



Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



**DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN SENSOR DE
GASES BASADO EN NANOESTRUCTURAS
HÍBRIDAS PARA SU APLICACIÓN EN LA
INDUSTRIA ALIMENTARIA**

Estudiante: Espinoza Gutiérrez José Alfredo

Director: Borbón Núñez Hugo Alejandro

Codirector: Amaya Parra Guillermo

Carrera: Ingeniería en Nanotecnología

Lugar y Fecha: Ensenada B.C, lunes, 25 de octubre de 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

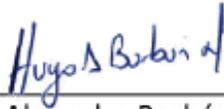
“DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN SENSOR DE GASES BASADO EN NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS PARA SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA”

TESIS

Para obtener el grado de **INGENIERO NANOTECNOLOGÍA** que presenta:

José Alfredo Espinoza Gutiérrez

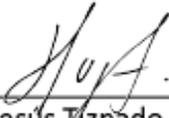
Aprobada por el siguiente comité:



Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez
Director



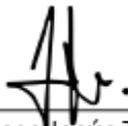
M.I. Guillermo Amaya Parra
Codirector



Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Sinodal



Dr. Cesar Alberto López Mercado
Sinodal



Dr. Ulises Jesús Tamayo Pérez
Sinodal

Agradecimientos

A mi familia.

A mis amigos y compañeros de la universidad.

A mis directores, el Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez y el M.I. Guillermo Amaya Parra, por su mentoría e invaluable apoyo.

A los miembros del comité de evaluación, el Dr. Jesús Ulises Tamayo Pérez, el Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez y el Dr. Cesar Alberto López Mercado.

A M.I. Jorge Luis Vázquez Arce y Dr. David Domínguez Vargas por el apoyo técnico en la caracterización de los materiales e interpretación de resultados.

A la Universidad Autónoma de Baja California y todos los profesores que participaron en mi formación académica.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología por permitirme ingresar a sus laboratorios y llevar acabo el presente trabajo.

Por su apoyo económico parcial a través de los proyectos DGAPA-UNAM PAPIIT IN110018, IN113219, IN1032020 y IG200320; A CONACYT por el apoyo parcial mediante los proyectos FORDECYT-CONACYT 272894; Ciencia básica CONACYT A1-S-26789, A1-S-17539, A1-S-21084 y A1-S-21323.

Índice

Agradecimientos	III
Lista de figuras.....	VI
Lista de tablas.....	VII
Resumen.....	VIII
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.1.1 Desperdicio de alimentos	1
1.1.2 Frutas y verduras	2
1.1.3 Almacenamiento y distribución.....	2
1.2 Antecedentes	3
1.2.1 Factores que afectan la maduración de frutas y verduras.....	3
1.2.2 Sensores de etileno actuales	5
1.2.3 Sensores a base de nanomateriales.....	6
1.2.4 Sensores a base de nanoestructuras híbridas	8
1.2.5 Características y diseño de un sensor de gas	9
1.3 Justificación.....	12
1.3.1 Desarrollo sostenible	12
1.3.2 Tecnológico.....	12
1.3.3 Aplicabilidad	13
1.4 Hipótesis.....	13
1.5 Objetivos	13
METODOLOGÍA	14
2.1 Fabricación del electrodo	14
2.2 Síntesis de la nanoestructura híbrida.....	14
2.2.1 Síntesis de MWCNT	14
2.2.2 Funcionalización de los MWCNT.....	15
2.2.3 Recubrimiento con ZnO	15
2.3 Montaje y fabricación del sensor	16
2.3.1 Montaje del sensor	16
2.3.2 Diseño y fabricación del prototipo	16
2.4 Caracterización.....	17

RESULTADOS.....	18
3.1 Síntesis de MWCNT	18
3.2 Recubrimiento de MWCNT con ZnO por ALD	18
3.3 Microscopia Electrónica de Barrido.....	19
3.4 Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva	20
3.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	20
3.6 Montaje del sensor	22
3.7 Medición corriente/voltaje de contacto	23
3.8 Cronoamperometría.....	25
3.9 Pruebas del prototipo.....	27
CONCLUSIONES	29
Recomendaciones futuras.....	30
REFERENCIAS.....	31

Lista de figuras

Figura 1. Perdidas y desperdicio de alimentos per cápita a nivel mundial (kg/año).....	2
Figura 2. Jerarquía de estrategias para disminuir la PDA.	3
Figura 3. Diagrama de las etapas para la fabricación del sensor híbrido nanoestructurado.....	14
Figura 4. Esquema del sistema empleado en la síntesis de MWCNT.....	15
Figura 5. Diagrama eléctrico del circuito implementado en el sensor.	16
Figura 6. Fotografía de MWCNT prístinos recolectados.	18
Figura 7. Imágenes SEM de: a) MWCNT-P, b) MWCNT-D, c) MWCNT-F, d) MWCNT@ZnO. 19	
Figura 8. Espectro EDS de los MWCNT@ZnO.	20
Figura 9. Espectro FTIR de: a) MWCNT-P, b) MWCNT-F y c) MWCN@ZnO.....	21
Figura 10. Fotografía de: a) mezcla de MWCNT@ZnO en etanol, y b) MWCNT@ZnO soportados en un electrodo de cobre.....	22
Figura 11. Mediciones I/V del contacto entre MWCNT@ZnO y electrodo de cobre.	24
Figura 12. Cronoamperometría (3 V) exponiendo el sensor a materia orgánica en proceso de descomposición.....	25
Figura 13. Esquema del posible mecanismo de detección de MWCNT@ZnO para etileno.	27
Figura 14. Esquema de la presentación final del prototipo.	27
Figura 15. Muestra del funcionamiento del prototipo detector, a) en presencia de gas, b) sin presencia de gas.....	28

Lista de tablas

Tabla 1. Comparación de tecnologías para la detección de etileno.....	6
Tabla 2. Comparación de sensores de gas a base de nanomateriales y compuestos híbridos.	8
Tabla 3. Arquitecturas de sensores de CNT.....	10
Tabla 4. Picos de absorción IR y grupos funcionales asociados en los MWCNT-P, MWCNT-F y MWCNT@ZnO.	21

Resumen

La pérdida y desperdicio de alimentos (PDA) es tanto un problema moral, logístico y tecnológico. La PDA se produce en distintas magnitudes dependiendo la ubicación geográfica, el grupo de alimentos y la etapa de la cadena de suministros. Se ha identificado que las frutas y verduras (importantes alimentos en una dieta balanceada) tienden a sufrir considerablemente durante las etapas de almacenamiento y distribución en su cadena de suministro. Uno de los principales factores involucrados en el desarrollo de las frutas y verduras es el etileno. Este gas actúa a concentraciones desde ppb, y es considerado tanto benéfico cuando se produce la maduración natural o artificial, como dañino cuando se requiere prolongar la vida de anaquel de los productos. Existen diversas estrategias para controlar la actividad del etileno, en las cuales también se requiere monitorear su concentración. Los sensores basados en nanomateriales, como óxidos metálicos (SnO_2 , ZnO) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), han aportado avances en los sensores de etileno para su implementación en campo, sin embargo, se siguen requiriendo esfuerzos para la disminución de su temperatura de operación y mejorar su selectividad. Investigaciones han mostrado que los sensores basados en nanoestructuras híbridas presentan un rendimiento superior en comparación al reportado cuando se fabrican sensores basados en sus componentes por individual.

En el presente trabajo se presenta el desarrollo de un sensor nanoestructurado tipo quimioresistivo, basado en nanotubos de carbono de pared múltiple recubiertos con ZnO (MWCNT@ ZnO), con potencial aplicación para la detección de etileno. La fabricación de dicho sensor se basa en tres procedimientos claves: i) fabricación del electrodo, ii) síntesis de los MWCNT, funcionalización de su superficie y recubrimiento con ZnO , y iii) acoplamiento de la nanoestructura híbrida al electrodo. Las nanoestructuras obtenidas durante las diferentes etapas fueron caracterizadas química y morfológicamente por FTIR y SEM. Los resultados mostraron que la presencia de los grupos funcionales COOH y C=O en la superficie de los MWCNTs, generados por la activación de la superficie con plasma O_2 , favorecieron el crecimiento de ZnO mediante la técnica de depósito por capa atómica, sin modificar su estructura unidimensional. Aunque no se observaron agregados o partículas externas a los MWCNT@ ZnO , todavía es necesario corroborar recubrimiento de ZnO sobre los MWCNT mediante técnicas de microscopía electrónica de mayor resolución. El método de montaje de los MWCNT sobre un sustrato no resultó ser óptimo, afectando la reproducibilidad de los dispositivos. No obstante, el electrodo de cobre fue útil para medir el cambio de las propiedades eléctricas de los MWCNT@ ZnO , en presencia de gases objetivo, el cual reveló un contacto óhmico. Derivado del tipo de contacto del material híbrido con el electrodo y del aumento de resistencia del sensor ante gases reductores, los MWCNT@ ZnO presentaron un comportamiento de censado tipo-p. El sensor a base de MWCNT@ ZnO presentó una respuesta eléctrica inmediata ante la exposición a gases generados por restos de fruta. Con estos resultados se logró construir un prototipo de un detector de fruta en proceso descomposición. Deben realizarse experimentos detallados, como la selectividad, rango de cesado, vida útil, para determinar el rendimiento real del sensor.

INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

1.1.1 Desperdicio de alimentos

Aproximadamente, un tercio de todos los alimentos producidos para el consumo humano en el mundo, o 1500 millones de toneladas al año, se pierden o desperdician en algún punto de su cadena de suministro (CS), lo que conlleva a una presión innecesaria sobre el medio ambiente. En esencia, significa que se ha desperdiciado agua, tierras e insumos y, encima, se ha generado contaminación (producto de la emisión gases de efecto invernadero) sin ningún motivo. Además, es inconcebible que se permita estas cantidades de pérdida y desperdicio de alimentos (PDA) cuando actualmente existen 690 millones de personas que pasan hambre (cantidad que proyecta aumentar a causa de la pandemia COVID-19), y que evitando solo el 25 % de esta PDA, sería cantidad suficiente para cubrir dicha necesidad alimenticia [1]–[3].

Específicamente en México, se estima un promedio nacional de PDA de 37.2 %, es decir, 20.4 millones de toneladas de alimento al año (lo equivalente a desperdiciar 38 toneladas cada minuto). Esta cantidad es muy superior a la necesaria para combatir el hambre de 27 millones de mexicanos. La huella ambiental de esta PDA también es enorme, los 20.4 millones de toneladas de alimentos desperdiciadas generan 36 millones de toneladas de dióxido de carbono (CO₂), lo que corresponde a las emisiones anuales de casi 16 millones de vehículos. La huella hídrica supone 40,000 millones de metros cúbicos, similar al consumo de agua de todos los habitantes del país durante 2.4 años. Y por último, si se representa la PDA del país en pérdidas económicas, se estiman 491,000 millones de pesos, aproximadamente el 2.5% del Producto Interno Bruto del año 2017 [4], [5].

La atención internacional sobre esta problemática se ve firmemente reflejada en la meta 12.3 de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Organización de las Naciones Unidas (ONU). En concreto, esta meta requiere reducir a la mitad el desperdicio de alimentos per cápita mundial y, en consonancia con el carácter integral de la Agenda 2030, las iniciativas encaminadas a lograr dicha meta, también contribuyen a alcanzar otras metas de los ODS, sobre todo la del hambre cero, la sostenibilidad ambiental, y la mejora del rendimiento económico [6].

Según expertos, los primeros esfuerzos que se deben realizar para atacar la PDA son: identificar en qué ubicaciones y etapas de la CS se pierden o desperdician alimentos, por qué pasa esto y en qué medida. Cuestionarse lo anterior ayudará a tener un panorama claro y generar un plan de acción consistente [1], [7].

En este sentido, las razones de la PDA suelen ser diferentes dependiendo del país, pero en general, en los países en desarrollo se atribuyen las pérdidas mayormente en las primeras etapas de la CS (producción, cosecha y poscosecha), y en los países desarrollados, los alimentos se desperdician en gran medida en los comercios minoristas y a nivel consumidor, no obstante, también hay pérdidas al principio de la CS (figura 1) [8].

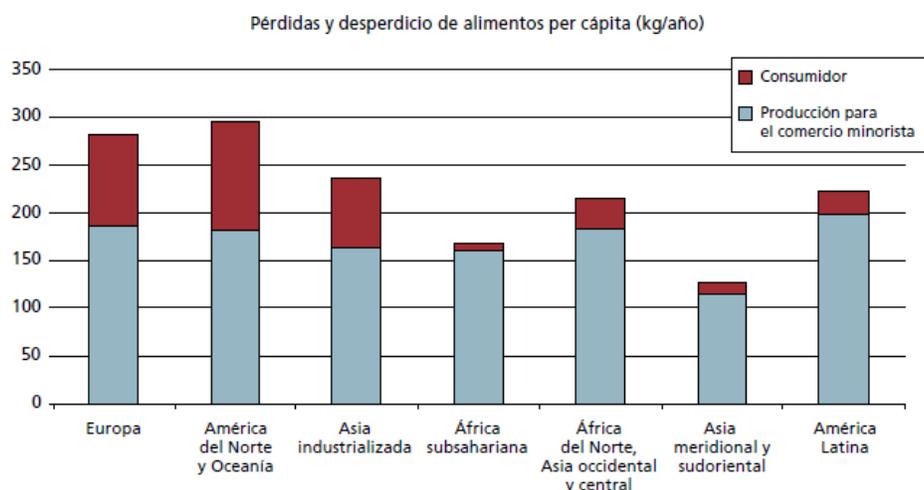


Figura 1. Pérdidas y desperdicio de alimentos per cápita a nivel mundial (kg/año).

Fuente: FAO, 2012 [8].

Por ejemplo, en un reporte publicado por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés), se reconoce a la región de América Latina y el Caribe como responsable de una quinta parte de la cantidad global de alimentos que se pierden desde la poscosecha, hasta su distribución; una cantidad importante considerando que la región alberga solo el 9% de la población mundial [1], [9].

1.1.2 Frutas y verduras

Si bien la PDA puede darse en todas las etapas de la CS en diferentes grados, algunos grupos de productos son los que presentan PDA más elevadas. Según datos extraídos de un consenso de numerosos informes gubernamentales y no gubernamentales recopilados por la FAO (2016 a la fecha), se identifican a las frutas, verduras y hortalizas como el grupo de alimentos que más PDA y pérdidas económicas tiene en el mundo, con un 46%, equivalente a alrededor 600 millones de toneladas y 435 mil millones de dólares anuales [1], [3], [10].

Específicamente en México, la Secretaria de Desarrollo Social (SEDESOL) reporta que se llega a perder más del 50% de productos hortofrutícolas producidos en el país (p. ej. plátano, mango, manzana, aguacate, jitomate, nopal, calabacita, chile) [11].

1.1.3 Almacenamiento y distribución

Esta categoría de alimentos, debido a su carácter frágil y altamente perecedero, tienden a sufrir daños considerables durante su almacenamiento y distribución.

El almacenamiento permite a los proveedores y consumidores optimizar los plazos de las decisiones sobre comercialización y consumo y puede abarcar un período que va desde unas pocas horas hasta varios meses. Del mismo modo, el transporte es crucial para trasladar el alimento o sus derivados a lo largo de toda la CS. No obstante, en aquellos casos en que se presentan demoras en la entrega a compradores, tiempos de transporte prolongados, o condiciones de almacenamiento y manipulación

inadecuados, pueden producirse grandes pérdidas durante estas etapas; en Latinoamérica se reporta casi un 40% de PDA durante el almacenamiento y distribución [1], [9], [12].

