



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



**Síntesis de nanoestructuras de SnO_2 por medio del método
hidrotermal para la detección de ácido acético.**

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el título de
Ingeniero en Nanotecnología.

Presenta

Assael Godoy Mendoza.

Director

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez.

Codirector

Dr. Guillermo Amaya Parra.

Ensenada Baja California, México. 30 de octubre 2023.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**"Síntesis de nanoestructuras de SnO_2 por medio del método hidrotermal para la
detección de ácido acético"**

TESIS

Para obtener el grado de

INGENIERO NANOTECNOLOGÍA

que presenta:

Assael Godoy Mendoza

Aprobada por el siguiente comité:

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez
Director

Dr. Rubén Cesar Villarreal Sánchez
Sinodal

Dr. Guillermo Amaya Parra
Codirector

Dra. Haydee López Rodríguez
Sinodal

Dra. Eunice Vargas Viveros
Sinodal

RESUMEN.

Durante los últimos años se han estudiado ampliamente distintos nanomateriales con características específicas capaces de detectar una gran variedad de gases. Las investigaciones han indicado que el proceso de detección de diferentes moléculas está relacionado con reacciones en la superficie de los materiales, por lo que es importante que, según el gas objetivo que se desee sensor, cuente con una alta área superficial y una distribución de poros característica. En este trabajo se sintetizó de manera exitosa estructuras de SnO₂ con morfología de flor de cempasúchil. La morfología del material fue analizada utilizando un microscopio electrónico de barrido, la estructura cristalina fue analizada mediante la difracción de rayos X, la composición elemental del material se determinó por medio de dos técnicas distintas; espectroscopía de rayos X de energía dispersiva y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X. Se identificaron y analizaron distintos compuestos químicos en las nanoestructuras por medio de la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier. Se determinó el área superficial y la distribución del tamaño de los poros del material por medio de la fisisorción de nitrógeno por medio de la teoría de BET y BJH. Se determinó que el material cuenta con gran potencial para el desarrollo de dispositivos con la capacidad de detección de ácido acético, debido a sus características químicas, sin embargo, es necesario aumentar el área superficial al igual que modificar la distribución del tamaño de los poros del mismo para focalizar el sentido de las moléculas de ácido acético.

Palabras clave: sensor, nanomateriales, ácido acético, óxidos metálicos.

ABSTRACT.

In recent years, a variety of nanomaterials with different features for gas sensing have been widely studied. These studies have shown that the sensing of a specific molecule is based on the process between the molecule itself and the surface of the material. It is of major importance, that given the gas we seek to sense, the material has a specific porosity and surface area. In this work, we have successfully synthesized SnO₂ *cempasúchil* nanoflowers. The morphology of the material was analyzed using a Scanning Electron Microscope. The structure of the material was studied by X-ray diffraction. Elemental composition was measured and compared by two different techniques: Energy Dispersive Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Fourier Transformed Infrared Spectroscopy was carried out in order to analyze chemical compounds in the nanostructure. BET surface area and porosity of the material are also reported. It was determined that the material has potential for sensing acetic acid due to its chemical properties, however it is necessary to increase the surface area as well of the modification of the porosity in order to enhance the specificity for acetic acid.

Key words: sensor, nanomaterials, acetic acid, metal oxides.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) y las personas que lo conforman por el apoyo brindado cada que lo requería y existía la oportunidad. A la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) y sus integrantes por otorgar las herramientas necesarias para forjar mi lado profesionista.

A mis directores Dr. Hugo Alejandro Borbón y Dr. Guillermo Amaya les agradezco profundamente, quienes de manera incansable me brindaron su apoyo, valiosos consejos y aliento constante. Siempre mostraron una disposición genuina y un interés sincero en mi crecimiento académico, manteniendo en mente objetivos claros y alcanzables. Además de su rol jerárquico en esta tesis, agradezco que hayan demostrado un espíritu de compañerismo.

A mis sinodales, Dra. Eunice Vargas Viveros, Dra. Haydeé López Rodríguez y Dr. Rubén César Villarreal. Ustedes han sido una parte importante en mi desarrollo como estudiante, las enseñanzas impartidas por ustedes se han grabado en mí y gracias a su labor colectivo que se desarrolló ese interés de investigación y superación personal como ingeniero en nanotecnología.

A mi familia, porque en el sendero inexplorado que elegí, alejado de la docencia, ustedes optaron por confiar en mis elecciones. Agradezco profundamente su inquebrantable respaldo y su interés constante en que este proyecto culminara en un aporte a mi crecimiento profesional. Gracias porque su paciencia se extendió fuera de los límites del tiempo previsto y aun así demostraron un apoyo incondicional. Aunque a veces he titubeado en pedir ayuda, siempre caminé confiado, sabiendo que en cualquier desafío ustedes estarían ahí para guiarme.

A los amigos que me acompañaron a lo largo de mi trayectoria académica, tanto aquellos que se sumaron recientemente como con los que comparto una historia de años; Abigail Leal, Anahí Wood, Ramsses E. Soberanes, Renee F. Espinoza, Edgar Jiménez, José Luis Zamora, Sergio Piñeiro, Arantxa García y Juan Pablo Herrera, ustedes son testigos de los desafíos y logros que atravesé en el desarrollo de esta tesis, y estuvieron a mi lado brindando apoyo incondicional. Siempre me alentaron con palabras de ánimo y demostraban una emoción sincera por cada avance que lograba. Cada uno de ustedes contribuyó a mi crecimiento como individuo y fue un faro de orientación en momentos de incertidumbre.

Agradezco a los proyectos DGAPA-UNAM IN111622, IN108821, IN119023, IN103220. A los subsidios CONAHCyT: Investigación de Ciencia Básica A1-S-9070 y A1-S- 26789; FORDECyT 272894; SENER-CONACyT-117373, por el apoyo financiero parcial.

Asimismo, agradezco a Israel Gradilla, E. Murillo, Francisco Ruiz, Luis Arce, Eloisa Aparicio, David Domínguez, Jonathan Rodríguez y Oscar Romo por su apoyo técnico.

ÍNDICE

RESUMEN.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	3
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 ANTECEDENTES.....	3
1.2.1 BACTERIAS DEL ÁCIDO ACÉTICO.....	3
1.2.1.1 <i>Las bacterias del ácido acético en la fermentación del vino.</i>	3
1.2.2 NANOMATERIALES PARA LA DETECCIÓN DE GASES.	4
1.2.2.1 NANOTUBOS DE CARBONO (CNTs)	5
1.2.2.2 <i>Grafeno.</i>	6
1.2.2.3 <i>Semiconductores de óxidos metálicos.</i>	7
1.2.2.4 <i>Dióxido de estaño.</i>	8
1.2.2.5 <i>Molécula de ácido acético.</i>	8
1.2.2.6 <i>Detección de ácido acético con nanomateriales.</i>	9
1.2.3 NANOFLORES DE SnO_2	13
1.2.4 MÉTODO HIDROTHERMAL PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.	16
1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	17
1.4 OBJETIVOS.....	18
OBJETIVOS GENERALES.	18
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
1.5 HIPÓTESIS.....	19
1.6 JUSTIFICACIÓN	19
2 METODOLOGÍA	22
2.1 SÍNTESIS DE NANOFLORES DE SnO_2	22
2.1.1 <i>Precursores.</i>	22
2.1.2 <i>Obtención de nanoflores de SnO_2</i>	22
2.1.3 <i>Caracterización de las nanopartículas.</i>	24
3. RESULTADOS.....	25
3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	25
3.2 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	26
3.3 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).	28
3.4 ESPECTROSCOPÍA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).	30
3.5 ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X (XPS).....	31
3.6 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO (BET).....	35
4. CONCLUSIONES	37
5. TRABAJOS FUTUROS	38
REFERENCIAS.....	39
ANEXOS.....	44
DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	44
<i>Contribuciones de diferentes especies.</i>	44
ACTIVIDADES ADICIONALES REALIZADAS EN LA TESIS.....	44

Diseño de electrodos 44
Pruebas eléctricas..... 46
Resultados preliminares de las pruebas eléctricas. 48

ÍNDICE DE FIGURAS.

