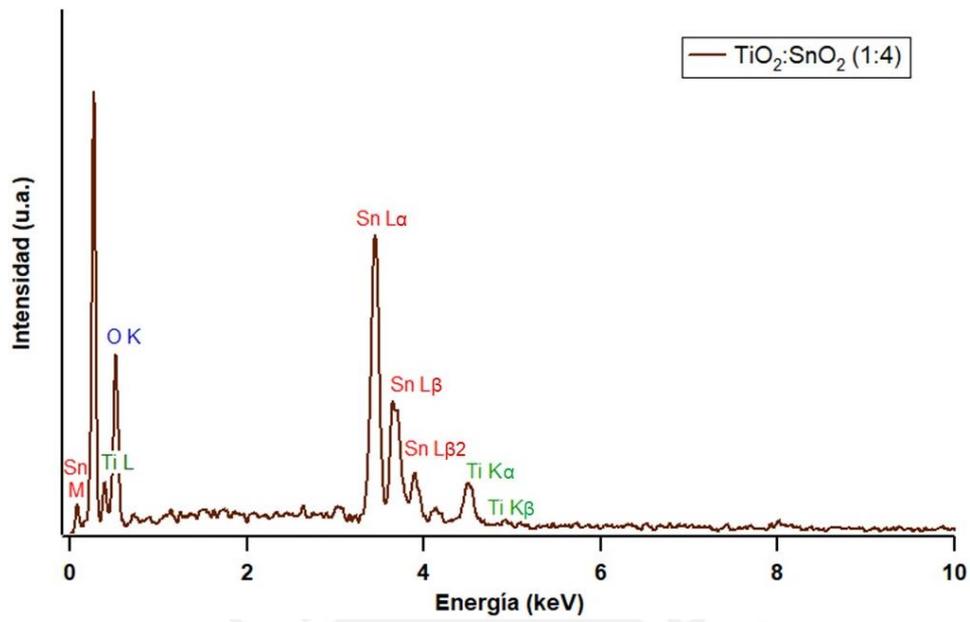
Figura 62. Espectro análisis composicional del TiO<sub>2</sub>



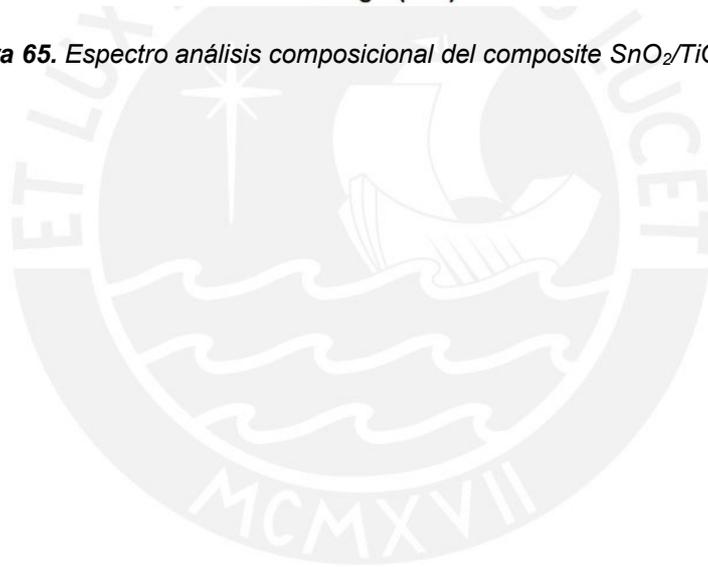
**Figura 63.** Espectro análisis composicional del composite  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (1:4)