Dentro de las estrategias para aumentar la utilización de los alimentos y disminuir la PDA (figura 2), se encabeza la -prevención- de estas pérdidas. Por ejemplo, en la situación recién plasmada, la PDA de frutas y verduras durante el almacenamiento y distribución, se puede tomar acción en los factores involucrados para mantener los productos frescos. Uno de los factores más importantes es el desarrollo tecnológico [13].

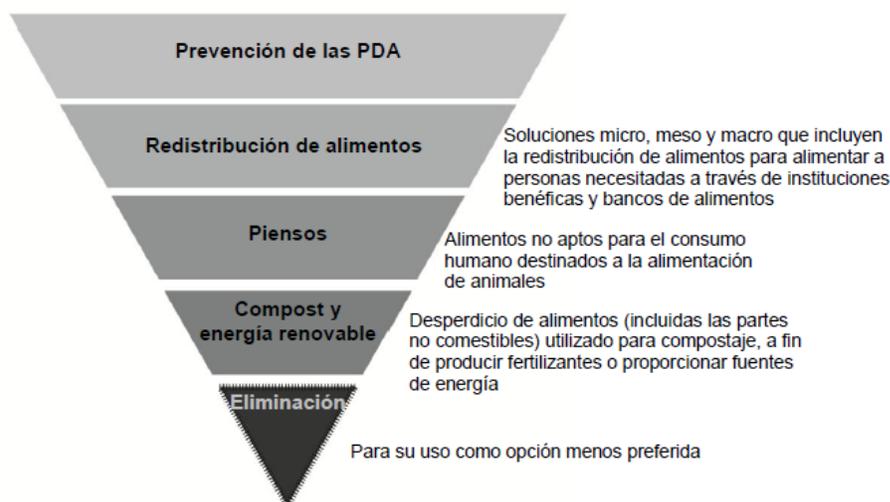


Figura 2. Jerarquía de estrategias para disminuir la PDA.

Fuente: HLPE, 2014 [13].

1.2 Antecedentes

1.2.1 Factores que afectan la maduración de frutas y verduras

Las condiciones del ambiente en el que se encuentran los productos hortofrutícolas afectan ampliamente la maduración de estos. El espacio, la higiene, así como parámetros de temperatura, iluminación, humedad, y una variedad de gases (O_2 , CO_2 , etileno, entre otros), están involucrados en la regulación de la maduración. De estos factores, se considera al etileno (C_2H_4 o eteno, nombre IUPAC) como el principal responsable de la maduración, donde los demás factores contribuyen a su presencia o potencian sus efectos. Este gas ha sido identificado como una fitohormona que afecta a muchos procesos del crecimiento y desarrollo de las plantas, como es la estimulación y regulación de la maduración de las frutas y verduras. El etileno actúa desencadenando ciertas reacciones en los órganos de las plantas, que en las frutas y verduras, se derivan en cambios de color, olor, sabor y textura, pero también, en la degradación de tejidos [14]–[17].

La presencia de etileno y los cambios fisiológicos mencionados se consideran positivos cuando se asocian a la maduración y desverdizado, natural o artificial, de las frutas y verduras. En cambio, cuando se requiere prolongar la vida de almacenamiento, y aunque las temperaturas reducidas son muy eficaces para el retraso de la maduración y envejecimiento, si no se toma en cuenta el control de la concentración de etileno, a menudo se presenta una maduración acelerada y un deterioro prematuro

de los productos hortofrutícolas, aumentando el riesgo de la pérdida completa de lotes antes de ser colocados en el mercado [12], [18], [19].

Debido a que este gas se difunde rápidamente, las fuentes indeseadas de etileno pueden ser variadas, por ejemplo, las mismas frutas y verduras (en maduración o en mal estado), emisiones por quema de combustible, plásticos, incluso pueden permanecer niveles residuales considerables de etileno en los compartimentos donde se había almacenado producto previamente [20], [21].

En términos de los efectos que tiene el etileno, existen dos clases para los productos hortofrutícolas [18], [21]:

- **Climatéricos** (por ejemplo, manzana, tomate, plátano, aguacate): La presencia de etileno dispara irreversiblemente la producción autocatalítica del mismo, (varía según la fruta, el estado de madurez y factores ambientales, usualmente oscila entre 1 y 100 $\mu\text{L kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ de C_2H_4) la tasa de respiración (actividad metabólica) y la degradación de clorofila.
- **No climatéricos** (por ejemplo, verduras de hoja, fresa, uva, limón o naranja): La presencia de etileno acelera la senescencia (la tasa de respiración aumenta transitoria y proporcionalmente a la concentración de etileno) y la degradación de la clorofila, pero no induce cambios en la producción de etileno (a 20 °C es menor a 1 $\mu\text{L kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ de C_2H_4).

Aunque normalmente se ha reportado que el etileno es fisiológicamente activo a concentraciones de partes por millón (1-10 ppm, $\mu\text{L/L}$), o partes por billón (100 ppb, nL/L), en estudios recientes, Wills, R., et al., afirman que cualquier nivel de etileno tiene un efecto deletéreo en el producto, y que la disminución de la vida pos-cosecha está relacionada linealmente con el aumento logarítmico de la concentración de etileno [20]. Dicho estudio estima que el impacto nocivo del etileno en frutas, verduras y plantas ornamentales puede causar pérdidas significativas de producto de hasta 80%, donde los niveles de etileno asociados con una pérdida menor al 10% es de 0.015 ppm, y con una pérdida de mayor a 30% en 0.1 ppm [22]. Algunos ejemplos de los daños causados por el etileno son: descomposición (productos frescos), manchas rojizas (verduras de hoja y berenjenas), coloración amarillenta (pepinos, brócoli y coles de Bruselas), olor (ajo y cebolla), marchitamiento (verduras), escaldadura y pérdida del crujido (manzanas) y rotura de la cáscara (cítricos) [20], [21].

Por lo tanto, teniendo como objetivo la optimización comercial y la calidad de consumo de muchas frutas y hortalizas, durante las etapas de almacenamiento y transporte, a menos que se agregue intencionalmente etileno al entorno en un procedimiento de maduración o desverdizado controlado, el gas se considera un contaminante y la exposición debe minimizarse.

Para reducir los efectos de la exposición de productos frescos al etileno, se requieren estrategias según su clasificación. Para los climatéricos, es indispensable eliminar las fuentes externas de etileno mientras se encuentra en el nivel de madurez fisiológica, ya que una vez alcanzado el climaterio, ninguna acción posterior detendrá la maduración. Estas frutas deben madurar antes del consumo, por lo que cualquier intervención tecnológica debe ser reversible o temporal. Los no climatéricos son recolectados en la fase de madurez comercial y generalmente son sensibles a niveles más bajos de etileno (20 ppb), de modo que, cualquier acción poscosecha que reduzca la acumulación de etileno, hasta el momento de la comercialización, resultará en un aumento en la vida de anaquel. Algunos de los tratamientos actuales y en desarrollo para evadir al etileno son: modificaciones genéticas para la

inhibición de la biosíntesis de etileno, competencia por receptor para reducir la actividad del etileno (por ejemplo, aplicando 1-metilciclopropeno), remoción por oxidación de etileno (depuradores), control de atmósfera y ventilación [21].

1.2.2 Sensores de etileno actuales

Teniendo en cuenta el análisis anterior, se vuelve de suma importancia detectar y monitorear el contenido de etileno en el microambiente de los productos frescos, en el periodo de almacenamiento y distribución, con el fin de aplicar tratamientos en el momento necesario, que permiten gestionar la salida al mercado de productos hortofrutícolas y disminuyen la PDA [23].

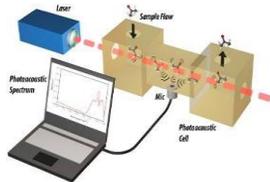
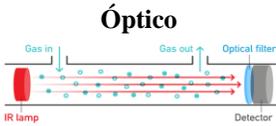
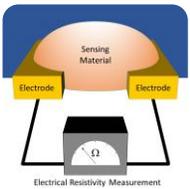
Como resultado de su pequeño tamaño y la falta de funcionalidad química polar, el etileno generalmente es difícil de detectar. Por este motivo, se han empleado diferentes tecnologías de sensores de gas, donde cada una tiene sus respectivas ventajas y desventajas dependiendo su entorno de aplicación. La comparación de la tabla 1 describe cuatro tipos de sensores para detectar etileno: sensores fotoacústicos, ópticos, cromatografía de gases y electroquímicos. Tradicionalmente, las concentraciones de etileno se controlan mediante cromatografía de gases o espectroscopia fotoacústica, que son las tecnologías con mayor sensibilidad en la actualidad, sin embargo, requieren instrumentación costosa y solo se encuentran a nivel laboratorio. Puesto que el requerimiento es detectar etileno en grandes espacios y en diferentes condiciones, los sensores electroquímicos se convierten en la tecnología principal para su aplicación en campo, ya que con ellos se pueden desarrollar dispositivos portátiles con alta rentabilidad, de fácil producción, con una buena estabilidad y precisión [24], [25].

Gracias a la evolución de las tecnologías de recopilación de datos (códigos de barras tradicionales hacia IoT), la inteligencia artificial y la facilidad de producción de los sensores electroquímicos, ha sido posible generar multisensores y narices electrónicas [26]–[29]. Estos desarrollos son muy útiles a la hora de aplicar etileno exógeno, ya que los módulos sensores pueden ser distribuidos para abarcar un mayor espacio del contenedor, con el objetivo de verificar que haya una concentración homogénea en el espacio, y asegurar una maduración o desverdizado controlado y coordinado.

Sin embargo, la medición *in situ* mediante los multisensores para una gran variedad de productos hortofrutícolas se ha visto obstaculizada por el límite de detección de partes por millón asociados a los sensores electroquímicos basados en semiconductores (donde los óxidos metálicos son los materiales más utilizados para detectar gases) sumado a que, la alta humedad dentro de depósitos o contenedores de atmósfera controlada complica que la detección sea suficientemente sensible y fiable [27], [30].

Por consiguiente, el desarrollo de nuevos materiales que ofrezcan mejores propiedades de censado al etileno, se ha vuelto un área de oportunidad.

Tabla 1. Comparación de tecnologías para la detección de etileno.

Tecnología	Tipo de respuesta	Ventajas	Desventajas
<p>Fotoacústico</p> 	Óptica y acústica	<ul style="list-style-type: none"> • La mejor sensibilidad • El mejor límite de detección 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso limitado a laboratorio
<p>Óptico</p> 	Óptica	<ul style="list-style-type: none"> • Sensibilidad alta • Detección en tiempo real • Tiempos de respuesta cortos (segundos) • Durabilidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Costosos • Detección gases individuales (no selectivo) • Equipos especializados
<p>Cromatografía de gases</p> 	Mecanismo de separación de gas + Respuesta eléctrica	<ul style="list-style-type: none"> • Sensibilidad alta • Selectividad • Alta selectividad (identificación de mezclas y compuestos) 	<ul style="list-style-type: none"> • Costosos • Pequeño intervalo de concentraciones • Tiempos de respuesta largos (hora/muestra)
<p>Electroquímico</p> 	Adsorción de gas + Respuesta eléctrica	<ul style="list-style-type: none"> • Sensibilidad media • Selectividad media (depende del material) • Bajo consumo energético y económico (rentabilidad) • Fácil de producir • Fácil de operar • Portable y ligeros 	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempos de respuesta medios (minutos) • Gases de interferencia • Requieren O₂ para operar adecuadamente • Requieren temperatura (energía)

Fuente: elaboración propia a partir de revisión bibliográfica.

1.2.3 Sensores a base de nanomateriales

Los nanomateriales han recibido bastante atención al respecto, ya que se ha demostrado que se pueden obtener propiedades físicas, químicas y biológicas superiores, en comparación con sus contrapartes a macroescala. Está bien documentado que la morfología y microestructura de los materiales afectan la adsorción de moléculas en la superficie del material. En este sentido, el rendimiento de un sensor de gas electroquímico basado en semiconductores, incluida la sensibilidad y los tiempos de respuesta y recuperación, que están relacionados con el comportamiento de adsorción, puede ser mejorados por

la porosidad, forma y tamaño que es posible obtener cuando los materiales que componen a dicho sensor se encuentran a escalas nanométricas [31].

Las nanoestructuras de óxidos metálicos, como TiO_2 , SnO_2 , CuO y ZnO , se han explorado ampliamente debido a su buena sensibilidad, respuesta y recuperación rápida a diferentes gases (industriales, tóxicos, contaminantes, biológicos), fácil fabricación y tamaño reducido. Particularmente, sensores basados en nanoestructuras de SnO_2 y ZnO se han aplicado con éxito para la detección de etileno. Sin embargo, estas nanoestructuras necesitan un aporte de energía considerable para su funcionamiento ideal [32]–[34]. Por ejemplo, nanoláminas porosas de ZnO se han empleado para determinar la madurez de plátanos, a partir del monitoreo de la cantidad de etileno que producen [35]. Este material presentó un rendimiento superior al ZnO comercial, gracias a ser ultradelgado, mesoporoso y monocristalino. Aunque los tiempos de respuesta y recuperación reportados fueron los más cortos conocidos para sensores de etileno actuales, estos resultados fueron altamente dependientes de la temperatura de operación ($500\text{ }^\circ\text{C}$).

Mantener altas temperaturas de operación se vuelve un problema a la hora de desarrollar un dispositivo de larga durabilidad, ya que pueden ser responsables de la degradación del mismo y aumentan el consumo energético. Por lo tanto, las investigaciones de los últimos años se han dedicado a la búsqueda y desarrollo de materiales que operen a temperatura ambiente [36].

En este aspecto, se ha encontrado que los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) son candidatos ideales, y su elección radica en sus sobresalientes propiedades de transducción a temperatura ambiente [37]. Este material se describe como una forma alotrópica del carbono con estructura de red hexagonal (grafeno, átomos de carbono con hibridación sp^2) tubular, cuyo diámetro se encuentra en el orden de los nanómetros (decenas de nanómetros) y su longitud puede variar en las decenas de micrómetros. Tales características intrínsecas implican que los CNT presenten una excelente conducción a temperatura ambiente (transporte balístico) y una gran relación superficie-volumen. Los CNT se pueden componer por una sola capa o por múltiples capas concéntricas, correspondiente a los nanotubos de pared simple (SWCNT, por sus siglas en inglés) y nanotubos de pared múltiple (MWCNT, por sus siglas en inglés). Cabe destacar que, en el ámbito de los sensores, los MWCNT se prefieren sobre los SWCNT por ser menos costosos de obtener, tener mejor control de síntesis, pureza y escalabilidad [38], [39].