[FIGURA 1] TIPOS DE NANOTUBOS DE CARBONO [21].	5
[FIGURA 2] MECANISMO DE REACCIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO DE NANO VARILLAS DE CUO – CNTS [24].	6
[FIGURA 3] ESTRUCTURA IDEALIZADA DE UNA HOJA DE GRAFENO [27].	6
[FIGURA 4] ESTRUCTURA DEL GRAFENO ADSORBIDO EN ZNO. (A) REPRESENTACIÓN ILUSTRATIVA Y (B) MICROGRAFÍAS OBTENIDAS POR MEDIO DE SEM DE LA MUESTRA COMPUESTA DE UNA MEZCLA DE 10 WT% DE GRAFENO Y ZNO. IMAGEN ADAPTADA DE [28].	7
[FIGURA 5] REPRESENTACIÓN ILUSTRATIVA DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA DE (A) MOLÉCULA DE DIÓXIDO DE ESTAÑO (SnO ₂) Y (B) MOLÉCULA DE ÁCIDO ACÉTICO (CH ₃ COOH).	8
[FIGURA 6] ILUSTRACIÓN REPRESENTATIVA DEL SENSOR FABRICADO CON CUO MESOPOROSO [35].	9
[FIGURA 7] ESQUEMA DEL SENSOR DE GAS FABRICADO. IMAGEN RECUPERADA DE [36].	10
[FIGURA 8] ESQUEMA DEL SENSOR DE GAS FABRICADO [37].	10
[FIGURA 9] ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL SISTEMA DE SÍNTESIS DE LOS NANOCINTAS DE CDS _x SE _{1-x} EN UN HORNO TUBULAR DE ALTA TEMPERATURA [38].	11
[FIGURA 10] ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL SENSOR A BASE DE NANOCINTAS DE CDS _x SE _{x-1} [38].	11
[FIGURA 11] MICROGRAFÍA B) POR SEM DE LAS FIBRAS PRECURSORAS DE In ₂ O ₃ C) DE ALTA RESOLUCIÓN POR SEM DE LAS FIBRAS PRECURSORAS DE In ₂ O ₃ D) DE BAJA MAGNITUD POR SEM DE LAS NANOFIBRAS CALCINADAS DE In ₂ O ₃ Y E) DE ALTA RESOLUCIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE In ₂ O ₃ [39].	12
[FIGURA 12] ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL SENSOR DE GAS[40].	13
[FIGURA 13] MICROGRAFÍA POR FESEM DE LAS NANOFLORES DE SnO ₂ [42].	14
[FIGURA 14] DIAGRAMA ILUSTRATIVO DEL SENSOR A BASE DE NANOFLORES DE SnO ₂ [43].	14
[FIGURA 15] IMAGEN DE LAS NANOFLORES SINTETIZADAS [44].	15
[FIGURA 16] IMAGEN DE SEM DE ALTA MAGNIFICACIÓN DE LAS NANOFLORES DE SnO ₂ . IMAGEN RECUPERADA DE [45].	16
[FIGURA 17] DIAGRAMA DE UNA AUTOCLAVE TÍPICA PARA UN PROCESO DE HIDROTHERMAL. FIGURA ADAPTADA DE [50].	17
[FIGURA 18] DIAGRAMA ILUSTRATIVO DE LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE SnO ₂ .	23
[FIGURA 19] (A) DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA SnO ₂ PREVIA AL TRATAMIENTO TÉRMICO Y (B) DIFRACTOGRAMA SnO ₂ CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C.	26
[FIGURA 20] IMÁGENES OBTENIDAS DEL SEM. (A) MAGNIFICACIÓN DE LA AGRUPACIÓN DE LÁMINAS Y (B) ESTRUCTURA GENERAL.	27
[FIGURA 21] MICROGRAFÍAS OBTENIDAS DEL SEM (A), (B) PREVIAS AL TRATAMIENTO TÉRMICO Y (C), (D) CON EL TRATAMIENTO TÉRMICO.	27
[FIGURA 22] ESPECTROS DE SnO ₂ SIN TRATAMIENTO TÉRMICO (LÍNEA AZUL) Y CON UN TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C (LÍNEA ROJA).	28
[FIGURA 23] AJUSTE DE BANDAS DE LOS ESPECTROS EN LA REGIÓN DE 1000-400 CM ⁻¹ DE LA MUESTRA (A) SnO ₂ Y (B) SnO ₂ -TT.	29
[FIGURA 24] ESPECTROS DE DISPERSIÓN DE RAYOS X DEL SnO ₂ (A) SIN TRATAMIENTO TÉRMICO Y (B) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500 °C.	30
[FIGURA 25] ESPECTRO GENERAL DE XPS DEL SnO ₂ .	31
[FIGURA 26] VENTANA DE ALTA RESOLUCIÓN DE Sn3D DE LA MUESTRA (A) SnO ₂ Y (B) SnO ₂ -TT.	32
[FIGURA 27] VENTANA DE ALTA RESOLUCIÓN DE O1S DE LA MUESTRA (A) SnO ₂ Y (B) SnO ₂ -TT.	33
[FIGURA 28] VENTANA DE ALTA RESOLUCIÓN DE C1S DE LA MUESTRA (A) SnO ₂ Y (B) SnO ₂ -TT.	34
[FIGURA 29] ISOTERMA DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE SnO ₂ Y DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE POROS.	35

[FIGURA 30] ISOTERMA DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE LA MUESTRA $\text{SNO}_2\text{-TT}$ Y DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE LOS POROS.	36
--	----

ÍNDICE DE TABLAS.

TABLA 1 CUADRO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS DE DIVERSOS NANOMATERIALES CON CAPACIDAD DE DETECCIÓN DE GASES.....	20
TABLA 2 LISTA DE MATERIALES REQUERIDOS PARA LA SÍNTESIS.....	22
TABLA 3 PESOS ATÓMICOS DE LAS MUESTRAS DE SNO_2 OBTENIDOS POR MEDIO DE EDS.....	30
TABLA 4 ENERGÍAS DE ENLACE DE LAS ESPECIES EN LA MUESTRA SNO_2	32
TABLA 5 PESOS ATÓMICOS DE LAS MUESTRAS DE SNO_2 OBTENIDOS POR MEDIO DE XPS.	34



1. INTRODUCCIÓN

Hablar de la historia del vino mexicano es recordar la historia de México a través de una copa. Conocer el contexto histórico ayuda a comprender la importancia de la industria vitivinícola. La producción de este se remonta a los tiempos de la conquista española; para los colonizadores, el vino era un elemento muy importante dentro de su dieta diaria, utilizada como complemento en sus alimentos, como medicina e incluso para reponer energía. En México, los indígenas utilizaban las vides salvajes para fabricar una bebida similar al vino con frutas y miel. Sin embargo, debido a la alta acidez de las vides mexicanas, no era posible producir vinos de calidad [1]. Tras la importación de uvas europeas y un largo periodo de tiempo, en la década de 1920 se comienza la producción “*seria*” de vinos en México. En 1948 se funda la Asociación Nacional de Viticultores (ANV) como respuesta a las demandas que surgieron en el sector [2].

Actualmente, la industria vitivinícola genera un gran aporte en la economía mexicana. Ésta forja una facturación de alrededor de 550 millones de dólares anuales por medio de dos canales principales de distribución, la venta en la misma bodega y el denominado canal HORECA (hoteles, restaurantes y cafés) [3]. El sector vitivinícola mexicano produce casi 36 millones de litros de vino al año y ocupa alrededor de 73 mil toneladas de uva industrial, además, la industria genera más de 500 mil empleos a jornaleros, lo que la convierte en la segunda fuente de empleo en el sector agrícola mexicano [4].

México es el vigesimotercer productor de vino a nivel mundial, cuenta con una capacidad productiva de dos millones ciento cuarenta y cuatro mil setecientos veinticinco cajas; contando con seis mil cuatrocientas cuarenta y siete hectáreas de viñedos, siendo Baja California, Coahuila, Querétaro y Guanajuato los estados que concentran el 72% de la producción nacional.

Es un hecho que las cifras de producción de vino mexicano continúan en ascenso. El 28 de abril del 2018 el congreso de la Unión aprobó la Ley de Fomento a la Industria Vitivinícola Nacional, legislación que establece el primer marco regulatorio para el impulso, fomento, promoción y difusión de las actividades relacionadas al sector vitivinícola en México [5]. Además, en el *Concours Mondial de Bruxelles*¹ 27°, se reconoció a los vinos mexicanos de Baja California con 9 medallas Gran Oro, 29 medallas de Oro y 30 medallas de plata de diferentes etiquetas, provenientes de los valles de la misma entidad [6].

1 *Concours Mondial de Bruxelles* es un certamen el cual está organizado en 4 sesiones distintas para evaluar cada tipología de vino de forma profesional. Las evaluaciones están a cargo de expertos especializados seleccionados por sus conocimientos y su capacidad para catar todo tipo de vinos según sus peculiaridades.