**Figura 64.** Espectro análisis composicional del composite  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (1:2)

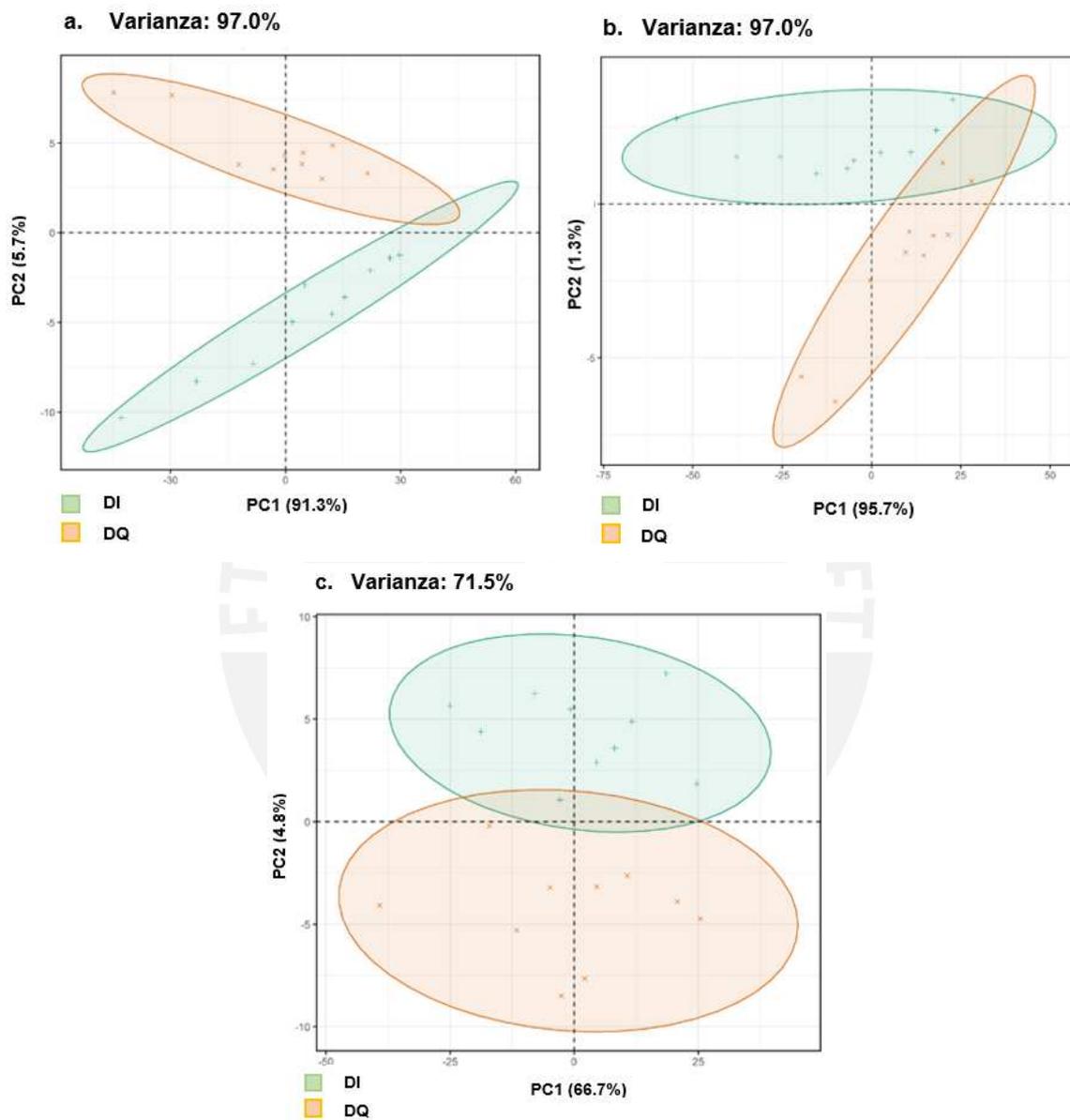


**Figura 65.** Espectro análisis composicional del composite  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (4:1)

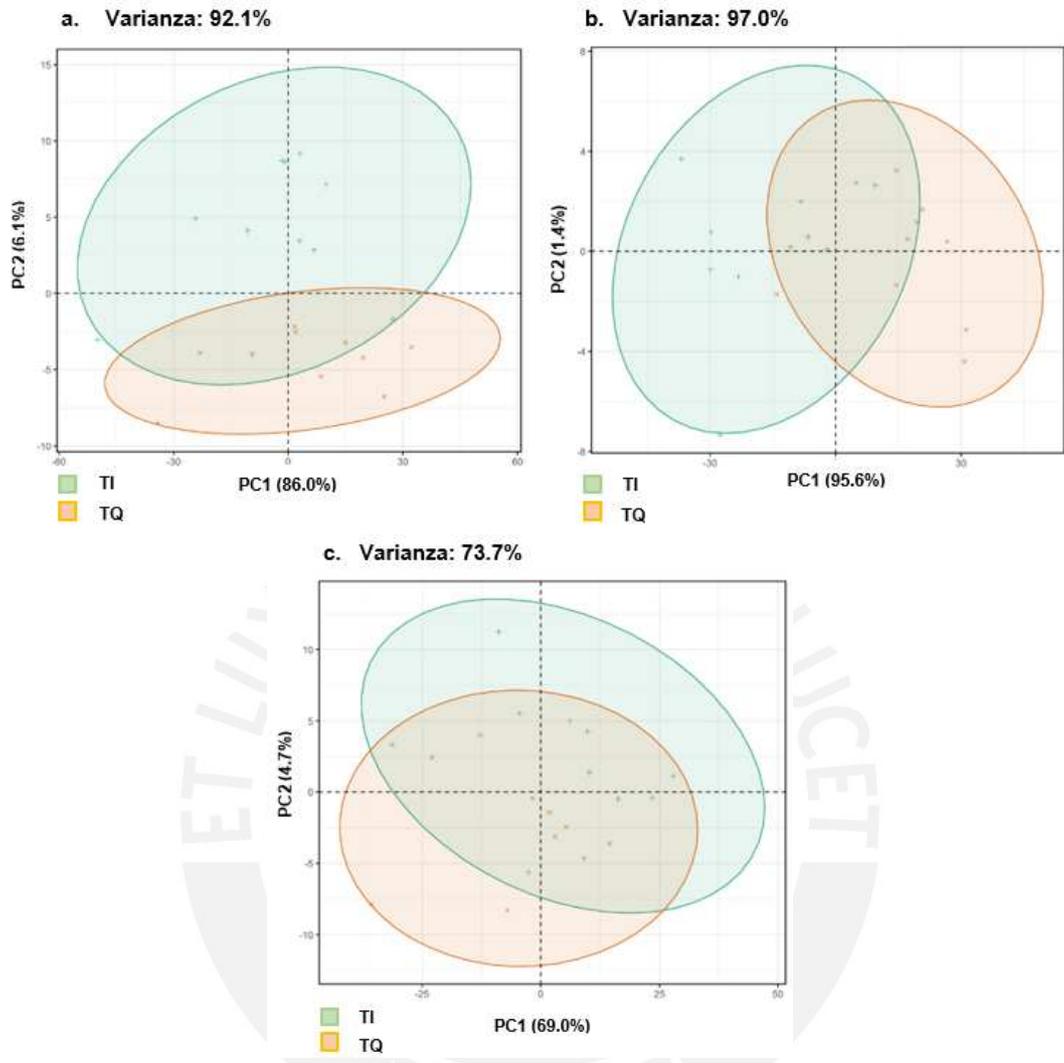


## 9.2 Anexo 2

### Análisis de Componentes Principales (PCA) de las variedades DI, DQ, TI y TQ



**Figura 66.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos DI y DQ, obtenidas con los sensores: **a.**  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 1:4$ ; **b.**  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 1:2$  y **c.**  $(\text{SnO}_2/\text{TiO}_2) 4:1$



**Figura 67.** PCA de los resultados del análisis de las variedades de los Piscos TI y TQ, obtenidas con los sensores: **a.** (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:4; **b.** (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 1:2 y **c.** (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) 4:1