Por las cualidades mencionadas, los sensores de gas a base de MWCNT, con un consumo mínimo de energía, son capaces detectar la adsorción y desorción de moléculas objetivo, manifestando cambios considerables en sus propiedades eléctricas [40]–[42]. No obstante, a pesar de su potencial para lograr una alta sensibilidad, cuando los CNT son recolectados después de su crecimiento (prístinos), estos tienen pocos defectos en la red grafítica, y por lo general solo interaccionan con gases fuertemente oxidantes o reductores (NO_2 , NH_3 , HCl), de otro modo, presentan poca respuesta, tiempos largos de recuperación y no son capaces de diferenciar de manera eficiente entre diferentes moléculas de gas, por lo que se consideran poco selectivos [43]–[45]. Esta situación fue reportada por Shaalan, N. M, et al., en el que se utilizaron MWCNT para fabricar un sensor de etileno; donde el gas fue obtenido de plátanos durante el proceso de maduración [46]. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y el sensor mostró un aumento en la respuesta en función los días de maduración de la fruta. Sin embargo, en comparación con el sensor nanoestructurado de ZnO reportado por Wang, L., et al. [35], el sensor a base de MWCNT presentó peor rendimiento en cuanto a sensibilidad y tiempos de

respuesta y recuperación. La débil interacción de los MWCNT con el gas se pudo deber y limitar por la cantidad sitios activos (defectos en la red gráfica) que se formaron por el método de síntesis empleado (depósito por vapor químico asistido con plasma).

1.2.4 Sensores a base de nanoestructuras híbridas

Acorde con los problemas presentados, con el fin disminuir la temperatura de operación de los sensores a base de nanoestructuras de óxidos metálicos y de mejorar la sensibilidad de los CNT prístinos, en recientes investigaciones han identificado que realizar distintas modificaciones, entre ellas, añadir nanopartículas metálicas con actividad catalítica, polímeros conductores, formar compuestos de múltiples óxidos metálicos, y compuestos de CNT con óxidos metálicos, puede mejorar significativamente el rendimiento de sus capacidades de censado [38], [40]. Cuando estos nuevos nanomateriales híbridos se combinan sinérgicamente, el resultado es un material sensor con mejores propiedades que no se pueden alcanzar con sus componentes por individual [32]. La tabla 2 muestra una recopilación de sensores de gas a base de nanomateriales y compuestos híbridos.

Tabla 2. Comparación de sensores de gas a base de nanomateriales y compuestos híbridos.

M	G	C (ppm)	Rsp	t _{res} /t _{rec} (s)	Md (ppm)	T (°C)	Ref
ZnO (nanolaminas)	Etileno	1000	2.9	8/20	10	500	[35]
MWCNT	Etileno	1300	0.09 ^b	75/140	130	30	[46]
SnO ₂ /Cr ₂ O ₃	Etileno	2.5	12.1 ^c	9/69	0.1	375	[28]
SWCNT- cpx Cu	Etileno	50	0.018 ^d	-	0.5	-	[47]
MWCNT/PANI	NH ₃	10	0.32 ^b	24/62	2	TA	[41]
MWCNT/QDSnO ₂	H ₂ S	50	107 ^c	23/44	3.3	70	[48]
MWCNT/SnO ₂	NO ₂	0.1	5500 ^b	138/408	0.1	50	[49]
MWCNT/ZnO	1-butanol	500	1.57 ^c	30/40	50	27	[50]
nrod ZnO/MWCNT	Etanol	500	7.3	7/11	5	TA	[51]
MWCNT/ZnO	CH ₄	10	0.15 ^b	1800/2400	2	TA	[52]

Nota: M = material; G = gas objetivo; C = concentración; Rsp = respuesta; t_{res} = tiempo de respuesta; t_{rec} = tiempo de recuperación; Md = dosis mínima detectada; T = temperatura; TA = temperatura ambiente; Ref = Referencias; ^a Rsp = Ig/Ia - 1; ^b Rsp = Rg/Ra - 1; ^c Rsp = Ra/Rg - 1; ^d Rsp = Gg/Ga - 1.

Fuente: elaboración propia a partir de revisión bibliográfica.

Estudios han revelado que los nanomateriales híbridos a base de CNT con óxidos metálicos pueden mejorar significativamente la sensibilidad a temperatura ambiente, respecto a los sensores de óxidos metálicos, la selectividad a determinados gases, respecto a los sensores de CNT prístinos, y en muchos casos, manteniendo buenos tiempos de respuesta y recuperación [32], [53]. La combinación de CNT y ZnO es una de las más reportadas, donde diversas nanoestructuras se han aplicado en la detección de distintos gases (H₂, NO₂, O₂, CO, metano, etanol, 1-butanol). Dichos sensores han demostrado mejor rendimiento a temperatura ambiente, respecto a los de CNT y ZnO por sí solos [50]–[52].

A pesar de los resultados expuestos de las nanoestructuras híbridas de CNT-ZnO, durante la revisión bibliográfica de este trabajo, no se encontró ningún tipo de sensor de etileno basado en dicha estructura. Por lo tanto, las heteroestructuras de CNT-ZnO se vuelven atractivas para su investigación en la detección de etileno a partes por millón o partes por billón (ppm o ppb) a temperatura ambiente.

Basado en tres factores clave, el híbrido MWCNT-ZnO puede ser capaz de censar etileno con óptimo rendimiento [52], [54]:

- (1) fuerte potencial de modulación de resistencia en las nanoestructuras de ZnO a niveles bajos de concentración de etileno;
- (2) transporte de electrones energéticamente favorable en la unión ZnO-MWCNT, y;
- (3) transducción de los cambios eléctricos en el ZnO a temperatura ambiente, debido al transporte balístico de electrones a través de los MWCNT.

Ahora bien, para que la heteroestructura indicada presente una modulación eléctrica efectiva y reversible ante los gases objetivo, se ha observado que el óxido metálico debe tener una buena afinidad, así como estar uniformemente distribuido en relación con los CNT [49], [55], [56].

Para lograrlo, una estrategia recientemente utilizada, es utilizar a los CNT como soporte de los óxidos metálicos (material funcionalizante), realizando un depósito uniforme sobre la superficie de los CNT. En este sentido, la técnica de depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) destaca por su recubrimiento conformal y su control del espesor a escala atómica, permitiendo obtener recubrimientos de óxidos metálicos en sustratos geoméricamente complejos, como los MWCNT. Básicamente el proceso ALD consiste en ciclos de dos reacciones en fase gas, secuenciales y autolimitadas en la superficie de sustratos sólidos, formando una película delgada del compuesto deseado. El ajuste del número de ciclos determina el número de capas depositadas, y por consiguiente, permite controlar perfectamente el espesor [57]–[59].

Como se mencionó anteriormente, los defectos o grupos funcionales hacen que la superficie del CNT sea reactiva a moléculas gaseosas, lo que incluye a las especies atómicas de un precursor de ALD [60]. En consecuencia, antes de aplicar los materiales de funcionalización mediante la técnica de ALD, es necesaria la activación de la superficie gráfica inerte de los CNT. La generación controlada de estos defectos y grupos funcionales conduce a un mejor depósito, conformal, homogéneo y con buena interacción eléctrica entre los CNT y el material funcionalizante [39], [61]. Existen varios tipos de funcionalización, que son efectivos para recubrir CNT mediante la técnica ALD, entre ellos, el dopaje desde la síntesis y la oxidación [61]. Este último, consiste en generar grupos funcionales de oxígeno en la superficie de los CNT, tales como carboxilos (COOH), hidroxilos (OH) y carbonilos (C=O), los cuales actúan como sitios activos para la nucleación y anclaje altamente efectivo de los óxidos metálicos. Dicha funcionalización se puede llevar a cabo mediante métodos de oxidación húmedos (tratamientos químicos en un medio líquido con ácidos minerales como, HNO₃ y H₂SO₄) o secos, donde los agentes oxidantes más empleados debido a su alta capacidad oxidativa (lo que reduce el tiempo de tratamiento), son el ozono y plasma de oxígeno (métodos secos) [52], [61], [62].

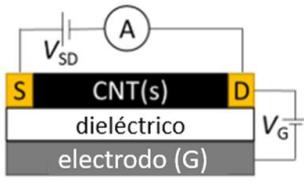
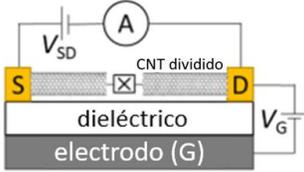
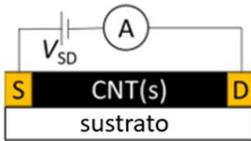
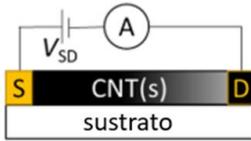
1.2.5 Características y diseño de un sensor de gas

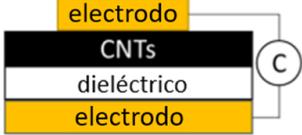
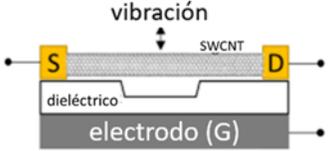
Una vez que se tienen los nanomateriales de detección, es importante elegir una arquitectura de transductor adecuada que permita efectuar la medición de sus respectivas propiedades eléctricas en presencia de un gas.

Existen diferentes tipos de arquitecturas de sensor que se pueden implementar en CNT, como se muestra en la tabla 3. Una de las arquitecturas más utilizadas es la quimioresistencia, la cual consiste en colocar CNT entre dos electrodos y medir el cambio de la corriente a un voltaje fijo, ante la exposición del gas objetivo (figura 3 d) [38], [44]. Este tipo de arquitectura se prefiere sobre otras, como el sensor de transistor de efecto de campo (FET) y el quimiocapacitor, por su fácil fabricación y practicidad operativa.

Al momento de construir un sensor de gas, se deben tomar en algunos factores para garantizar una buena reproducibilidad, por ejemplo, la linealidad, repetitividad y respuesta. Para el caso de una quimioresistencia, estos factores se pueden asociar al contacto CNT-electrodo y a la técnica de montaje [36].

Tabla 3. Arquitecturas de sensores de CNT.

Arquitectura de sensor	Principio de operación
<p>FET de puerta trasera</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicación de un potencial V_G entre el electrodo puerta y drenador. • Acumulación de cargas entre los terminales drenador y fuente. • Exposición de la capa activa de CNT a los gases genera una transferencia de carga entre ellos. • Variación en la acumulación de cargas entre los terminales drenador y fuente. • Variación de parámetros como: voltaje umbral (V_{th}), movilidad de efecto campo, transconductancia, corriente de drenado (I_{SD}).
<p>FET de puente molecular</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Principio similar a FET. • Cambio en la corriente I_{SD} debido a la unión de una o varias moléculas en el puente que conecta al CNT. • *Usos en la detección de la correcta unión de la cadena complementaria de ADN al puente de ADN monocatenario.
<p>Quimioresistencia</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicación de un voltaje entre dos electrodos. • Flujo de corriente a través de los CNT. • Exposición de la capa activa de CNT a los gases genera una transferencia de carga entre ellos. • Variación en la corriente eléctrica. • Cambios en la pendiente de las curvas V-I (contacto óhmico CNT-electrodo)
<p>Quimiodiodo</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Principio similar a quimioresistencia. • Variación del comportamiento rectificador. • Cambios en las curvas V-I (contacto schottky CNT-electrodo).

<p style="text-align: center;">Quimiocondensador</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Exposición de la capa activa de CNT a los gases genera un cambio en su resistividad. • Variación de la resistividad total (CNT + dieléctrico). • Variación en la capacitancia.
<p style="text-align: center;">Resonador nanomecánico</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • CNT individual suspendido en un FET modificado. • Aplicación de una señal sinusoidal, provoca modos vibracionales resonantes del CNT. • Las moléculas de gas que se coloquen sobre el CNT modifican la frecuencia de vibración. • *Usos en microbalanzas de cristales de cuarzo
<p style="text-align: center;">D = drenador; G = puerta; S = fuente; V = voltaje (A) = amperímetro; (C) = capacitancia, (H) = corte.</p>	

Reproducido de: Schroeder, 2019 [38].

En un sensor quimioresistivo, es deseado que la interacción entre el material sensor (semiconductor) y el electrodo de metal resulte en un contacto óhmico; en un contacto de tipo Schottky, la alta resistencia tiene el efecto de limitar la corriente y, por lo tanto, resulta en un rendimiento reducido del dispositivo en términos de límite de detección y sensibilidad. Por otro lado, la función trabajo del metal puede modificar el tipo de transporte de los portadores de carga a través de la unión metal-semiconductor, por lo tanto, se debe considerar un análisis profundo para su elección [63].

Controlar la cantidad de material sensor entre los electrodos, permite ajustar la resistencia de los sensores, obteniendo un punto de comparación entre muestras. Además, es objetivo conseguir una capa homogénea y uniforme de CNT bien adherida sobre la zona de los electrodos sensores. Técnicas como el crecimiento vertical alineado, impresión por transferencia, dielectroforesis, alineación por fricción, estirado de fibras, campo magnético, ondas acústicas, etc. proporcionan una forma controlada de alinear CNT de un extremo a otro entre dos electrodos metálicos. Por otro lado, técnicas como drop-coating, spin-coating, dip-coating, y spray-coating presentan un depósito con orientación aleatoria, pero homogéneo y útil en las primeras fases del desarrollo del dispositivo [39], [64].

Cualquiera que sea la técnica de depósito que involucre una dispersión de CNT en un solvente, esta debe ser estable durante el proceso de depósito. En efecto, el disolvente debe ser capaz de separar al máximo los nanotubos de carbono aglomerados, si no, la capa depositada no será muy homogénea; la homogeneidad de las capas activas afecta también a los fenómenos de adsorción y difusión). Para seleccionar un disolvente adecuado para la dispersión de las muestras de CNT, se deben considerar bien los siguientes criterios: la polaridad del disolvente debe adaptarse a la naturaleza del material a dispersar (para CNT tratados se prefieren los disolventes polares). Además, el disolvente no debe mostrar ningún efecto de disociación sobre la heteroestructura trabajada, así como debe ser inerte a la composición de la superficie de la muestra una vez que se haya removido. Por último, es importante que el disolvente se pueda eliminar fácilmente después del depósito, por lo que el punto de ebullición del disolvente debe ser lo más bajo posible. Entre los solventes más utilizados están el etanol, acetona, y dimetilformamida (DMF) [39].

Finalmente, para evaluar el rendimiento de un material sensor frente al gas objetivo es recomendable que se caracterice por los siguientes parámetros [39], [44]:

- Respuesta: cambio en la resistencia del sensor con respecto al valor inicial del dispositivo, al exponerlo a una determinada concentración de gas. Normalmente se reporta el cambio relativo de resistencia dado por: $Rsp = \frac{Rg}{Ra} - 1$ si la resistencia del sensor aumenta o $Rsp = \frac{Ra}{Rg} - 1$ si la resistencia del sensor disminuye, en presencia del gas objetivo.
- Sensibilidad: Según la definición de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), es la pendiente de la curva de calibración, es decir, la respuesta del sensor contra la concentración.
- Tiempo de respuesta: es el tiempo que tarda el sensor en alcanzar su valor de salida estable cuando se expone al gas. Usualmente se toma como referencia el 90% del valor máximo alcanzado.
- Tiempo de recuperación: tiempo requerido por el sensor para volver al valor inicial cuando la concentración del gas se elimina.
- Selectividad: es la relación entre la sensibilidad de todos los gases interferentes y la del gas objetivo de un sensor.

1.3 Justificación

La calidad, seguridad y pérdida de las frutas y hortalizas durante su almacenamiento y distribución está directamente relacionada con la presencia de etileno en el ambiente [1]. Para enfrentar esta problemática, existe la motivación de perseguir el desarrollo sostenible, es decir, al prevenir la PDA se impacta en la disminución de la contaminación y podría aumentar las ganancias económicas. Sin embargo, al mismo tiempo se presentan retos tecnológicos.