Los valles vitivinícolas de Baja California se ubican entre los municipios de Ensenada, Tecate y Tijuana; y es en Ensenada donde se localizan 166 de las 195 unidades de producción de vid de la entidad, es aquí donde se concentra el 90% de la superficie cultivada de la entidad en las regiones de Valle de Guadalupe, San Vicente, Santo Tomás, Ejido Uruapan, San Antonio de las Minas, entre otras [7].

Dentro del Valle de Guadalupe se encuentran pequeñas y medianas empresas que constituyen un 77% y las grandes empresas que representan un 23%. Las empresas pequeñas cuentan con una producción anual menor a 5,000 cajas de vino, empresas las cuales en su mayoría son familiares, utilizan técnicas artesanales para la elaboración de *vinos de autor*² con ediciones limitadas, elaborados en cantidades pequeñas y para un público selecto [8].

Además de esto, en el 2019, el cultivo de la vid generó una derrama económica superior a la cifra de \$431 millones de pesos en Baja California. En el Distrito de Desarrollo Rural 001, Zona Costa, (DDR 001) que incluye los municipios de Tecate, Tijuana, Playas de Rosarito y Ensenada, se contó con una superficie de 4,058 hectáreas sembradas. De éstas, 3,830 hectáreas fueron cosechadas. Dicha cosecha generó una producción de 18,387 toneladas del fruto que, en su mayoría, son utilizadas para la elaboración de vinos y una mínima parte para la venta en fresco [9].

Aunque los gustos en los vinos pueden llegar a ser subjetivos, existen ciertos parámetros generalizados que pueden indicar la buena calidad del mismo. JJ Buckley define cuatro indicadores de la calidad del vino; estos son: la *complejidad*, que se refiere a la cantidad de notas que se pueden apreciar a medida que se degusta un vino, un vino de menor calidad tendrá una o dos notas principales mientras que uno de mayor calidad tiene la capacidad de demostrar diferentes sabores a medida que avanza la degustación. La *tipicidad* que se asocia a cuánto se ve y sabe el vino como debería. La *intensidad y acabado*, este indicador propone que vinos de alta calidad expresan sabores intensos y un final persistente con sabores que se mantienen después de haber tragado el vino. Y finalmente el *balance*, donde se perciben como vinos de menor calidad aquellos donde uno o dos componentes se destacan por encima de los demás [10].

Es evidente que la industria vitivinícola en México es una actividad de suma relevancia. Ésta genera un aporte en la economía mexicana, otorga empleos desde el sector primario con la vendimia, el sector secundario con la producción del vino e incluso el sector terciario con el consumo del vino de manera guiada en bodegas de vinícolas. Pero, al igual que en todos los sectores, existen percances que surgen de la realización de estas actividades. En el vino se pueden encontrar aromas no deseados que se denominan globalmente como defectos o alteraciones organolépticas. Muchos de ellos tienen un carácter subjetivo, pudiendo ser agradables para algunos y desagradables para otros [11].

2 vinos de autor: Los vinos de autor suelen ser vinos de gran calidad. Al ser los vinos de autor una propuesta personal de un enólogo o de una bodega, los productores intentan dar lo mejor de sí mismos, por lo que, si consiguen plasmar su visión en la elaboración final, el vino resultante será sin duda de alta calidad.



Es evidente que la industria vitivinícola en México es una actividad de suma relevancia. Ésta genera un aporte en la economía mexicana, otorga empleos desde el sector primario con la vendimia, el sector secundario con la producción del vino e incluso el sector terciario con el consumo del vino de manera guiada en bodegas de vinícolas. Pero, al igual que en todos los sectores, existen percances que surgen de la realización de estas actividades. En el vino se pueden encontrar aromas no deseados que se denominan globalmente como defectos o alteraciones organolépticas. Muchos de ellos tienen un carácter subjetivo, pudiendo ser agradables para algunos y desagradables para otros [11].

Es de suma importancia contar con dispositivos que ayuden a regular estos factores que influyen en la calidad del producto mismo. En este trabajo se presentará una alternativa para el monitoreo de la sobreproducción de ácido acético volátil con el diseño de un sensor a base de nanoestructuras de SnO_2 .

1.2 ANTECEDENTES

Las bacterias acidófilas pueden crecer en sustratos con un pH inferior a 5. Este tipo de bacterias están compuestas por dos grupos principales: bacterias de ácido acético y bacterias de ácido láctico. Estas últimas juegan un papel muy importante en la fermentación del vino, ya que se encargan de la fermentación maloláctica. Por otra parte, las bacterias del ácido acético son relacionadas con el proceso del deterioro del vino, principalmente por la producción de ácido acético, acetaldehídos y etanoato de etilo [12].

1.2.1 Bacterias del ácido acético.

Las bacterias del ácido acético (AAB, *Acetic Acid Bacteria*) son un grupo de microorganismos que se agrupan dentro de la familia *Acetobacteraceae*, tienen una característica muy singular de oxidar el alcohol en ácido acético. Estas bacterias son utilizadas en la industria alimenticia como participantes principales en la producción de algunas bebidas como vinagre, cocoa, kombucha y otras bebidas similares, sin embargo la proliferación de estas pueden traducirse en el deterioro de las mismas [13]. En la industria vinícola, las AAB son relacionadas con un defecto en el vino conocido como “vino picado”. En caso de la proliferación de las AAB se genera una alta concentración de acidez volátil, la cual se traduce en un desperfecto en la calidad del vino [12]. La acidez volátil se define como una medida de los ácidos volátiles en el vino. El principal ácido volátil en los vinos es el ácido acético, que es también el principal ácido asociado con el olor y sabor del vinagre [14].

1.2.1.1 Las bacterias del ácido acético en la fermentación del vino.

Una manera sencilla de identificar de manera cualitativa la cantidad de AAB es por medio de la salud de la uva. En uvas saludables, el rango de bacterias presentes no es mayor a $10^2 - 10^3$ CFU (*Colony-forming units* [CFU]/mL) mientras que en uvas dañadas o infectadas aumentan en varios órdenes de magnitud [15].

Los procesos estandarizados de la vinificación cuentan con una metodología rigurosa para evitar cualquier deterioro del producto final. Gran cantidad de estudios confirman que es poco probable que este tipo de bacterias crezcan durante la fermentación alcohólica debido a que las condiciones anaeróbicas que generalmente prevalecen en los procesos del vino y la presencia de anhídrido sulfuroso libre suelen considerarse como medios adecuados para prevenir el deterioro del vino debido a las AAB [16]. En cuestión de las diferentes especies, estos estudios coinciden que las especies principales presentes en el mosto, *G. oxydans*³, gradualmente desaparecen durante los primeros días de la fermentación y es improbable encontrarlas en el vino [12]. A pesar de lo descrito, *Guillamón et al.* analizaron los efectos de algunas prácticas enológicas sobre las poblaciones del ácido acético. En particular, el análisis de las cepas reveló que algunas de las cepas derivadas de la uva sobrevivieron durante la fermentación alcohólica y algunas de ellas se enriquecieron en el mosto después del ingreso a la bodega.

En términos generales la filtración o clarificación del mosto está planificado para la reducción de la población de las AAB y por lo tanto la prevención del riesgo en el deterioro del vino. Sin embargo, una vez que el proceso de la fermentación alcohólica termina, existen otros procesos posteriores tales como el trasiego⁴ el cual genera la aeración del vino y puede conducir a la proliferación de las AAB. Consecuentemente, estas poblaciones pueden alcanzar nuevas cantidades de alrededor de 10⁶ CFU/mL en vino almacenado. Dichas poblaciones de AAB sobrevivientes de la fermentación alcohólica pueden proliferar rápidamente en vinos almacenados con tan solo 7.5 mg/L de oxígeno. *Joyeux et al.* reportaron que las bacterias *A. aceti* pueden sobrevivir durante el almacenamiento del vino en barricas y que la cantidad de oxígeno que penetra la madera es alrededor de 30 mg/L en un año [15].

1.2.2 Nanomateriales para la detección de gases.

La nanociencia es el estudio de los procesos fundamentales que ocurren en las estructuras de un tamaño entre 1 a 100 nanómetros, las cuales se conocen como nanoestructuras. La nanotecnología es el área de investigación que estudia, diseña y fabrica materiales o sistemas a escalas nanoscópicas y les da alguna aplicación práctica [17]. Los nanomateriales son un tema de interés para investigadores de todas las áreas debido a que a esta escala surgen propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y de otro tipo que son realmente únicas. Estas propiedades emergentes tienen grandes aplicaciones potenciales en electrónica, medicina y otros campos [18].