1.3.1 Desarrollo sostenible

Estudios han demostrado la rentabilidad del control de etileno en la CS. Se disminuyen las pérdidas en especie, se obtiene 20-25% más ganancia para los productos protegidos (mayor que el costo de inversión del control de etileno), e incluso, se sugiere que se podría lograr un gran ahorro al no tener que conservar los productos a bajas temperaturas [20].

1.3.2 Tecnológico

Actualmente, es posible monitorear la concentración del etileno con alta resolución a lo largo del tiempo mediante cromatografía de gases, sensores infrarrojos y fotoacústicos, sin embargo, estas técnicas requieren de equipo y personal especializado, alto mantenimiento y su costo es elevado. Además, los equipos son de tamaño considerable, por lo que su aplicación en campo resulta impráctica [24], [25].

Por otro lado, se han desarrollado sensores de gas basados en óxidos metálicos semiconductores, que son de menor tamaño, de fácil producción y selectivos. Desafortunadamente, para el caso del etileno

se identifican limitantes como la sensibilidad, en muchos casos los largos tiempos de respuesta, y además requieren una energía considerable (calor, luz UV) para su funcionamiento óptimo. Dichas limitantes imposibilitan su aplicación en situaciones con concentraciones de etileno muy bajas, cambios bruscos de concentración o en dispositivos de larga durabilidad [27], [30], [39].

1.3.3 Aplicabilidad

Con conocimientos de nanotecnología y el desarrollo de nuevos materiales y nanoestructuras, es posible satisfacer estas necesidades tecnológicas, generando sensores de bajo consumo energético y con mejor rendimiento que los utilizados actualmente en campo. Por lo tanto, un material híbrido nanoestructurado que combina sinérgicamente las propiedades de nanotubos de carbono y el óxido de zinc (ZnO) (que ambos son sensibles al etileno, pero con sus respectivas limitantes), podría resultar en un sensor de etileno, con respuesta rápida, de tamaño reducido y que opere a temperatura ambiente [35], [46], [52].

El desarrollo de un sensor basado en materiales híbridos podría ser capaz de detectar las partículas por millón de gas emanado por la fruta y verdura durante su almacenamiento y distribución. Esto beneficia a las evaluaciones de la factibilidad de implementación de removedores de etileno, o bien, en el monitoreo del etileno exógeno para la maduración controlada y coordinada; a su vez reduciría la PDA, y las subsecuentes pérdidas económicas e impacto ambiental.

1.4 Hipótesis

Un sensor de gases basado en nanotubos de carbono de pared múltiple recubiertos con ZnO es capaz de detectar las emisiones de fruta en proceso de maduración y/o descomposición.

1.5 Objetivos

General:

Diseñar y fabricar un sensor basado en un material híbrido nanoestructurado (MWCNT@ZnO), así como evaluar su capacidad de respuesta ante gases provenientes de fruta en proceso de descomposición.

Específicos:

- Fabricar un electrodo de cobre.
- Sintetizar una nanoestructura híbrida basada en MWCNT@ZnO.
- Caracterizar química y morfológicamente los MWCNT.
- Evaluar el comportamiento del sensor mediante una respuesta eléctrica.
- Diseñar y construir un prototipo detector de gases.

METODOLOGÍA

Este trabajo fue realizado siguiendo la metodología experimental esquematizada en la figura 3, la cual se puede dividir en tres etapas: 1) la fabricación de un electrodo, 2) la síntesis de la nanoestructura híbrida y 3) el montaje del sensor y la fabricación de un prototipo detector.

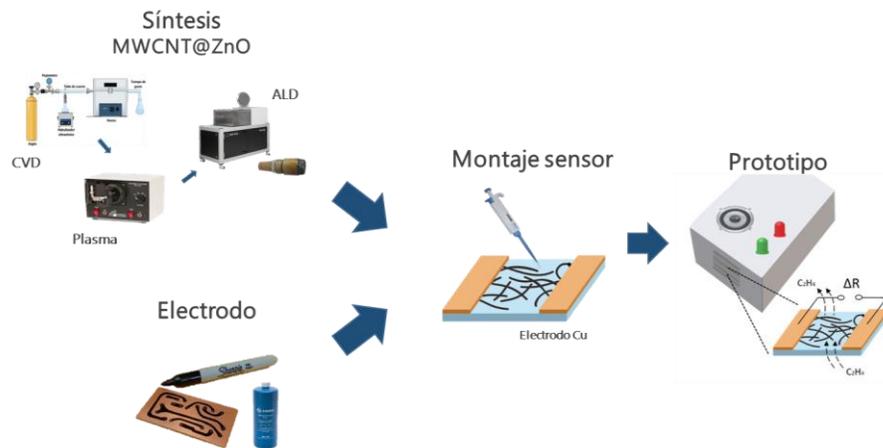


Figura 3. Diagrama de las etapas para la fabricación del sensor híbrido nanoestructurado.

Fuente: elaboración propia a partir de imágenes recopiladas de revisión bibliográfica y web.

2.1 Fabricación del electrodo

Para fabricar el electrodo se realizó un proceso típico de circuito impreso casero, el cual se basa en un desgastado químico. En una placa fenólica de cobre de dimensiones 2 x 2 cm se dibujaron líneas paralelas con un rotulador permanente (área a conservar que permaneció protegida del ataque químico). Posteriormente, la placa marcada se sumergió en una solución de cloruro férrico durante 3 minutos. Transcurrido el tiempo, inmediatamente se lavó y enjuagó con agua destilada para frenar el ataque químico que elimina el cobre. Finalmente se removió la tinta de la placa por medio de un lavado con acetona.

2.2 Síntesis de la nanoestructura híbrida

El proceso de fabricación de la nanoestructura híbrida basada en MWCNT recubiertos con ZnO (MWCNT@ZnO) consta de tres procedimientos principales: la síntesis de los MWCNT, la funcionalización de MWCNT y el recubrimiento con ZnO.

2.2.1 Síntesis de MWCNT

Los MWCNT se sintetizaron mediante la técnica de depósito por vapor químico asistido por rocío pirolítico (CVD - spray pirólisis), previamente reportada por Romo-Jiménez, O. A. [61]. Para dicho procedimiento, se preparó una solución de tolueno, como fuente de carbono, la cual contenía 2.5% en peso de ferroceno (como catalizador). La solución resultante fue colocada en un contenedor de teflón. Para el crecimiento de los MWCNT se montó un sistema como se muestra en la figura 4, compuesto por un nebulizador, el contenedor de teflón, tubería de acero inoxidable, un tubo de cuarzo (sustrato) y un horno tubular. Una vez que el horno alcanzó una temperatura de 800 °C, se encendió

el nebulizador ultrasónico a un 75 % de la potencia total, con una frecuencia de 1.7 MHz. Se utilizó argón como gas de arrastre, con un flujo de 0.5 L/min. La reacción se efectuó en un tiempo aproximado de 20 minutos y posteriormente se dejó enfriar el sistema hasta llegar a temperatura ambiente. Los MWCNT prístinos (MWCNT-P) se recuperaron del interior del tubo de cuarzo por medio movimiento mecánico, usando una varilla de acero.

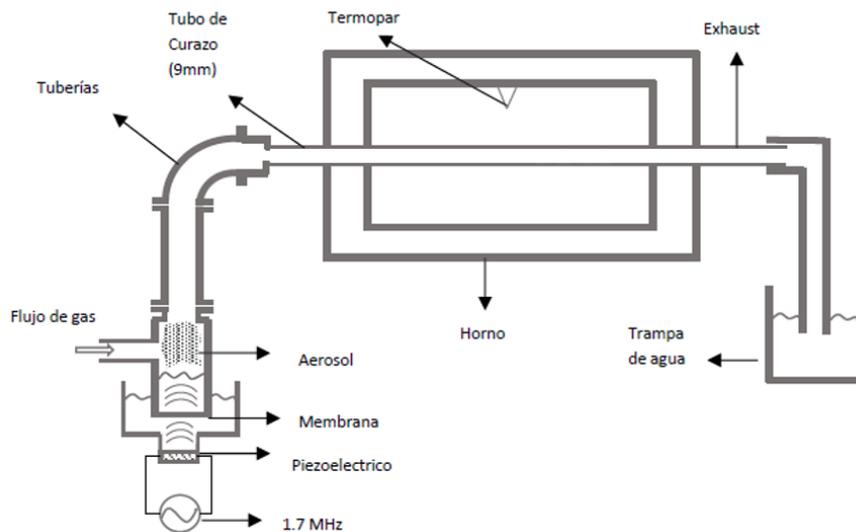


Figura 4. Esquema del sistema empleado en la síntesis de MWCNT.

Fuente: Romo-Jiménez, O. A., 2018 [61].

La técnica de síntesis descrita propicia un crecimiento de MWCNT muy empaquetados y con poco espacio entre ellos. Por este motivo, fue necesario disgregar los MWCNT-P, con el objetivo de que los tratamientos posteriores se apliquen uniformemente. Para esto, se dispersaron 50 mg de MWCNT-P en 500 ml agua desionizada. La dispersión se realizó utilizando una punta ultrasónica a 80 kHz, con ciclos de 5 segundos con 20% de trabajo, hasta completar 2 horas de trabajo. La solución se mantuvo a 80 °C, con agitación constante. Posteriormente, los MWCNT dispersados (MWCNT-D) se filtraron y se dejaron secar a temperatura ambiente.

2.2.2 Funcionalización de los MWCNT

La superficie de los MWCNT-D se modificó con el objetivo de activar la superficie. Para esto, los MWCNT-D fueron sometidos a un tratamiento con plasma reactivo (gas oxígeno, O₂). Se utilizó un sistema Plasma Cleaner PDC-32G, a una frecuencia de 12 MHz y una potencia de 18 W, durante 50 minutos. Se partió de una presión base de 60 mTorr, y durante el proceso se controló el flujo de O₂ para tener una presión constante de 1220 mTorr.

2.2.3 Recubrimiento con ZnO

Una vez activa la superficie de los MWCNT tratados plasma de O₂ (MWCNT-F), estos se recubrieron con ZnO mediante la técnica de ALD, utilizando un sistema Beneq TFS 200. Los MWCNT-F se colocaron en la cámara de reacción introducidos en una cápsula porosa para recubrir polvos. Con el fin de monitorear el crecimiento de ZnO tras el depósito, se colocó en el reactor un sustrato de silicio

como muestra testigo. Durante el proceso de crecimiento se utilizó dietilzinc (DEZ, por sus siglas en inglés) como precursor de zinc, agua desionizada (H_2O) como agente oxidante y nitrógeno de ultra alta pureza como gas de arrastre. Ambos precursores se mantuvieron a temperatura ambiente, mientras que el reactor se mantuvo a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizaron 3 pulsos de 75 ms y 100 ms de DEZ y H_2O , respectivamente, y 5 segundos de purga, para ambos precursores. Los MWCNT-F fueron sometidos a 100 ciclos ALD, obteniendo finalmente los MWCNT@ZnO.

2.3 Montaje y fabricación del sensor

2.3.1 Montaje del sensor

Para acoplar los MWCNT@ZnO al electrodo, se realizó una dispersión de 1 mg de MWCNT@ZnO en 50 ml de etanol, utilizando un baño ultrasónico por 5 min. La dispersión se colocó en alícuotas con una micropipeta (50 μl), mientras los electrodos permanecían en una plancha calefactora a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Se agregaron aproximadamente 40 gotas hasta que el material conectó los electrodos, obteniendo una lectura de resistencia en un multímetro convencional.

2.3.2 Diseño y fabricación del prototipo

Para mostrar el comportamiento del sensor, se construyó un prototipo de un detector de fruta en proceso de descomposición. Los electrodos con MWCNT@ZnO se acoplaron a el circuito electrónico mostrado en la figura 5. El circuito consiste en un amplificador operacional (OPAM) en configuración de comparador de voltaje, un potenciómetro para regular la sensibilidad del detector, LEDs y un buzzer como indicadores y sus respectivas resistencias. Todos los componentes se soldaron en una placa fenólica perforada y se encapsularon en una caja de plástico para obtener el prototipo portátil.

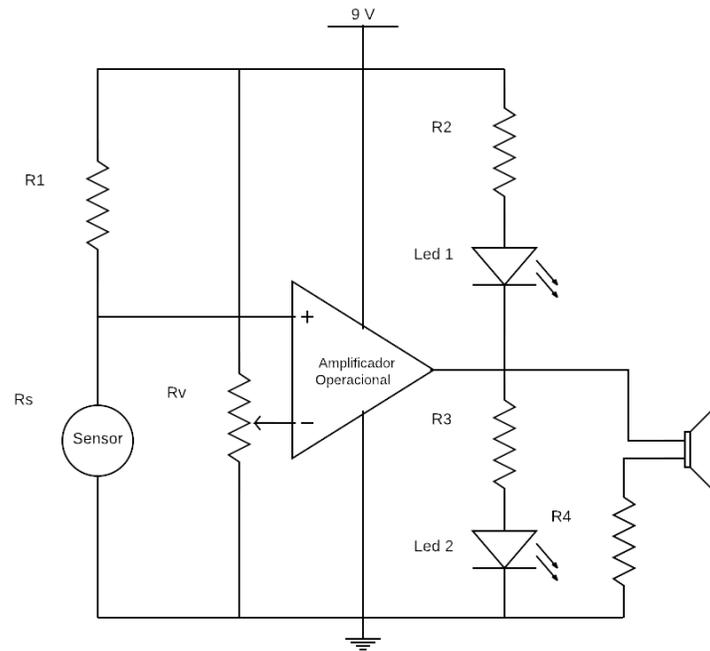


Figura 5. Diagrama eléctrico del circuito implementado en el sensor.

2.4 Caracterización

Se caracterizó el proceso de síntesis de los MWCNT@ZnO, evaluando química y morfológicamente las muestras después de cada procedimiento: síntesis de MWCNT, tratamiento con ultrasonido, tratamiento con plasma de O₂ y recubrimiento con ZnO.

Con el objetivo de evaluar la química de la superficie de los materiales sintetizados, se obtuvieron espectros de IR mediante la técnica Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) con un equipo marca Bruker Tensor. Se elaboraron pastillas de las muestras de MWCNT utilizando bromuro de potasio (KBr) como material base. Todas las muestras se midieron con una resolución 4 cm⁻¹ en un intervalo de número de onda de 350 a 4000 cm⁻¹.

Se obtuvieron micrografías y un análisis de composición elemental mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, en inglés) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, en inglés), respectivamente. El modelo del equipo utilizado fue JEOL JIB-4500 y se empleó una energía del haz de electrones de 15 kV.

Una vez montado el sensor, se caracterizó eléctricamente a temperatura ambiente (24 °C) utilizando el equipo Keithley 2450, que funge como fuente eléctrica y medidor de la corriente generada. El contacto eléctrico entre los MWCNT@ZnO y el electrodo se evaluó mediante curvas corriente/voltaje (I/V). Para medir la respuesta del sensor ante fruta en proceso de descomposición, se recolectaron restos de fruta en un matraz, y se dejó generar los gases por aproximadamente 24 horas. Los sensores se expusieron a los gases generados colocándolos sobre la boca del matraz por intervalos de tiempo, mientras que se realizaba una cronoamperometría a 3 V.

Finalmente, el funcionamiento del prototipo se demostró detectando los gases contenidos en el matraz mencionado anteriormente, provenientes de fruta en proceso de descomposición.

RESULTADOS

Para evaluar la metodología realizada, se caracterizaron las diferentes etapas de la fabricación del sensor, que incluye el proceso de síntesis de los MWCNT@ZnO, la construcción del sensor y su respectiva evaluación al ser expuesto a gases provenientes de fruta.