Particularmente, los nanomateriales han sido de gran interés para la detección de gases debido a su alta área superficial. Los nanotubos de carbono (CNTs); nanoalambres, nanorodillos y nanocintas de óxido de metal semiconductor; nanopartículas (NPs) metálicas, de diamante y otras; grafeno; y combinaciones de estos que forman

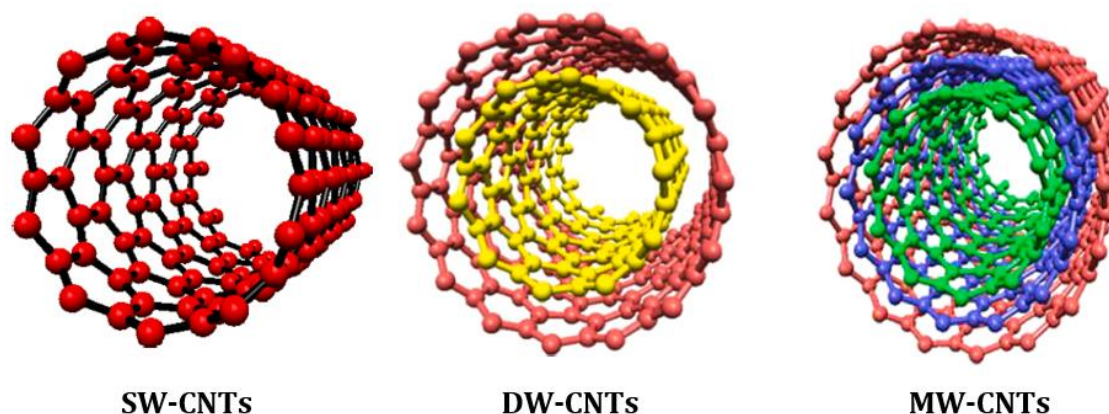
³ *G. Oxydans*: es una bacteria aerobia gramnegativa perteneciente a la familia Acetobacteraceae.

⁴ *trasiego*: se denomina a la acción de cambiar de recipiente o contenedor al vino.

nanoestructuras más exóticas son algunas de los nanomateriales y nanoestructuras estudiadas como candidatos para la detección de gases [19].

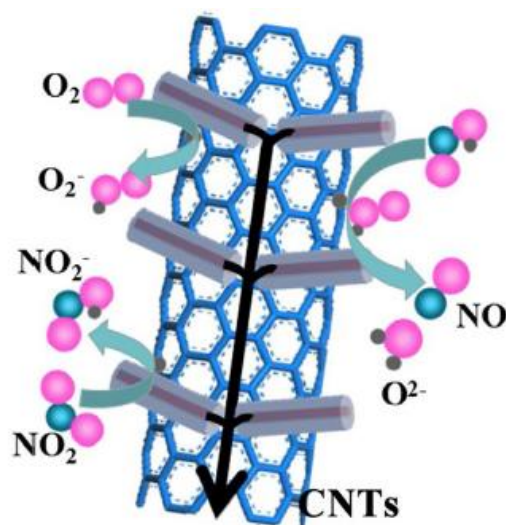
1.2.2.1 Nanotubos de carbono (CNTs)

Los CNTs son estructuras formadas de arreglos hexagonales o pentagonales de átomos de carbono con diámetros de 3 – 15 nm. Los CNTs son parte de la familia de los fullerenos los cuales son alótopos de carbono, descubiertos por el equipo de Kroto [20]. Existen diferentes tipos de CNTs. Generalmente se consideran tres grandes grupos, los cuales son: *Nanotubos de carbono de pared simple (SW-CNTs)*, *Nanotubos de carbono de pared doble (DW-CNTs)* y *Nanotubos de carbono de pared múltiple (MW-CNTs)* [21]; tal como se muestran en la Figura 1.



[Figura 1] Tipos de nanotubos de carbono [21].

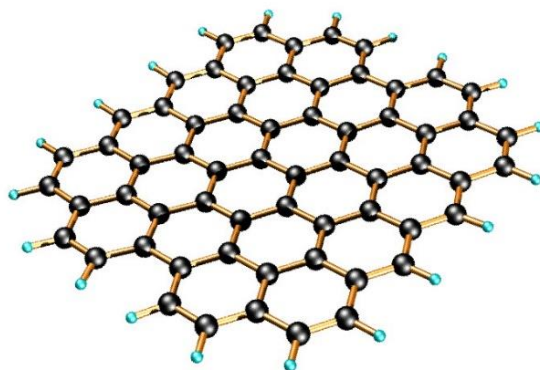
Para implementar estas NPs como sensores de gases existen diferentes métodos. La funcionalización de los CNTs es uno de las técnicas con alto potencial para el desarrollo de sensores para la detección de gases debido a que los grupos funcionales presentes en su superficie los hacen altamente reactivos y permiten absorber moléculas de manera rápida [22]. *Iordache, et al.* demostraron el desarrollo de un microsensor para la identificación de isótopos de hidrógeno por medio de NPs de paladio ancladas a MW-CNTs. Las NPs fueron ancladas en la superficie de los MW-CNTs a través de un proceso químico que involucra la micelización, a partir de una solución precursora de cloruro en un campo ultrasónico de alta densidad [23]. *Zhao et al.* obtuvieron un material unidimensional nanocompuesto de nanotubos de carbono y *nanorods* de CuO con un excelente rendimiento para la detección de gases por medio de un método de reflujo simple. Fabricaron un dispositivo con la capacidad de detectar (en su detección más baja) concentraciones de 970 ppb en un tiempo de respuesta de 6 s – 97.0 ppb NO₂ a temperatura ambiente [24]. Con este material lograron la fabricación de un sensor resistivo que funcionaba a través de un mecanismo de reacción como se muestra en la Figura 2.



[Figura 2] Mecanismo de reacción del material compuesto de nano varillas de CuO – CNTs [24].

1.2.2.2 Grafeno.

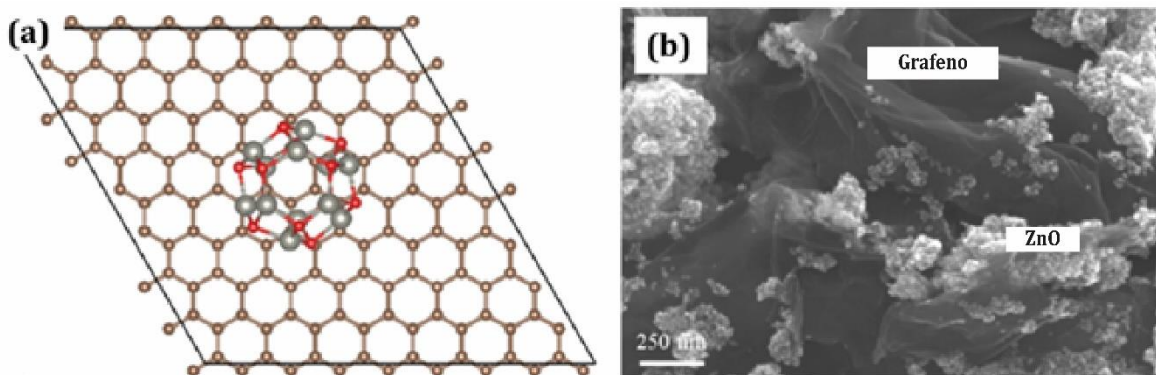
Grafeno es el nombre que se le da a una monocapa plana de átomos de carbono estrechamente empaquetados en una red de panal bidimensional [25]. Debido a su estructura en forma de capas, lo cual genera una movilidad electrónica destacable (se ha calculado teóricamente $\sim 200,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) y su gran área específica ($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), esto lo convierte en un material potencial para su aplicación en detección de gases en años recientes [26].



[Figura 3] Estructura idealizada de una hoja de grafeno [27].

Photoram et al. diseñaron y fabricaron un material nanocompuesto de óxido de zinc (ZnO) y grafeno para aplicarlo en la detección de gases. Inicialmente realizaron la síntesis de grafeno y las NPs de ZnO. Posteriormente realizaron la preparación de los sensores a base de estos materiales. En su estudio, realizaron la comparativa entre diferentes materiales puros de ZnO y grafeno, al igual que los materiales nanocompuestos: grafeno decorado con *nanoclusters* de ZnO ($\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ /grafeno), capas

híbridas de ZnO/grafeno. Los resultados demostraron que la respuesta de los sensores a base de ZnO pueden aumentar la respuesta de detección de etanol agregando una cantidad apropiada de grafeno en porcentaje de peso [28]. El material que se puede apreciar en la Figura 4 es un ejemplo de un material compuesto de grafeno con nanopartículas de ZnO que mejora la capacidad de detección de distintos gases.