3.1 Síntesis de MWCNT

La síntesis de MWCNT se llevó a cabo mediante la técnica CVD - spray pirolisis. Esta técnica consiste en descomponer térmicamente pequeñas gotas de la solución de tolueno y ferroceno térmicamente a medida que son arrastradas a través del reactor de tubo de cuarzo. Durante este proceso, se forman cúmulos de hierro en las paredes del sustrato, los cuales actúan como semilla y catalizador para el crecimiento de paredes de grafito. De esta manera, las paredes de grafito comienzan a crecer en direcciones radial y longitudinal, formando los MWCNT [61], [65].

Al finalizar la síntesis de los MWCNT, el producto obtenido tuvo una apariencia de polvo negro de baja densidad, similar al hollín (figura 6). Después de cada síntesis se obtenían en promedio 350 mg de material recolectado.

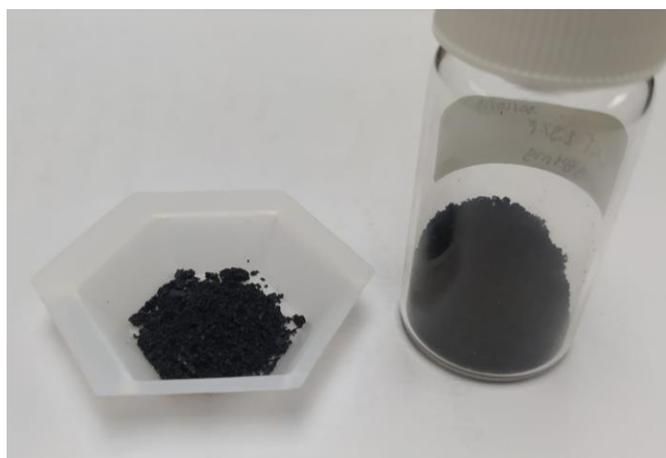


Figura 6. Fotografía de MWCNT prístinos recolectados.

3.2 Recubrimiento de MWCNT con ZnO por ALD

Con el objetivo de verificar el depósito de ZnO y estimar la cantidad de material depositado en los MWCNT, se evaluó el espesor depositado sobre el sustrato de silicio utilizado como testigo, el cual mostró un espesor de 18.5 nm, después de ser expuesto a 100 ciclos ALD, lo que indica una tasa de crecimiento de ZnO de 1.85 Å/ciclo. Esta tasa es consistente con el crecimiento de ZnO utilizando el reactor de películas delgadas por la técnica de ALD.

Sin embargo, es necesario medir directamente el espesor de ZnO sobre los MWCNT, ya que la tasa de crecimiento real en la nanoestructura podría ser ligeramente mayor que en el testigo, de acuerdo con lo reportado por Li, X. L. et al., y Domingez, D., quienes obtuvieron una tasa 2.2 Å/ciclo para un recubrimiento similar en MWCNT [60], [66]. Además, los autores mencionan que una tasa de crecimiento mayor a la que obtuvieron, podría significar que ha ocurrido un proceso de CVD. Para evitar esta situación, se hace énfasis en la importancia de aplicar dosis pequeñas de precursores (con

tiempos de residencia si es necesario) y tiempos de purga prolongados, como los utilizados en este trabajo, logrando un recubrimiento continuo y uniforme aun cuando los MWCNT están muy empaquetados.

3.3 Microscopia Electrónica de Barrido

Con el fin de verificar la estructura unidimensional (1D) de los materiales sintetizados, se realizó una caracterización morfológica utilizando microscopía electrónica de barrido. La morfología de las muestras fue analizada durante las diferentes etapas de la fabricación de la nanoestructura híbrida, como se muestra en la figura 7.

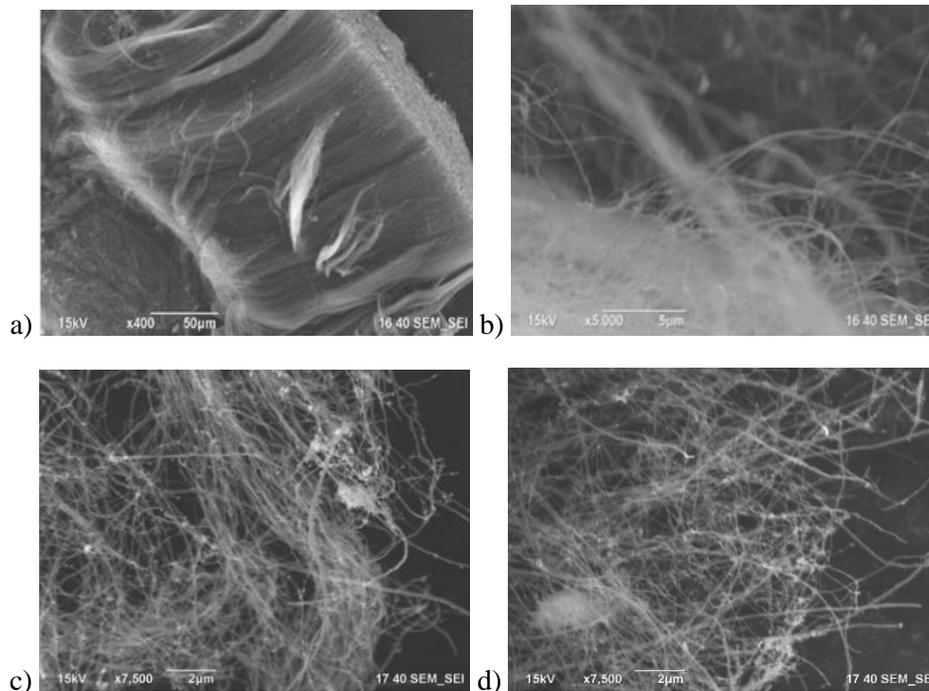


Figura 7. Imágenes SEM de: a) MWCNT-P, b) MWCNT-D, c) MWCNT-F, d) MWCNT@ZnO.

La figura 7 a, muestra a los MWCNT-P como estructuras 1D que se encontraban en paquetes alineados y muy aglomeradas. Este arreglo es normal debido al proceso de síntesis utilizado. En cambio, la figura 7 b revela que al someter los MWCNT-P a un proceso de dispersión por ultrasonido, estos empaquetados lograron disgregarse y estar más dispersos entre sí.

La importancia de este procedimiento radica en que, dicha distribución permite que los tratamientos posteriores se apliquen homogéneamente a los nanotubos por individual, es decir, los MWCNT-D estarán mejor expuestos para la activación de la superficie durante el tratamiento con plasma O_2 , así como al recubrimiento con ZnO mediante la técnica ALD. Además, dicho procedimiento es de utilidad para que, una vez realizado el recubrimiento, los MWCNT@ZnO puedan dispersarse con mayor facilidad en el solvente durante el montaje del sensor, evitando algún procedimiento que pueda dañar al recubrimiento.

Por otra parte, la figura 7 c revela que los MWCNT-F no tuvieron cambios radicales en la morfología y estructura, de modo que conservaron su estructura 1D, a pesar de que el tratamiento con plasma de

O₂ generó defectos en la red gráfitica y grupos funcionales en la superficie (como se expone en el apartado 3.5, con el análisis de espectroscopia infrarroja). Este resultado es favorable, ya que cuando los CNT sufren grandes cambios en su estructura (acortándose o colapsando), se ocasiona un detrimento de sus propiedades eléctricas, y su función como buen transductor se pierde [67], [68].

Debido a que el recubrimiento se encuentra en las decenas de nanómetros y por las limitantes del equipo utilizado, no fue posible distinguir cambios visuales significativos en los MWCNT@ZnO (figura 7 d), respecto a las otras muestras. Para observar detalladamente el recubrimiento sobre los MWCNT es recomendable caracterizar con un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo o un Microscopio Electrónico de Transmisión, como se muestra en los resultados varios autores [54], [60], [66], [69], [70]. Sin embargo, es favorable que no se observe la presencia de partículas o agregados por fuera de los MWCNT.

3.4 Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva

Un análisis de composición elemental por EDS de los MWCNT@ZnO se muestra en la figura 8. Este espectro revela la presencia de zinc y oxígeno, que se atribuye a la presencia de ZnO. Por lo tanto, confirma que se llevó a cabo el depósito de ZnO sobre los MWCNT-F.

Así mismo, en el espectro se detectaron trazas de hierro, las cuales provienen del catalizador utilizado en el proceso de síntesis.

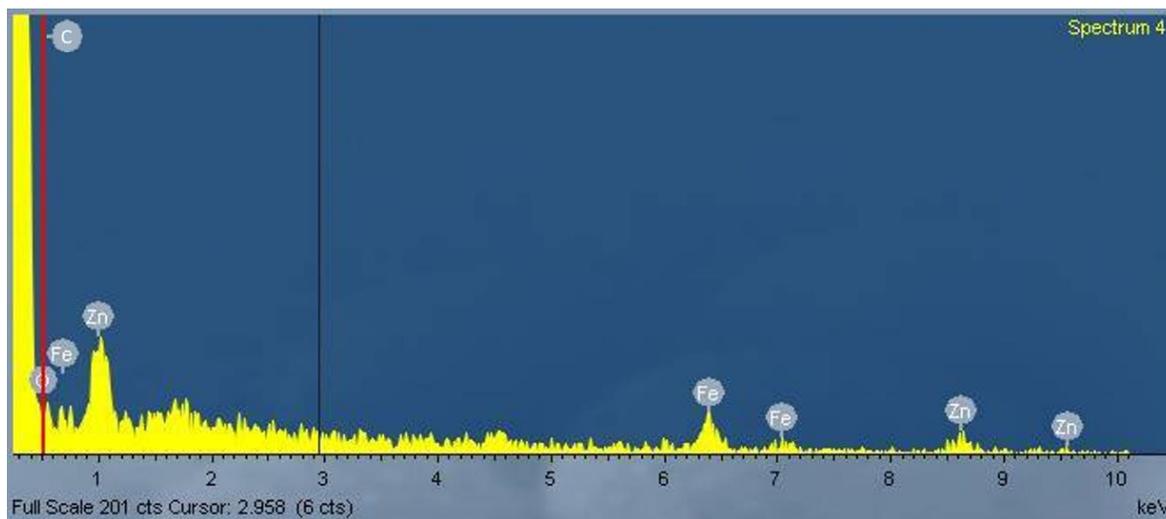


Figura 8. Espectro EDS de los MWCNT@ZnO.

3.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

En la figura 9 se muestran los espectros IR de a) MWCNT-P, b) MWCNT-F y c) MWCNT@ZnO. Los espectros de los MWCNT de las diferentes etapas de crecimiento proporcionan información de los grupos funcionales en la superficie de los materiales y, por lo tanto, ayudan a comprobar la formación del nanohíbrido MWCNT@ZnO.

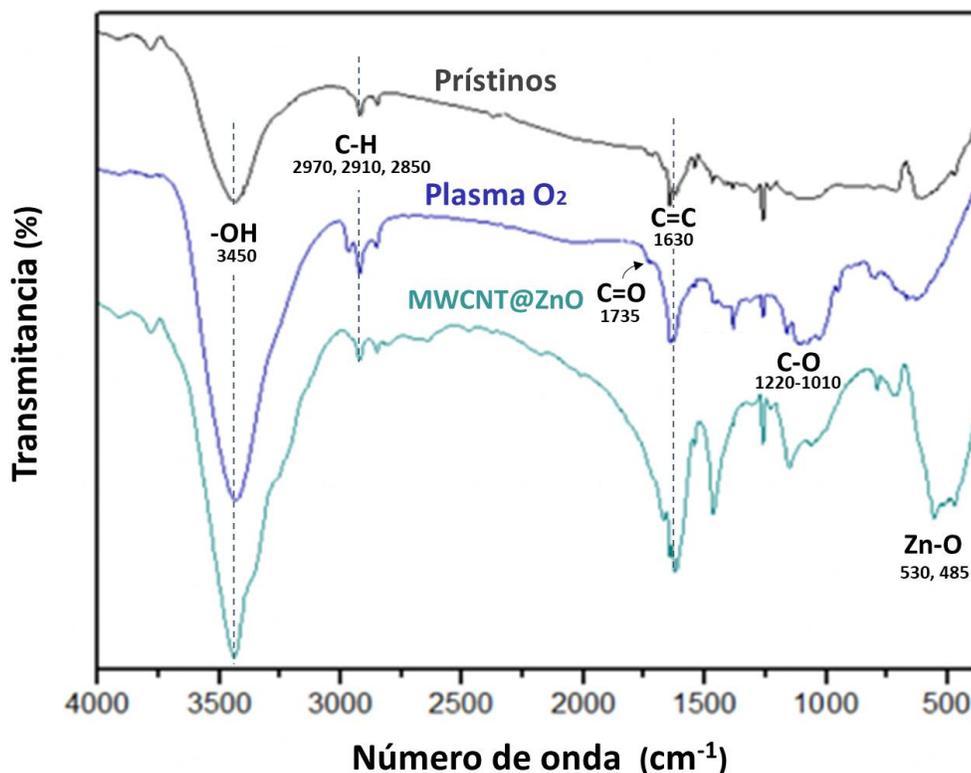


Figura 9. Espectro FTIR de: a) MWCNT-P, b) MWCNT-F y c) MWCN@ZnO.

La información de los picos identificados y los enlaces o grupos funcionales asociados, se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Picos de absorción IR y grupos funcionales asociados en los MWCNT-P, MWCNT-F y MWCNT@ZnO.

Muestra	Picos (cm ⁻¹)	Grupos funcionales
MWCNT-P	1630	C=C
	2970, 2910, 2850	C-H
	3450	OH
MWCNT-F	1735	C=O
	1220-1010	C-O
MWCNT@ZnO	530, 485	Zn-O

Fuente: elaboración propia a partir de revisión bibliográfica.

El espectro característico de los MWCNT-P, muestra picos en 1630 cm⁻¹ y 2970, 2910 y 2850 cm⁻¹, que representan los estiramientos C=C, producido por el estiramiento de la estructura principal de CNT o anillos aromáticos [71]–[73] y estiramientos C-H [69], [72], [74], [75], respectivamente. En este caso, ambos tipos de vibraciones surgen porque los MWCNT pueden ya contener algunas imperfecciones en la red gráfica desde su síntesis, de manera que existen átomos de carbono tanto con hibridación sp² como sp³. Así mismo, se identificaron pequeños picos de absorción en 1735 cm⁻¹ y 1220-1010 cm⁻¹ debido a la presencia de algunos grupos funcionales que contienen oxígeno.

Por lo general, se asume que estos grupos están ubicados en los defectos de la superficie [74], pero también pueden estar asociados con la presencia de carbón amorfo [73].

En la región de alta frecuencia, los tres espectros muestran un pico intenso a 3450 cm^{-1} que se puede atribuir a vibraciones de grupos hidroxilo, ya sean por agua molecular adsorbida, -OH superficiales aislados, y/o -OH de grupos carboxilo (O=C-OH) [69], [71], [74].

En el espectro correspondiente a los MWCNT-F, estos presentaron un aumento en la intensidad de los picos de C-H y C=C, por lo que es posible que los defectos de la red gráfica también se vieran incrementados. Conjuntamente, se observó un aumento en la intensidad la banda de -OH, así como también de la banda localizada a 1735 cm^{-1} , correspondiente al grupo funcional carbonilo (C=O) [41], [68], [72], [76], y el pico ancho de $1220\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$, atribuido a enlaces C-O [41], [68], [71], [72], [76], [77], indicando que el tratamiento con plasma de O_2 propició la unión de más átomos oxígeno. Generalmente, el aumento de intensidad de estos tres grupos funcionales (OH, C=O, C-O) sugiere la formación de grupos carboxilo.