[Figura 4] Estructura del grafeno adsorbido en ZnO. (a) representación ilustrativa y (b) micrografías obtenidas por medio de SEM de la muestra compuesta de una mezcla de 10 wt% de grafeno y ZnO. Imagen adaptada de [28].

1.2.2.3 Semiconductores de óxidos metálicos.

Los semiconductores de óxidos metálicos han sido ampliamente estudiados para el control y detección de gases dañinos debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y térmicas. Estos materiales son altamente sensibles y tienen un corto tiempo de respuesta cuando se fabrican a nanoescala. Algunos ejemplos de estos nanomateriales son: SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2 , In_2O_3 , Co_3O_4 y CuO [29]. Estos se dividen principalmente en tipo-n (que comprenden ZnO , SnO_2 , TiO_2 , etc.) y tipo-p (como CuO , NiO , Co_3O_4).

1.2.2.3.1 Óxido de cobre.

El óxido de cobre (Cu_2O) es un óxido metálico semiconductor, que ha sido reconocido como candidato para fabricar sensores de gases debido a sus propiedades ventajosas tales como rentabilidad, tiempo de respuesta corto, un amplio rango de detección de distintos gases y su alta estabilidad térmica. *Lin, et al.* analizaron la diferencia entre Cu_2O y Cu_2O modificado con nanopartículas metálicas de Au, Ag y Pd. El equipo de trabajo encontró que, entre los tres metales analizados, $\text{Au-Cu}_2\text{O}$ presentó la mayor respuesta a la detección de monóxido de carbono (CO). Además de esto reportaron que los tres nanocristales de *metal-Cu₂O* mostraron mayor sensibilidad a la detección de CO que el Cu_2O puro incluso estando a la misma concentración. Se mostró una diferencia en la respuesta de detección para el material a una concentración de 200 ppm de 1.66 y 2.80 para el Cu_2O y $\text{Au-Cu}_2\text{O}$, respectivamente [30].

1.2.2.3.2 Nanotubos de dióxido de Titanio.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991, se desarrolló un avance en la ciencia de los materiales. Gran atracción se generó hacia la síntesis, caracterización, dopaje y funcionalización de diferentes nanomateriales con geometría

tubular. Tan solo en 2013 existían más de cien mil artículos publicados acerca de “nanotubos” [31]. Específicamente óxido de titanio (TiO_2) ha sido de gran interés para su aplicación como sensores de gas debido a su alta sensibilidad, pequeño tamaño y bajo costo.

Wang et al. sintetizaron películas delgadas con capacidad de detección de gases compuestas por TiO_2 -CNTs. Los materiales fueron fabricados por medio del método de hidrotérmal simple y obtuvieron como resultados un sensor con alta sensibilidad a etanol con una temperatura de trabajo óptima de 450°C y una capacidad de detección con un rango de 10 – 500 ppm [32]. Con este trabajo se demuestra no solo la capacidad de los TiO_2 -CNTs para su aplicación en detección de gases sino una posibilidad de obtención de estos materiales por medio de métodos simples y accesibles.

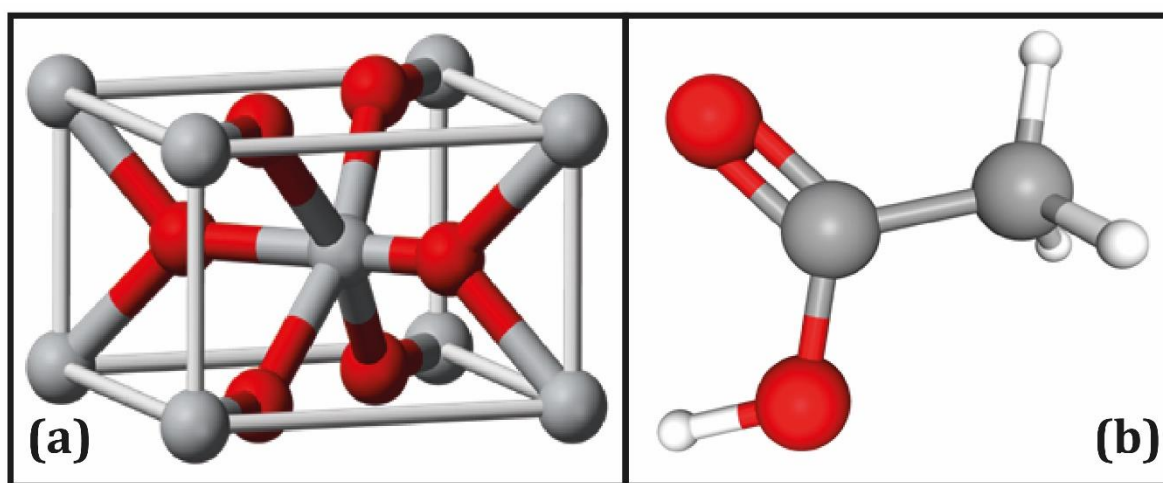
1.2.2.4 Dióxido de estaño.

El dióxido de estaño con fórmula SnO_2 (Figura 5a) y es un compuesto inorgánico que se asocia al principal mineral del estaño. Es un sólido incoloro diamagnético, una sustancia anfótera e insoluble en agua. En su estructura, es representada como rutilo, los átomos de estaño tienen seis coordenadas y los átomos de oxígeno tres. Generalmente es considerado como un semiconductor deficiente de oxígeno tipo *n*.

El SnO_2 es un compuesto ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas, destacándose como catalizador, sensor de gases, en la fabricación de varistores, conductores transparentes, electrodos, entre otros [33].

1.2.2.5 Molécula de ácido acético.

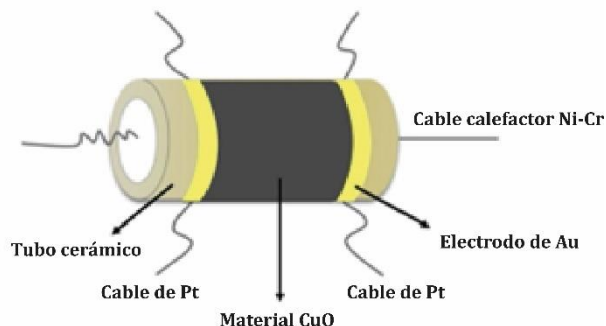
El ácido acético es una molécula mono carboxílica la cual contiene dos carbonos (Figura 5b). Es un líquido ácido incoloro y compuesto orgánico de fórmula química CH_3COOH . El ácido acético es el segundo ácido carboxílico más simple con un grupo funcional metil y un peso molecular de 60.05 g/mol [34].



[Figura 5] Representación ilustrativa de la estructura atómica de (a) molécula de dióxido de estaño (SnO_2) y (b) molécula de ácido acético (CH_3COOH).

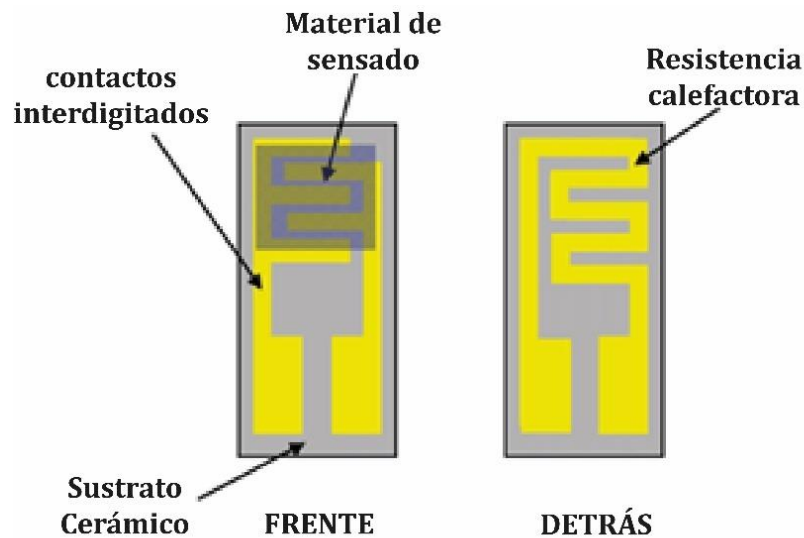
1.2.2.6 Detección de ácido acético con nanomateriales.

W. Geng et al. realizaron una síntesis de óxido de cobre (CuO) mesoporoso con poro ajustable y una alta área superficial por medio del método hidrotermal simple. Los autores, tras caracterizar las nanopartículas de CuO, desarrollaron el sensor disolviendo 5 mg del material en agua desionizada para generar una pasta la cual utilizaron para recubrir un tubo cerámico, tal como se muestra en la Figura 6. Entre las variaciones en su experimentación, encontraron que las partículas sintetizadas con 1.4056 g del precursor $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ contaban con las propiedades ideales para la detección de ácido acético debido a su alta área superficial y su distribución promedio del tamaño de sus poros. También analizaron la influencia de la cantidad de capas recubiertas en el tubo cerámico y encontraron que la muestra que contaba con 2 capas de la pasta presentaba la más alta respuesta al gas. Finalmente se reportó que el sensor contaba con una temperatura óptima de trabajo de 200 °C, una capacidad de respuesta de 27.2, tiempos de respuesta y recuperación de 71/64 s a una concentración de 100 ppm.



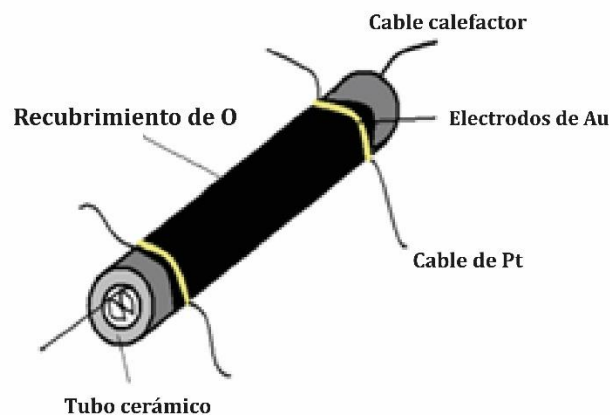
[Figura 6] Ilustración representativa del sensor fabricado con CuO mesoporoso [35].

T. Prakash et al. reportaron la fabricación de un sensor tipo resistivo a base de nanopartículas de ZnO. Las NPs fueron obtenidas por medio de un método llamado *evaporación isotérmica* utilizando albumen como bio-templete. Posterior a esto, las NPs fueron utilizadas para diseñar los sensores por medio de serigrafía en sustratos de alúmina equipados con electrodos interdigitados y un calentador de Pt localizado en la parte trasera, tal como se muestra en la Figura 7. Los autores encontraron que, a una temperatura de trabajo de 300 °C, el sensor es capaz de detectar ácido acético en un ambiente de ácido acético y agua con concentraciones desde 10 ppm. Este cuenta con tiempos de respuesta y recuperación de 15 y 180 s respectivamente.



[Figura 7] Esquema del sensor de gas fabricado. Imagen recuperada de [36].

Wang et al. partieron de la formación de nanoestructuras de ZnO dopado con praseodimio (Pr) por la técnica de electrohilado y una posterior calcinación. Una vez que caracterizaron las nanoestructuras procedieron a la fabricación del sensor. Utilizaron una cantidad de los productos calcinados y se mezclaron con agua desionizada para formar una pasta. Dicha pasta se utilizó para revestir un tubo cerámico el cual se habían impreso un par de electrodos de oro, posterior a esto se insertó un cable calefactor de Ni-Cr para la formación del sensor de gas con un lateral calentado, tal como se muestra en la Figura 8.

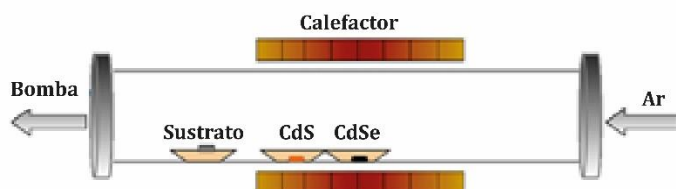


[Figura 8] Esquema del sensor de gas fabricado [37].

Se encontró que el sensor con las nanofibras de ZnO Pr-dopadas al 2% cuenta con una temperatura de operación de 380 °C, una resistencia en un ambiente de aire de 695 kΩ,

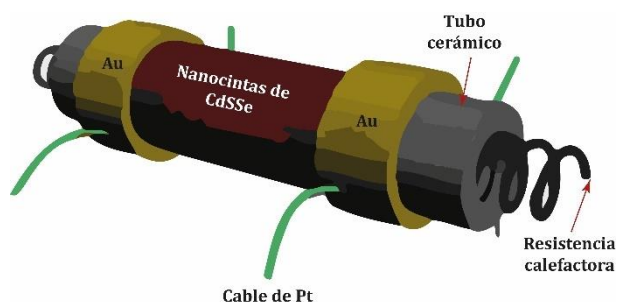
un valor de respuesta de 8.89 a 400ppm de ácido acético, tiempos de respuesta y recuperación de 47 y 51 s respectivamente [37].

J. Zhang, *et al.* optaron por la fabricación de un sensor de gas para la detección de ácido acético mejorado con luz visible. El sensor fabricado fue a base de nanocintas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, este material fue obtenido con base a *una ruta de evaporación física catalizada con metal de un solo paso*, en un tubo de cuarzo horizontal montado dentro de un horno en una sola zona, tal como se muestra en la Figura 9.



[Figura 9] Ilustración esquemática del sistema de síntesis de los nanocintas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ en un horno tubular de alta temperatura [38].

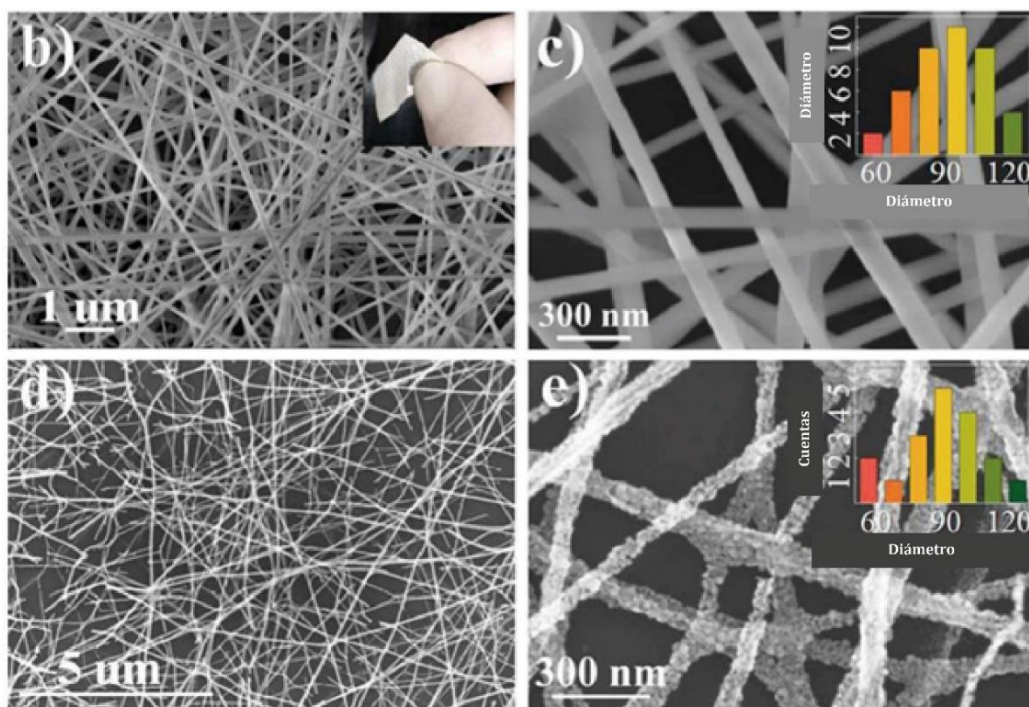
El sensor se fabricó sobre un tubo cerámico, que se despliega con dos electrodos de oro y cuatro cables de platino. Cada electrodo se pone en contacto con dos cables de platino y el cable de platino se instala al final del tubo de cerámica para conectar el dispositivo de prueba. Se empleó un serpentín compuesto de Ni-Cr a través del tubo como calentador para controlar la temperatura de funcionamiento, como se ilustra en la Figura 10.



[Figura 10] Ilustración esquemática del sensor a base de nanocintas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{x-1}$ [38].

En las mediciones de detección de gas encontraron que cuando el sensor estaba expuesto a una concentración de 100 ppm de ácido acético gaseoso la respuesta del sensor alcanzaba su valor máximo de 5.68 a una temperatura de 200 °C. Además, se investigó el rendimiento del sensor cuando este tiene una exposición a la luz visible; encontraron que la temperatura de funcionamiento óptima para el sensor se encontraba en 100 °C, sin embargo, el valor de respuesta era inferior que cuando no interaccionaba la luz, alrededor de 4.5. Esta investigación pone a exposición la posibilidad del uso de luz visible para poder disminuir la temperatura óptima de trabajo de un sensor de gas.