Por otra parte, el espectro de los MWCNT@ZnO, mostró picos en la región de baja frecuencia, aproximadamente en 530 y 485 cm^{-1} , asociados con los modos de vibración del enlace Zn-O [50], [69]. Además, se observó una disminución considerablemente de las bandas de espectro asociadas a C-H (2970 , 2910 2850 cm^{-1}) respecto a los MWCNT-F, lo que puede implicar que las cadenas de alquilo con grupos funcionales de oxígeno (o grupos carboxilo) se escindieron de la superficie de los MWCNT a causa de la unión con el precursor de Zn [74].

A partir de los resultados obtenidos de éste análisis por FTIR, se confirma que el tratamiento con plasma indujo cambios en la superficie de los MWCNT, así como la presencia de ZnO después del recubrimiento por ALD.

3.6 Montaje del sensor

La figura 10 muestra fotografías tomadas durante el proceso del montaje del sensor. En la figura 10a se muestra la mezcla de MWCNT@ZnO en etanol, mientras que en 10b se muestra un sensor fabricado, es decir, MWCNT@ZnO soportados en electrodos de cobre en una arquitectura de quimiorresistencia.

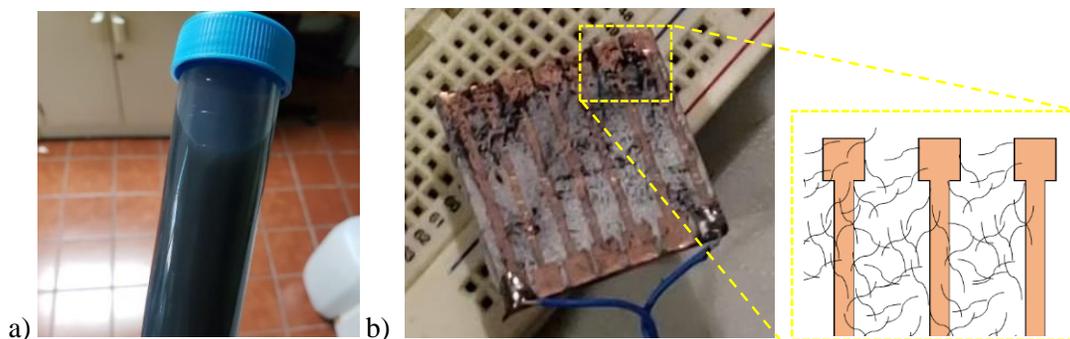


Figura 10. Fotografía de: a) mezcla de MWCNT@ZnO en etanol, y b) MWCNT@ZnO soportados en un electrodo de cobre.

Se puede observar que los tratamientos previos al depósito, la dispersión por ultrasonido y el tratamiento con plasma de O_2 [74], fueron útiles para lograr una dispersión homogénea de MWCNT@ZnO en etanol, en cuestión de pocos minutos, utilizando un baño ultrasónico. La mezcla conservó la apariencia mostrada por días, y una vez que se observó precipitado, esta regresó a su apariencia inicial tras una agitación manual.

A partir de la dispersión mostrada en la figura 10a, los MWCNT@ZnO fueron colocados sobre el electrodo, manteniendo el electrodo a una temperatura de 70-75 °C. Esta temperatura aseguró una constante y completa evaporación del solvente, lo que deriva en una buena adhesión del material al sustrato [70]. No obstante, en la figura 10b, se observa que no fue posible conseguir una capa homogénea de MWCNT@ZnO sobre el electrodo, lo que podría afectar a la reproducibilidad de las mediciones eléctricas. Con el fin de obtener una referencia futura de este problema, se puede comparar la cantidad de material depositado, aproximadamente 40 μg , con la resistencia base obtenida del sensor, 40 $\text{k}\Omega$.

En este caso, para mejorar la reproducibilidad es necesario optimizar los diferentes parámetros involucrados en el montaje de los MWCNT@ZnO sobre el sustrato. El tipo de disolvente, la concentración de la mezcla, así como la temperatura del sustrato, son factores que afectan directamente al montaje. Se ha reportado que el etanol tiene un buen comportamiento como solvente cuando las concentraciones de CNT son bajas, sin embargo, al emplear la técnica drop-coating, normalmente las bajas concentraciones resultan en un depósito de capas no homogéneas. En este sentido, la acetona puede ser un potencial sustituto para satisfacer este problema, ya que permite aumentar un poco la concentración de la mezcla (por ejemplo, a 0.1 mg/ml comparado con 0.02 mg/ml de este trabajo) [39]. Así mismo, es necesario considerar la temperatura para evaporar al solvente, ya que una temperatura debajo de la óptima provoca la humectación del sustrato, lo que conduce a un depósito no uniforme, y una temperatura por encima de la óptima da como resultado que el solvente se evapore por completo antes de que los CNT hagan un contacto efectivo con el sustrato, disminuyendo la adherencia [70].

3.7 Medición corriente/voltaje de contacto

La figura 11 muestra la curva de Corriente-Voltaje para el contacto entre los MWCNT@ZnO y el electrodo de cobre. La curva indica la dependencia lineal entre el voltaje y la corriente, característica del comportamiento óhmico. Como se comentó anteriormente, este tipo de contacto es deseado en los sensores quimioresistivos debido a que los portadores de carga pueden fluir suavemente entre el material sensor y los electrodos, transduciendo sin resistencia los cambios eléctricos que ocurren en los MWCNT@ZnO, al ser expuestos a los gases objetivo [63].

Además, de este resultado, junto con el fundamento físico de un contacto metal-semiconductor, se pudo hacer una inferencia inicial, la cual se comprobó al analizar la respuesta del sensor ante gases reductores (ver el apartado 3.8), donde el híbrido MWCNT@ZnO sintetizado en este trabajo presenta un comportamiento de semiconductor tipo-p.

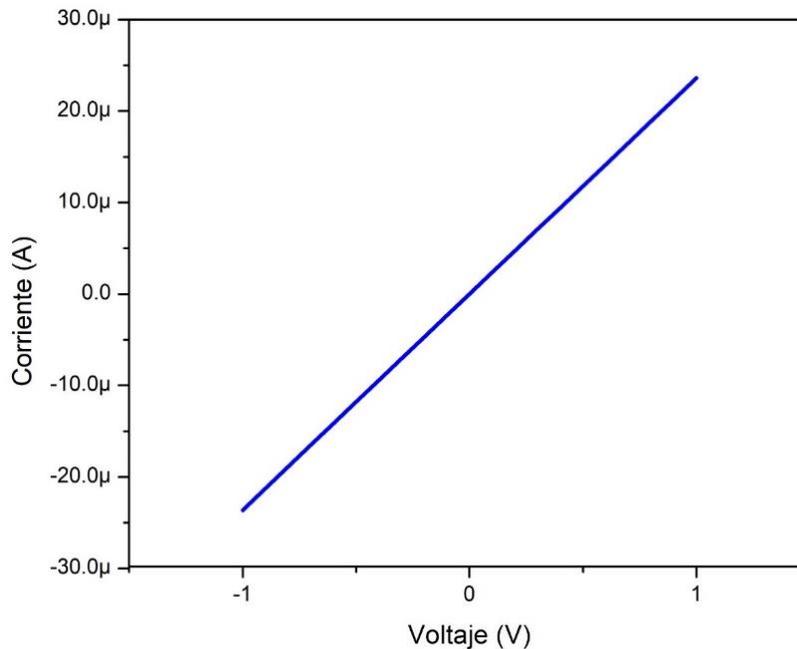


Figura 11. Mediciones I/V del contacto entre MWCNT@ZnO y electrodo de cobre.

Una forma de comprobar el comportamiento tipo-p de la nanoestructura sería haciendo un análisis con la teoría de bandas de una unión ideal metal-semiconductor. Para esto, es necesario definir las funciones trabajo (Φ) de los materiales involucrados. Usualmente, los MWCNT-P se reportan como metálicos, con una Φ de 4.2 eV [78], sin embargo, también se ha encontrado evidencia de que, el entorno ambiental y las modificaciones superficiales y estructurales pueden cambiar drásticamente las propiedades electrónicas de los MWCNT [79]. En este sentido, los MWCNT tratados con plasma de O_2 , han sido reportados con un comportamiento de semiconductores tipo-p en condiciones estándar (25 °C, 1 atm), cuya Φ es 4.8-4.9 eV [78]. En cuanto al recubrimiento de ZnO, se ha reportado una Φ de 4.7 eV para el caso de películas delgadas de ZnO tipo-n, con estructura hexagonal tipo wurzita [80]. Por consiguiente, la función trabajo del híbrido MWCNT@ZnO se debería encontrar entre los valores mencionados. Por otro lado, la función trabajo del cobre depende de la cristalinidad de su superficie, por lo que puede presentar una Φ entre 4.7-5.2 eV [81], [82]; que son valores similares o superiores a los MWCNT@ZnO.

Ahora bien, de acuerdo con la teoría de bandas, un contacto óhmico resulta cuando la Φ del metal (Φ_m) es menor que la Φ del semiconductor (Φ_{sc}), si se trata de un semiconductor tipo-n, o bien, cuando la Φ_m es mayor que la Φ_{sc} , si se trata de un semiconductor tipo-p [83]. Por lo tanto, considerando que la Φ del cobre es preferentemente mayor que la Φ de los MWCNT@ZnO, este análisis sugiere que los MWCNT@ZnO mantuvieron la conducción tipo-p, aun con el recubrimiento del ZnO tipo-n.

Los resultados obtenidos coinciden con los reportados en investigaciones previas, los cuales muestran sensores con comportamiento tipo-p cuando utilizan MWCNT modificados con óxidos metálicos [54], [79].

3.8 Cronoamperometría

La figura 12 muestra una cronoamperometría a 3 V, en la que se observa la respuesta eléctrica del sensor al exponerlo a gases presentes en el proceso de descomposición de la fruta.

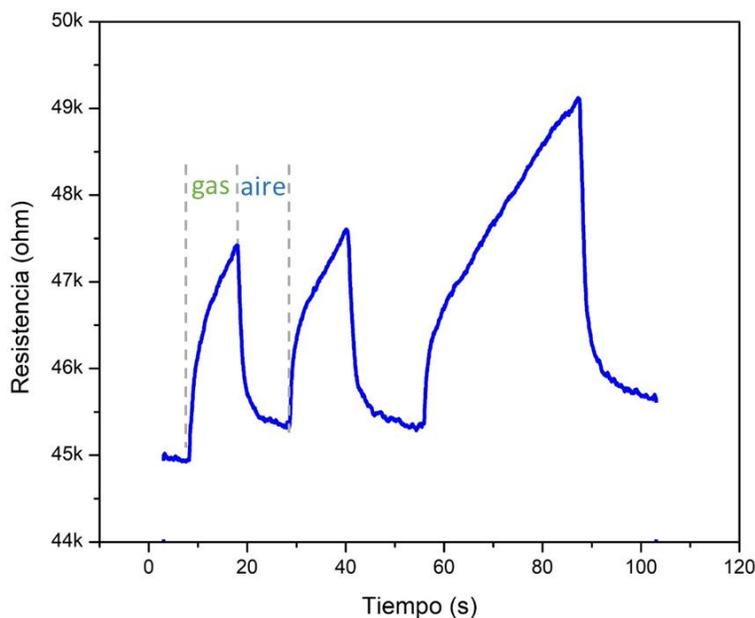


Figura 12. Cronoamperometría (3 V) exponiendo el sensor a materia orgánica en proceso de descomposición.

Cuando el sensor fue expuesto a los gases, este presentó un aumento en la resistencia, del orden de miles de Ω . Posteriormente, al retirar el sensor del medio, este tuvo una reacción inmediata disminuyendo la resistencia. La recuperación completa del valor inicial no se alcanzó rápidamente, sino hasta un intervalo de decenas de segundos, a causa del tipo de adsorción que se produce en ese instante, como se explica más adelante. Además, se puede observar que, entre los ciclos de exposición, el tiempo de respuesta va incrementando. Esto se puede explicar debido a que, al destapar el matraz para introducir el sensor, parte del gas generado por la fruta se escapa, disminuyendo la concentración y por ende la respuesta.

Aunque la medición fue útil para comprobar la respuesta del sensor, y ejemplificando su potencial aplicación, es necesario realizar experimentos más detallados que pongan a prueba el rendimiento del sensor.

Por otro lado, para los materiales de detección de gas normalmente se informa un tipo de respuesta en función del cambio de resistencia que presenten, tipo-n o tipo-p. Los semiconductores de tipo-n y tipo-p presentan un cambio de resistencia inverso cuando se exponen a un mismo gas. Es bien sabido que los gases oxidantes disminuyen la resistencia de los materiales tipo-p, mientras que los gases reductores la aumentan. En consecuencia, los tipo-n presentan un comportamiento opuesto. Partiendo del hecho de que las especies gaseosas emanadas en el proceso de descomposición de la fruta se tratan mayormente de gases reductores (etileno, humedad, metano, alcoholes y dióxido de carbono) [30], [56], [84], [85], el aumento de resistencia del sensor en presencia de estos, indica que los MWCNT (tipo-p) recubiertos con ZnO (tipo-n) tienen una respuesta tipo-p; lo que sustenta los planteamientos

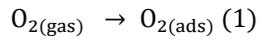
del contacto, expuestos anteriormente. A su vez, este resultado sugiere que los canales de conducción de los MWCNT@ZnO se están dando a través de los MWCNT.

Debido a que en este trabajo no se realizaron estudios detallados para determinar las ventajas y el mecanismo de detección del etileno con los MWCNT@ZnO, se realizó una revisión bibliográfica con el objetivo de comprender los fenómenos que se presentan en el sensor. En dicha investigación se encontró que, dentro de la comunidad científica, existe un consenso que explica cómo posiblemente se lleva a cabo la interacción entre heteroestructuras similares a la fabricada en este trabajo y gases reductores, la cual se puede extrapolar como a continuación:

- Al tratarse de un recubrimiento de nanocrystalino (ver referencias en 3.2), el área superficial disponible para la adsorción de gases aumenta, mejorando la respuesta del sensor [48], [52].
- De acuerdo con Yamazoe, N., la sensibilidad puede ser influenciada por la proporción del material que puede ser abarcada por la zona de agotamiento (ZA) formada al momento que se adsorbe oxígeno del ambiente [86]. Se estima que en este trabajo se obtuvo recubrimiento de ZnO con espesor menor a 20 nm, el cual es menor a dos veces el espesor de la ZA de películas delgadas de ZnO (22 nm), por lo tanto, la ZA puede cubrir gran parte del material [35]. En consecuencia, la modificación del espesor de la ZA tras la interacción desde pocas moléculas de gas objetivo, provoca cambios más drásticos en la conducción, mejorando el límite de detección y la rapidez de respuesta.
- La barrera de potencial de la unión p-n entre los MWCNT y el ZnO es muy baja, debido a que sus funciones trabajo son muy similares; esto conlleva a que los electrones puedan viajar fácilmente entre ellos [87], [88]. De esta manera, los cambios eléctricos que sufre el ZnO por su afinidad con el etileno, se transfieren fácilmente a los MWCNT (y a su vez a los electrodos) [52].
- El mecanismo de detección se basa en las reacciones que ocurren en la superficie de los MWCNT@ZnO y el tipo de conducción que presenta este material. Al interaccionar las moléculas de gas con los MWCNT@ZnO, se llevan a cabo fenómenos de quimisorción y fisisorción; este último es el responsable de la lenta recuperación completa, observada en la figura 13, pues es una interacción más débil que sucede al estar ocupados casi todos los sitios activos para la quimisorción [84]. Tras estas interacciones, se produce una transferencia de carga entre las moléculas de gas, el recubrimiento de ZnO y los MWCNT.

En un inicio, cuando el sensor se encuentra al aire libre y a temperatura ambiente, el O₂ se adsorbe directamente en la superficie de los MWCNT@ZnO, convirtiéndose en O₂⁻ (a >150 °C predominan las especies O⁻ y O⁻²) al sustraer electrones de la banda de conducción. Dada la conductividad tipo-p de los MWCNT@ZnO, la transferencia de electrones desde los MWCNT@ZnO al oxígeno, incrementa la ZA y, por ende, también la densidad de portadores mayoritarios, disminuyendo la resistencia; en el equilibrio, se establece el espesor de la ZA y, por tanto, el valor inicial de resistencia. Cuando se expone el sensor ante los gases objetivo (reductores), estos reaccionan catalíticamente con los adsorbatos de oxígeno, formando moléculas volátiles y liberando electrones de regreso a la superficie de los MWCNT@ZnO, lo que provoca el estrechamiento de la ZA, la disminución de la

densidad de portadores mayoritarios y, por tanto, el aumento en la resistencia eléctrica [54], [79], [89]. Por último, cuando se retiran los gases objetivo, nuevos O_2 se vuelven a adsorber. Este mecanismo puede ser descrito con las ecuaciones:



La figura 13 muestra una representación gráfica del mecanismo recién explicado de detección de gases reductores utilizando MWCNT@ZnO.

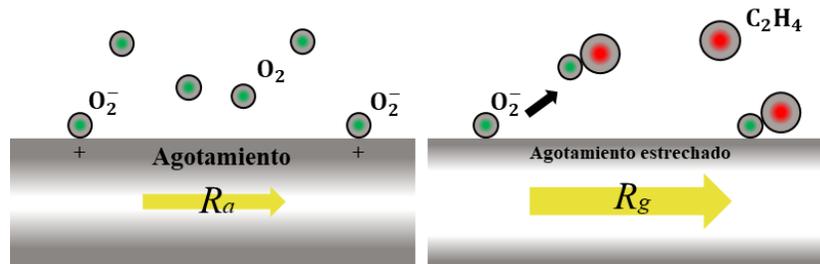


Figura 13. Esquema del posible mecanismo de detección de MWCNT@ZnO para etileno.

Fuente: Reproducido de [53].

3.9 Pruebas del prototipo

Gracias a los resultados obtenidos de la respuesta del sensor, fue posible diseñar y construir un prototipo de un detector portátil de gases emitidos por fruta en proceso de descomposición. Un esquema de este prototipo es presentado en la figura 14.

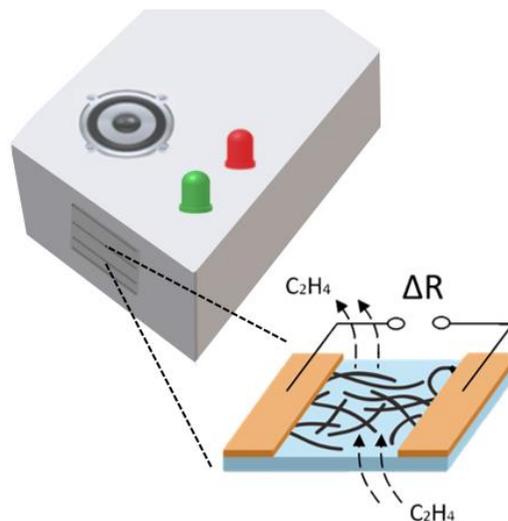


Figura 14. Esquema de la presentación final del prototipo.

El prototipo se basa en un OPAM en configuración de comparador de voltaje, el cual compara la tensión que entrega el divisor de voltaje del que forma parte el sensor contra un nivel de voltaje de referencia. Dicho divisor de voltaje entrega diferentes niveles de voltaje en la salida al presentarse cambios en las resistencias que lo conforman, que en este caso, una de ellas es el sensor desarrollado. Cuando el sensor es expuesto a los gases objetivo, su resistencia aumenta, provocando que el voltaje a comparar también aumente, debido a la relación:

$$V_o = \frac{V_i * R_s}{R_1 + R_s} \quad (4)$$

donde V_o es el voltaje de salida, V_i el voltaje de entrada, R_s la resistencia del sensor, y R_1 la resistencia del divisor. Al exceder el límite preestablecido por el voltaje de referencia, el OPAM presenta en su salida el voltaje de alimentación (+9V), emitiendo una alarma visual y auditiva. De modo contrario, cuando se retira el sensor del medio, la resistencia del sensor disminuye y, por ende, también el voltaje de salida del divisor. Al alcanzar un voltaje menor que el de referencia la alarma se apaga. Las imágenes de las dos etapas mencionadas con el prototipo en funcionamiento se muestran en la figura 15.

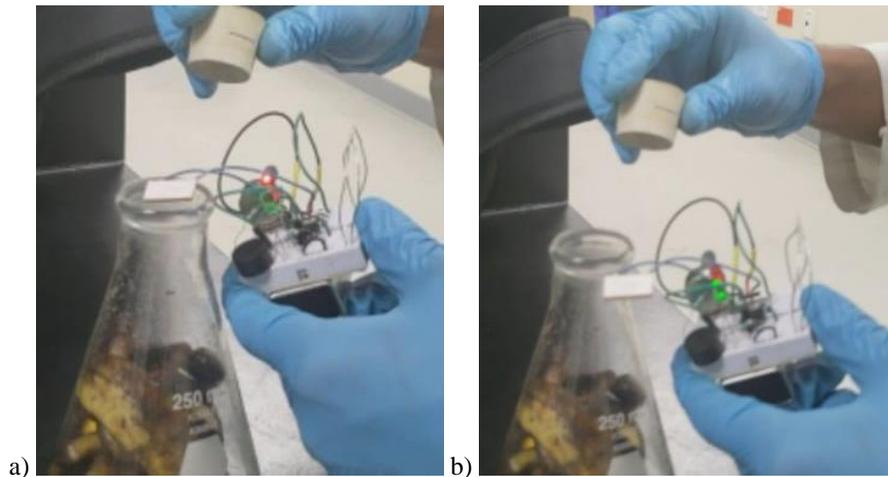


Figura 15. Muestra del funcionamiento del prototipo detector, a) en presencia de gas, b) sin presencia de gas.

Cabe destacar que, para comenzar a utilizar el prototipo detector, fue necesario ajustar la resistencia de referencia (dentro del rango de valores en el que el sensor operaba), ya que la resistencia inicial del sensor podía variar según las condiciones ambientales. Después de este paso, era posible utilizar el detector repetidas veces, usando la misma fuente de gases.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó la fabricación y la evaluación eléctrica de una nanoestructura híbrida basada en MWCNT recubiertos con ZnO (MWCNT@ZnO), con el fin de desarrollar un sensor de gases provenientes de fruta.

La caracterización morfológica reveló que: los MWCNT sintetizados mediante la técnica CVD-spray pirolisis formaron empaquetados de estructuras 1D de longitud superior a 130 μm . Después del tratamiento de dispersión con ultrasonido, los MWCNT aglomerados se disgregaron completamente. El tratamiento con plasma de O_2 , no generó cambios radicales en la morfología y estructura de los MWCNT. De este modo, la estructura 1D y la longitud se conservó después de los tratamientos a los cuales fueron sometidos los MWCNT, lo cual promueve que se mantenga su función como buen transductor.

El análisis de FTIR confirmó que el tratamiento con plasma de O_2 indujo defectos en la superficie de los MWCNT, los cuales funcionan como sitios activos, permitiendo el anclaje de los precursores durante el recubrimiento por la técnica ALD. Así mismo, la presencia de ZnO en los MWCNT@ZnO se confirmó mediante la técnica EDS. Aunque no fue posible corroborar la estructura tipo core-shell de los MWCNT@ZnO, se estima que el recubrimiento de ZnO en los MWCNT después de ser expuestos a 100 ciclos ALD puede ser ~ 18.5 nm, ya que la tasa de depósito obtenida en el testigo de silicio fue 1.85 $\text{\AA}/\text{ciclo}$.

Durante el montaje del sensor, se observó que los tratamientos previos de dispersión ultrasónica y de funcionalización fueron útiles para que los MWCNT@ZnO se dispersaran fácilmente en el solvente. Sin embargo, el procedimiento para colocar los MWCNT@ZnO sobre el electrodo no fue el más adecuado, ya que la capa activa depositada en los electrodos no resultó suficientemente homogénea, afectando la reproducibilidad del sensor.

El electrodo de cobre resultó útil para soportar y medir las propiedades eléctricas de los MWCNT@ZnO, ya que fue simple de fabricar y formó un contacto óhmico. El sensor a base de MWCNT@ZnO presentó una respuesta eléctrica inmediata ante la exposición a gases generados por restos de fruta. Derivado de estos dos resultados, el tipo de contacto del material híbrido con el electrodo y el tipo de respuesta a gases reductores, los MWCNT@ZnO presentaron un comportamiento de ensado tipo-p.

Finalmente, con el sensor fabricado, fue posible construir un prototipo de un detector portátil de gases emanados por fruta en proceso de descomposición.

Recomendaciones futuras

Continuar con determinados experimentos potenciará el alcance de este proyecto:

- Corroborar recubrimiento de ZnO sobre los MWCNT mediante técnicas de microscopía electrónica, antes y después del montaje del sensor.
- Optimizar el montaje de los MWCNT sobre un sustrato, para mejorar la reproducibilidad de los dispositivos.
- Evaluar la selectividad, el rango de censado, así como la vida útil, para determinar el rendimiento del sensor.

REFERENCIAS

- [1] FAO, *El estado mundial de la agricultura y la alimentación. Progresos en la lucha contra la pérdida y el desperdicio de alimentos*. Roma, 2019.
- [2] FAO, IFAD, UNICEF, WFP, y WHO, *The State of Food Security and Nutrition in the World 2020. Transforming food systems for affordable healthy diets*. Rome, 2020.
- [3] E. Hegnholt, S. Unnikrishnan, M. Pollmann-Larsen, B. Askelsdottir, y M. Gerard, “Tackling the 1.6-billion-ton food loss and waste crisis”, *Bost. Consult. Gr.*, pp. 1–10, 2018.
- [4] Forbes, “Cada mexicano desperdicia 158 kilos de comida al año”, 2020.
<https://www.forbes.com.mx/cada-mexicano-desperdicia-158-kilos-de-comida-al-ano/> (consultado may 28, 2021).
- [5] Infobae, “En México se desperdician 38,000 kilos de alimentos cada minuto”, 2020.
<https://www.infobae.com/america/mexico/2020/04/26/en-mexico-se-desperdician-38000-kilos-de-alimentos-cada-minuto/> (consultado may 28, 2021).
- [6] ONU, “Transformar nuestro mundo: la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible”, 2015.
- [7] FAO y CEPAL, “Sistemas alimentarios y COVID-19 en América Latina y el Caribe”, 2020. doi: 10.4060/cb1197es.
- [8] FAO, *Pérdidas y desperdicio de alimentos en el mundo- Alcance, causas y prevencion*. Roma, 2012.
- [9] FAO, “Perdidas y desperdicios de alimentos en Latinoamérica y el Caribe”, pp. 1–23, 2016.
- [10] E. Royte, “How ‘Ugly’ Fruits and Vegetables Can Help Solve World Hunger”, 2016.
<https://www.nationalgeographic.com/magazine/article/global-food-waste-statistics> (consultado jun. 14, 2021).
- [11] SEDESOL, “Desperdicio de Alimentos en México”.
http://www.sedesol.gob.mx/boletinesSinHambre/Informativo_02/infografia.html (consultado jun. 14, 2021).
- [12] FAO, *Prevention of post-harvest food losses fruits, vegetables and root crops a training manual*, vol. 17/2. Roma, 1989.
- [13] HLPE, *Las pérdidas y el desperdicio de alimentos en el contexto de sistemas alimentarios sostenibles. Un informe del Grupo de alto nivel de expertos en seguridad alimentaria y nutrición del Comité de Seguridad Alimentaria Mundial*. Roma, 2014.
- [14] C. Chang, “Q and A: How do plants respond to ethylene and what is its importance?”, *BMC Biol.*, vol. 14, núm. 1, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1186/s12915-016-0230-0.
- [15] W. F. Broekaert, S. L. Delauré, M. F. C. De Bolle, y B. P. A. Cammue, “The role of ethylene in host-pathogen interactions”, *Annu. Rev. Phytopathol.*, vol. 44, pp. 393–416, 2006, doi: 10.1146/annurev.phyto.44.070505.143440.
- [16] D. De Martinis, *Modification of plant development by genetic manipulation of the ethylene biosynthesis and action pathway*, vol. 6, núm. C. Elsevier Masson SAS, 2000.
- [17] B. David, “Chapter 11 - Fruit growth, ripening and post-harvest physiology”, *Plants Action 1st Ed.*, vol. 8, pp. 1–22, 2014.
- [18] FAO, *The role of post-harvest management in assuring the quality and safety of agricultural services*. 2004.
- [19] T. Gamage y V. Kumar Mishra, “Postharvest Handling and Treatments of Fruits and Vegetables”, 2007, pp. 49–72.
- [20] R. Wills y J. Golding, *Advances in Postharvest Fruit and Vegetable Technology*. CRC Press, 2016.
- [21] N. Keller, M. N. Ducamp, D. Robert, y V. Keller, “Ethylene removal and fresh product storage: A challenge at the frontiers of chemistry. Toward an approach by photocatalytic oxidation”, *Chem. Rev.*, vol. 113, núm. 7, pp. 5029–5070, 2013, doi: 10.1021/cr900398v.
- [22] R. B. H. Wills, “Advances in Postharvest Fruit and Vegetable Technology, Chapter 8: Low Ethylene Technology in Non-Optimal Storage Temperatures”, 2009, pp. 167–190.