Y.-C. Wang, *et al.* apoyaron su investigación en la técnica de electrohilado para sintetizar nanofibras cristalinas de In_2O_3 . La estructura de las nanofibras se puede apreciar en la Figura 11. Los autores estudiaron las propiedades de detección de gases en una concentración amplia de 500 ppb a 2000 ppm. Las nanofibras se sintetizadas se calcinaron a 600 °C por 4 h. Este material se sometió a diferentes pruebas y encontraron que su mayor respuesta de detección a una concentración de 100 ppm fue de 28.4 a una temperatura ideal de operación de 250 °C; los tiempos de respuesta y recuperación del material fueron de 25/37 s, respectivamente. Además de estos se encontró que el sensor funcionaba de manera regular en el rango de 500 ppb a 1000 ppm, sin embargo, al subir la concentración de 1000 a 2000 ppm esta respuesta se veía constante, lo que indicaba una saturación del material y su límite de respuesta [39].

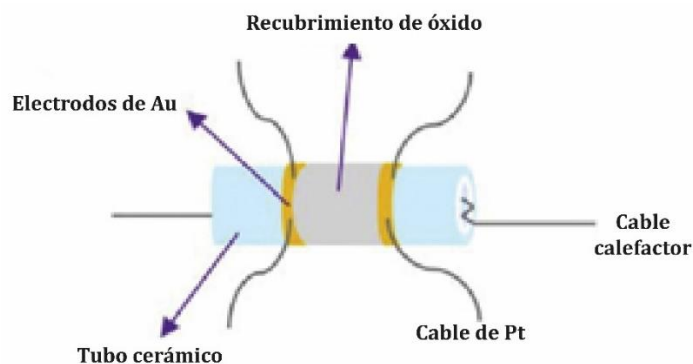


[Figura 11] Micrografía b) por SEM de las fibras precursoras de In_2O_3 c) de alta resolución por SEM de las fibras precursoras de In_2O_3 d) de baja magnitud por SEM de las nanofibras calcinadas de In_2O_3 y e) de alta resolución de las nanofibras de In_2O_3 [39].

Este material se expuso a una variedad de gases volátiles y se encontró que tiene una alta selectividad por el ácido acético, donde su capacidad de respuesta fue de 28.5 en comparación con la acetona, la cual registró la segunda capacidad de respuesta más alta de 4.7 [39].

W. X. Jin *et al.* realizaron la síntesis de nanoflores de óxido de estaño (SnO_2) controlando la hidrólisis de hidróxido de estaño ($\text{Sn}(\text{OH})_2$) y subsecuentemente calcinando los productos para desarrollar un sensor de detección de gases. En su experimentación variaron la proporción de glicol – agua ($V_g:V_a = 0, 1:2, 1:1$ y $2:1$) y encontraron que con los productos obtenidos de la muestra con proporción $V_g:V_a = 1:1$ exhibían un excelente

desempeño en la detección de ácido acético a concentraciones de 500 ppm a una temperatura de 260 °C. Similar al sensor desarrollado por *Wang et al.* los productos de nanoflores fueron pulverizados y mezclados con agua desionizada para formar una pasta. Dicha pasta se utilizó para recubrir en tubos cerámicos, que contaban con un par de electrodos de oro y cuatro cables instalados en cada extremo. También contaba con un cable calefactor de Ni-Cr en el tubo para formar el sensor de gas, tal como se muestra en la Figura 12. Encontraron que el sensor realizado cuenta con una temperatura de operación de 260 °C, un rango de detección según la concentración desde 1–6000 ppm, un valor de respuesta a una concentración de 500 ppm de ácido acético de 153 y tiempo de respuesta y recuperación de 9/10 s, respectivamente [40].

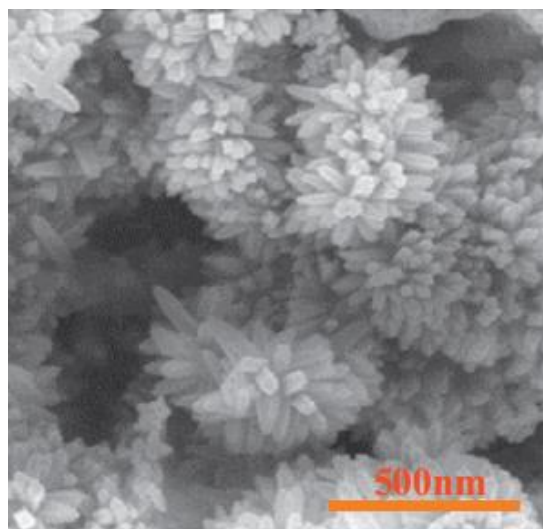


[Figura 12] Ilustración esquemática del sensor de gas[40].

Es importante resaltar que para el desarrollo de estos sensores nanoestructurados se emplearon diferencias en su síntesis. Cada síntesis demanda una diferente cantidad de recursos y tiempo. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional del tamaño y la forma de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica [41].

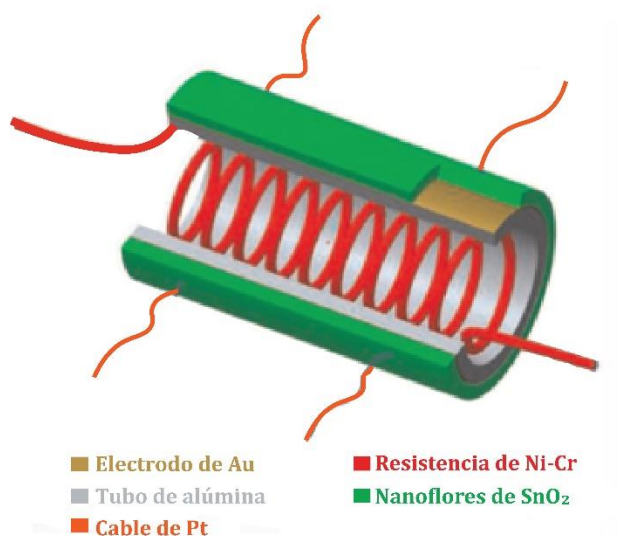
1.2.3 Nanoflores de SnO_2 .

M. Wu, et al. realizaron una síntesis de nanoflores (Figura 13) utilizando el método de hidrotermal. Los autores utilizaron hexametilentetramina, cloruro de estaño pentahidratado, etanol absoluto e hidróxido de sodio para realizar su solución precursora. Se reportó exitosamente la síntesis de nanoflores de SnO_2 con diámetro promedio de 200-400 nm las cuales estaban conformadas de nano varillas de prima tetragonal. Las nanoflores contaban con una alta selectividad por etanol con una respuesta de 58.6 a una concentración de 50 ppm a diferencia de otros gases volátiles donde el máximo valor de respuesta fue de 10 a las mismas condiciones. Se determinó que la temperatura óptima de funcionamiento es a 250 °C con una respuesta máxima de 63.1.



[Figura 13] Micrografía por FESEM de las nanoflores de SnO_2 [42].

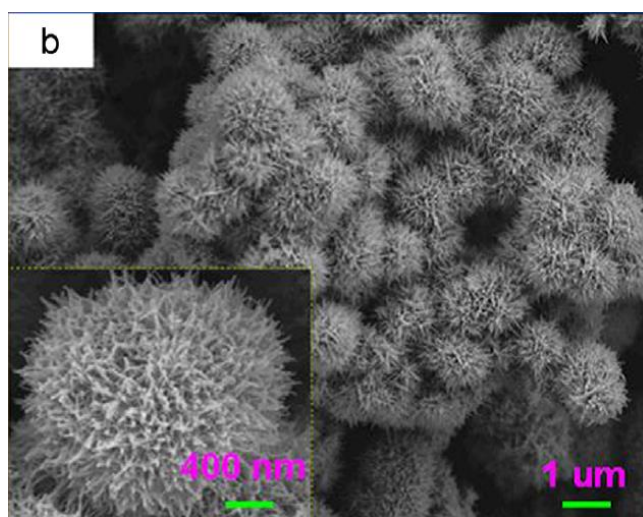
W. Zhang, et al. sintetizaron nanoflores de SnO_2 siguiendo el método de hidrotermal. A partir de una solución precursora conformada por citrato de sodio, hidróxido de sodio, agua desionizada y una mezcla de agua desionizada y etanol absoluto. Los productos obtenidos fueron nanoflores uniformemente dispersas conformadas por nano hojas ultrafinas porosas con un diámetro de partículas de $1\text{--}2\mu\text{m}$. Se realizaron pruebas con el sensor en un ambiente de gas de etanol, la temperatura óptima de funcionamiento que presentó el sensor fue a $350\text{ }^\circ\text{C}$, con capacidad de detección en un rango de $5\text{--}100$ ppm con un crecimiento en la respuesta de $13\text{--}104$ [43].