- [23] S. H. Nile, V. Baskar, D. Selvaraj, A. Nile, J. Xiao, y G. Kai, *Nanotechnologies in Food Science: Applications, Recent Trends, and Future Perspectives*, vol. 12, núm. 1. Springer Singapore, 2020.
- [24] S. Janssen, K. Schmitt, M. Blanke, M. L. Bauersfeld, J. Wöllenstein, y W. Lang, “Ethylene detection in fruit supply chains”, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 372, núm. 2017, 2014, doi: 10.1098/rsta.2013.0311.
- [25] S. M. Cristescu, J. Mandon, D. Arslanov, J. De Pessemier, C. Hermans, y F. J. M. Harren, “Current methods for detecting ethylene in plants”, *Ann. Bot.*, vol. 111, núm. 3, pp. 347–360, 2013, doi: 10.1093/aob/mcs259.
- [26] L. Ma *et al.*, “A low cost compact measurement system constructed using a smart electrochemical sensor for the real-time discrimination of fruit ripening”, *Sensors (Switzerland)*, vol. 16, núm. 4, 2016, doi: 10.3390/s16040501.
- [27] X. Wang, X. Li, D. Fu, R. Vidrih, y X. Zhang, “Ethylene Sensor-Enabled Dynamic Monitoring and Multi-Strategies Control for Quality Management of Fruit Cold Chain Logistics.”, *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, núm. 20, p. 5830, 2020, doi: <https://doi.org/10.3390/s20205830>.
- [28] S. Y. Jeong *et al.*, “A New Strategy for Detecting Plant Hormone Ethylene Using Oxide Semiconductor Chemiresistors: Exceptional Gas Selectivity and Response Tailored by Nanoscale Cr₂O₃ Catalytic Overlayer”, *Adv. Sci.*, vol. 7, núm. 7, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1002/advs.201903093.
- [29] Q. Sun *et al.*, “Chemiresistive sensor arrays based on noncovalently functionalized multi-walled carbon nanotubes for ozone detection”, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 297, núm. April, p. 126689, 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.126689.
- [30] M. Krivec *et al.*, “Quantitative ethylene measurements with MO_x chemiresistive sensors at different relative air humidities”, *Sensors (Switzerland)*, vol. 15, núm. 11, pp. 28088–28098, 2015, doi: 10.3390/s151128088.
- [31] B. Saruhan, R. Lontio Fomekong, y S. Nahiriak, “Review: Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics”, *Front. Sensors*, vol. 2, núm. April, pp. 1–24, 2021, doi: 10.3389/fsens.2021.657931.
- [32] Z. Li *et al.*, “Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature”, *Mater. Horizons*, vol. 6, núm. 3, pp. 470–506, 2019, doi: 10.1039/c8mh01365a.
- [33] A. Sholehah, D. A. Pusparasmi, y B. Yulianto, “The application of zinc oxide layer as ethylene sensor”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 541, núm. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/541/1/012051.
- [34] L. Zhang *et al.*, “Facile synthesis and ultrahigh ethanol response of hierarchically porous ZnO nanosheets”, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 161, núm. 1, pp. 209–215, 2012, doi: 10.1016/j.snb.2011.10.021.
- [35] L. P. Wang *et al.*, “The detection of ethylene using porous ZnO nanosheets: utility in the determination of fruit ripeness”, *New J. Chem.*, vol. 43, núm. 8, pp. 3619–3624, 2019, doi: 10.1039/c9nj00031c.
- [36] P. Srinivasan, M. Ezhilan, A. Jayalatha, y K. K. Jayanth, “Room temperature chemiresistive gas sensors : challenges and strategies — a mini review”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, núm. 17, pp. 15825–15847, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-02025-1.
- [37] S. Barthwal, B. Singh, S. Barthwal, y N. B. Singh, “ZnO-CNT Nanocomposite Based Gas Sensors—An Overview”, *Sens. Lett.*, vol. 15, núm. 12, pp. 955–969, 2018, doi: 10.1166/sl.2017.3912.
- [38] V. Schroeder, S. Savagatrup, M. He, S. Lin, y T. M. Swager, “Carbon nanotube chemical sensors”, *Chem. Rev.*, vol. 119, núm. 1, pp. 599–663, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00340.
- [39] R. Leghrib, “Design, fabrication and characterisation of gas sensors based on nanohybrid materials”, Universitat Rovira i Virgili, 2010.
- [40] T. Han, A. Nag, S. Chandra, y Y. Xu, “Carbon nanotubes and its gas-sensing applications : A review”, *Sensors Actuators A. Phys.*, vol. 291, pp. 107–143, 2019, [En línea]. Disponible en:

<https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.03.053>.

- [41] S. Abdulla, T. L. Mathew, y B. Pullithadathil, “Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection”, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 221, pp. 1523–1534, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.08.002.
- [42] S. Kumar, V. Pavelyev, P. Mishra, y N. Tripathi, “A Review on chemiresistive gas sensors based on Carbon Nanotubes: Device and Technology transformation”, *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 283, pp. 174–186, 2018, doi: 10.1016/j.sna.2018.09.061.
- [43] Y. J. Kwon, H. G. Na, S. Y. Kang, S. W. Choi, S. S. Kim, y H. W. Kim, “Selective detection of low concentration toluene gas using Pt-decorated carbon nanotubes sensors”, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 227, pp. 157–168, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.12.024.
- [44] M. Mittal y A. Kumar, “Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning”, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 203, pp. 349–362, 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.05.080.
- [45] S. Ishihara *et al.*, “Cascade Reaction-Based Chemiresistive Array for Ethylene Sensing”, *ACS Sensors*, vol. 5, núm. 5, pp. 1405–1410, 2020, doi: 10.1021/acssensors.0c00194.
- [46] N. M. Shaalan, F. Ahmed, S. Kumar, A. Melaibari, P. M. Z. Hasan, y A. Aljaafari, “Monitoring Food Spoilage Based on a Defect-Induced Multiwall Carbon Nanotube Sensor at Room Temperature: Preventing Food Waste”, *ACS Omega*, vol. 5, núm. 47, pp. 30531–30537, 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c04396.
- [47] B. Esser, J. M. Schnorr, y T. M. Swager, “Selective detection of ethylene gas using carbon nanotube-based devices: Utility in determination of fruit ripeness”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, núm. 23, pp. 5752–5756, 2012, doi: 10.1002/anie.201201042.
- [48] H. Liu *et al.*, “Solution-Processed Gas Sensors Employing SnO₂ Quantum Dot/MWCNT Nanocomposites”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, núm. 1, pp. 840–846, 2016, doi: 10.1021/acsam.5b10188.
- [49] A. Sharma, M. Tomar, y V. Gupta, “Room temperature trace level detection of NO₂ gas using SnO₂ modified carbon nanotubes based sensor”, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, núm. 44, pp. 23608–23616, 2012, doi: 10.1039/c2jm35172b.
- [50] P. Bhat, N. K. S. K, y P. Nagaraju, “Synthesis and characterization of ZnO-MWCNT nanocomposites for 1-butanol sensing application at room temperature”, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 570, núm. April, pp. 139–147, 2019, doi: 10.1016/j.physb.2019.06.008.
- [51] D. Zhang, Y. Sun, y Y. Zhang, “Fabrication and characterization of layer-by-layer nano self-assembled ZnO nanorods/carbon nanotube film sensor for ethanol gas sensing application at room temperature”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, núm. 10, pp. 7445–7451, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3378-4.
- [52] M. T. Humayun *et al.*, “ZnO functionalization of multiwalled carbon nanotubes for methane sensing at single parts per million concentration levels”, *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 33, núm. 6, p. 06FF01, 2015, doi: 10.1116/1.4931694.
- [53] C. Marichy y N. Pinna, “Atomic Layer Deposition to Materials for Gas Sensing Applications”, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 3, núm. 21, 2016, doi: 10.1002/admi.201600335.
- [54] Y. J. Kwon *et al.*, “Synthesis, characterization and gas sensing properties of ZnO-decorated MWCNTs”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 413, núm. 2, pp. 242–252, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.290.
- [55] M. T. Humayun, R. Divan, Y. Liu, L. Gundel, P. A. Solomon, y I. Paprotny, “Novel chemoresistive CH₄ sensor with 10 ppm sensitivity based on multiwalled carbon nanotubes functionalized with SnO₂ nanocrystals”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 34, núm. 1, p. 01A131, 2016, doi: 10.1116/1.4936384.
- [56] M. T. Humayun *et al.*, “Effects of O₂ plasma and UV-O₃ assisted surface activation on high sensitivity metal oxide functionalized multiwalled carbon nanotube CH₄ sensors”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 35, núm. 6, p. 061402, 2017, doi: 10.1116/1.4993579.

- [57] S. M. George, “Atomic Layer Deposition : An Overview”, pp. 111–131, 2010.
- [58] C. Bae, H. Shin, y K. Nielsch, “Surface modification and fabrication of 3D nanostructures by atomic layer deposition”, vol. 36, núm. November, pp. 887–898, 2011, doi: 10.1557/mrs.2011.264.
- [59] M. Liu, X. Li, K. Karuturi, I. Yoong, y H. Jin, “Nanoscale Atomic layer deposition for nanofabrication and interface engineering”, 2012, doi: 10.1039/c2nr11875k.
- [60] X. L. Li, C. Li, Y. Zhang, D. P. Chu, W. I. Milne, y H. J. Fan, “Atomic layer deposition of ZnO on multi-walled carbon nanotubes and its Use for synthesis of CNT-ZnO heterostructures”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, núm. 11, pp. 1836–1840, 2010, doi: 10.1007/s11671-010-9721-z.
- [61] O. A. Romo Jimenez, “Fabricación de un fotocatalizador TiO₂/ZnO anclado sobre nanotubos de carbono verticalmente alineados”, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, 2018.
- [62] F. Morales-Lara *et al.*, “Functionalization of multiwall carbon nanotubes by ozone at basic pH. Comparison with oxygen plasma and ozone in gas phase”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, núm. 22, pp. 11647–11655, 2013, doi: 10.1021/jp4017097.
- [63] S. S. Alabsi, A. Y. Ahmed, J. O. Dennis, M. H. M. Khir, y A. S. Algamili, “A Review of Carbon Nanotubes Field Effect-Based Biosensors”, *IEEE Access*, vol. 8, pp. 69509–69521, 2020, doi: 10.1109/ACCESS.2020.2987204.
- [64] G. L. Goh, S. Agarwala, y W. Y. Yeong, “Directed and On-Demand Alignment of Carbon Nanotube: A Review toward 3D Printing of Electronics”, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 6, núm. 4, 2019, doi: 10.1002/admi.201801318.
- [65] A. Aguilar-Elguézabal, W. Antúnez, G. Alonso, F. P. Delgado, F. Espinosa, y M. Miki-Yoshida, “Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, núm. 9, pp. 1329–1335, 2006, doi: 10.1016/j.diamond.2005.10.011.
- [66] D. Dominguez *et al.*, “Low-temperature ozone treatment for carbon nanotube template removal: improving the template-based ALD method”, *J. Nanoparticle Res.*, vol. 20, núm. 9, 2018, doi: 10.1007/s11051-018-4348-6.
- [67] C. H. Lau *et al.*, “The effect of functionalization on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes”, *J. Nanoparticle Res.*, vol. 10, núm. SUPPL. 1, pp. 77–88, 2008, doi: 10.1007/s11051-008-9376-1.
- [68] M. V. Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, F. Pourfayaz, O. Alizadeh, y M. Maghrebi, “Fast and clean functionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment”, *Carbon N. Y.*, vol. 48, núm. 5, pp. 1369–1379, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.12.027.
- [69] S. Hosseini Largani y M. Akbarzadeh Pasha, “The effect of concentration ratio and type of functional group on synthesis of CNT-ZnO hybrid nanomaterial by an in situ sol-gel process”, *Int. Nano Lett.*, vol. 7, núm. 1, pp. 25–33, 2017, doi: 10.1007/s40089-016-0197-4.
- [70] H. Baccar, A. Thamri, P. Clément, E. Llobet, y A. Abdelghani, “Pt- and Pd-decorated MWCNTs for vapour and gas detection at room temperature”, *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, núm. 1, pp. 919–927, 2015, doi: 10.3762/bjnano.6.95.
- [71] B. R. C. de Menezes *et al.*, “Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites”, *J. Mater. Sci.*, vol. 53, núm. 20, pp. 14311–14327, 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2627-3.
- [72] F. A. Azri, R. Sukor, R. Hajian, N. A. Yusof, F. A. Bakar, y J. Selamat, “Modification Strategy of Screen-Printed Carbon Electrode with Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube and Chitosan Matrix for Biosensor Development”, *Asian J. Chem.*, vol. 29, núm. 1, pp. 31–36, 2017, doi: 10.14233/ajchem.2017.20104.
- [73] E. Titus, N. Ali, G. Cabral, J. Gracio, P. Ramesh Babu, y M. J. Jackson, “Chemically functionalized carbon nanotubes and their characterization using thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared, and Raman spectroscopy”, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 15, núm. 2, pp. 182–186, 2006, doi:

10.1361/105994906X95841.

- [74] T. L. do A. Montanheiro, F. H. Cristóvan, D. Tada, N. Duran, y A. P. Lemes, “Effect of MWCNT functionalization on thermal and electrical properties of PHBV/MWCNT nanocomposites”, *J. Mater. Res.*, vol. 30, núm. 1, pp. 55–65, 2015, doi: 10.1557/jmr.2014.303.
- [75] P. González Morones, C. A. Ávila Orta, D. Navarro Rodríguez, y M. G. Nelra Velázquez, “Control of the chemical composition and thickness of deposited coatings over carbon nanotubes using acrylic acid plasma”, *Afinidad*, vol. 70, núm. 563, pp. 201–205, 2013.
- [76] S. C. Her y C. Y. Lai, “Dynamic behavior of nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)”, *Materials (Basel)*, vol. 6, núm. 6, pp. 2274–2284, 2013, doi: 10.3390/ma6062274.
- [77] A. Yildirim y T. Seçkin, “In situ preparation of polyether amine functionalized MWCNT nanofiller as reinforcing agents”, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/356920.
- [78] H. Ago, “Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, núm. 38, pp. 8116–8121, 1999, doi: 10.1021/jp991659y.
- [79] G. Lu, L. E. Ocola, y J. Chen, “Room-temperature gas sensing based on electron transfer between discrete tin oxide nanocrystals and multiwalled carbon nanotubes”, *Adv. Mater.*, vol. 21, núm. 24, pp. 2487–2491, 2009, doi: 10.1002/adma.200803536.
- [80] M. Wei, C. F. Li, X. R. Deng, y H. Deng, “Surface Work Function of Transparent Conductive ZnO Films”, *Energy Procedia*, vol. 16, pp. 76–80, 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.01.014.
- [81] M. A. R. Martínez *et al.*, “Characterization of copper microelectrodes, following a homemade lithography, technique, and gold electroless deposition”, *Rev. Mater.*, vol. 21, núm. 1, pp. 252–259, 2016, doi: 10.1590/S1517-707620160001.0023.
- [82] M. K. Birhanu *et al.*, “Copper and Copper-Based Bimetallic Catalysts for Carbon Dioxide Electroreduction”, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, núm. 24, 2018, doi: 10.1002/admi.201800919.
- [83] M. Fernández Gómez, “Fabricación Y Caracterización De Contactos Metal-Semiconductor Para Microelectrónica”, 2017.
- [84] P. Shankar y J. Rayappan, “Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review”, *ScienceJet*, vol. 4, núm. 126, pp. 1–18, 2015.
- [85] A. Hannon y J. Li, “Solid state electronic sensors for detection of carbon dioxide”, *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, núm. 18, pp. 1–14, 2019, doi: 10.3390/s19183848.
- [86] N. Yamazoe, “New approaches for improving semiconductor gas sensors”, *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 5, núm. 1–4, pp. 7–19, 1991, doi: 10.1016/0925-4005(91)80213-4.
- [87] A. Yang, X. Tao, R. Wang, S. Lee, y C. Surya, “Room temperature gas sensing properties of Sn O₂ /multiwall-carbon-nanotube composite nanofibers”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, núm. 13, pp. 91–94, 2007, doi: 10.1063/1.2783479.
- [88] Y. X. Liang, Y. J. Chen, y J. H. Wang, “Low-resistance gas sensors fabricated from multiwalled carbon nanotubes coated with a thin tin oxide layer”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, núm. 4, pp. 666–668, 2004, doi: 10.1063/1.1775879.
- [89] H. J. Kim y J. H. Lee, “Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview”, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 192, pp. 607–627, 2014, doi: 10.1016/j.snb.2013.11.005.