[Figura 14] Diagrama ilustrativo del sensor a base de nanoflores de SnO_2 [43].

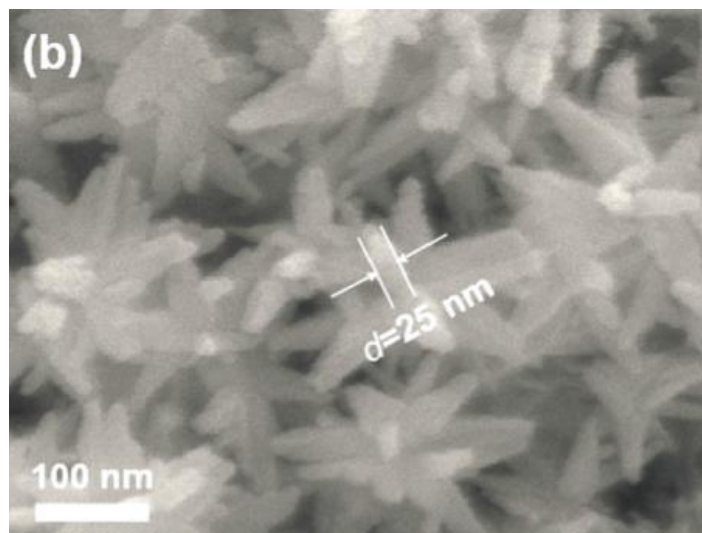
X. Kuang, et al. optaron por utilizar el método de hidrotermal partiendo de una solución precursora que estaba conformada por agua desionizada y etanol en una proporción 1:1. En la solución se utilizó NaOH , cloruro de estaño pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y

acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Las nanoflores se crecieron durante 24 h a una temperatura de 180 °C en una autoclave para finalmente lavar los productos con agua desionizada y etanol, seguida de una calcinación. Los productos obtenidos contaban con morfología de estructuras jerárquicas monodispersas similares a erizos con dimensiones de $\sim 1\text{--}1.5\text{ }\mu\text{m}$. Las flores estaban conformadas por nanocables ultrafinos bien definidos con dimensiones de 8–10 nm de diámetro y hasta 400nm de longitud, tal como se muestra en la Figura 15. Los autores variaron la corriente para determinar la corriente óptima de funcionamiento del sensor, encontraron que a 150 mA el sensor tenía la máxima sensibilidad de 32 en una atmósfera de etanol a 50 ppm. Los tiempos de respuesta y recuperación fueron de 4 y 2 s, respectivamente.



[Figura 15] Imagen de las nanoflores sintetizadas [44].

Q. Wang, et al. obtuvieron nanoflores con un tamaño alrededor de 200 nm partiendo de una síntesis de hidrotermal. Estas nanoflores fueron obtenidas a partir de una solución precursora blanquecina conformada por estannato de potasio trihidratado ($\text{KSnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), una mezcla de agua desionizada y etanol en proporción 2:1, respectivamente; y urea. Las partículas se crecieron durante 24 h en una autoclave a una temperatura de 180 °C. Finalmente se lavaron con etanol y agua desionizada para calcinarlas en un horno a una temperatura de 450 °C por 2 h. Las nanoflores se componían de múltiples nanovarillas con diámetros de alrededor de 25 nm y longitudes de 80 nm formando una estructura con diámetro de alrededor de 200 nm, tal como se muestra en la Figura 16. Tras la síntesis de las NPs se desarrolló el sensor que fue expuesto a un ambiente de acetona y se determinó que la temperatura de óptimo funcionamiento es de 170 °C con una respuesta de 29.2. El sensor fue expuesto a concentraciones del gas desde 50 hasta 200 ppm. Se encontraron tiempos de respuesta y recuperación de 3 y 30, respectivamente.



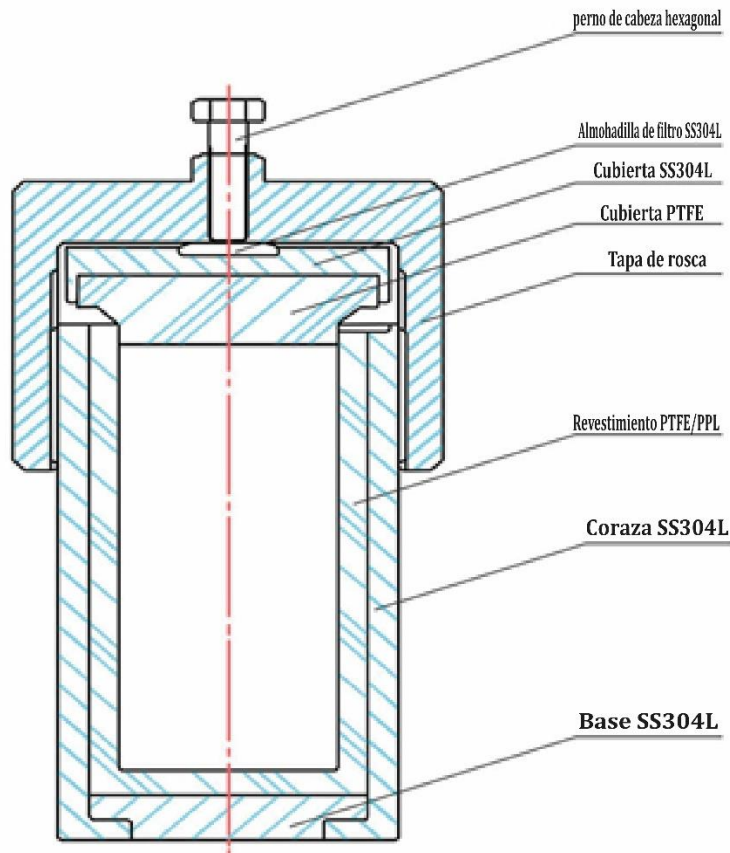
[Figura 16] Imagen de SEM de alta magnificación de las nanoflores de SnO_2 . Imagen recuperada de [45].

1.2.4 Método hidrotermal para la síntesis de nanopartículas.

El método de hidrotermal está definido como una reacción química que ocurre en un disolvente a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del disolvente en un recipiente sellado. Este método proporciona la oportunidad de controlar el tamaño de las nanopartículas y la distribución de la forma ajustando los parámetros de reacción [46]. Las condiciones de temperatura y presión facilitan la disolución de los reactivos precursores y la producción de nuevos productos por cristalización. Este método genera una ruta de reacción de un paso para generar materiales complejos. Además el uso de disolventes proporciona una alta difusividad, lo que incrementa la movilidad de los iones disueltos y mejora la mezcla de los reactivos [47].

Algunos de los parámetros principales que pueden afectar los productos obtenidos de la síntesis de hidrotermal son: el tiempo de crecimiento y la temperatura de reacción, el solvente, los precursores y la adición de surfactantes [48]. Demazeau menciona generaliza que los factores que afectan la síntesis de hidrotermal son: los *parámetros químicos* (la naturaleza de los precursores y la naturaleza del solvente) y los *parámetros termodinámicos* (temperatura, presión y tiempo de reacción) [49].

Generalmente, en un proceso típico de hidrotermal, la reacción se lleva a cabo en una autoclave (Figura 17), un recipiente hecho de una aleación metálica fuerte que sea capaz de soportar la presión generada durante el proceso de síntesis. Normalmente, dentro de las autoclaves se tiene un recipiente hecho de teflón y es en este dónde se agrega la solución precursora, éste se utiliza para evitar la corrosión y desgaste de la autoclave además de que el teflón actúa como un ambiente inerte que no influye en la reacción.



[Figura 17] Diagrama de una autoclave típica para un proceso de hidrotérmico. Figura adaptada de [50].

1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se comentó anteriormente que, en el vino, uno de sus parámetros principales es el balance, y es dentro de éste donde existen cinco componentes que determinan el mismo; la acidez, los taninos, cantidad de azúcar o dulzor, cantidad de alcohol y la presencia de los frutos [10]. Y es la acidez un parámetro muy importante que se debe regular con suma precisión. Para el vino, se consideran dos ácidos principales; la acidez proveniente de la uva (ácido tartárico, málico, cítrico, etc.) y la acidez de origen fermentario (ácido succínico, láctico y acético). Cada uno de los anteriormente mencionados se encuentran en diferentes concentraciones y aportan un sabor único al vino [51]. La alta presencia de un ácido afectaría directamente cómo se percibe el vino, al igual que su calidad y balance.

Como se describió anteriormente, la acidez volátil se define como una medición de los ácidos gaseosos del vino. Su principal ácido volátil es el ácido acético, el cual es asociado con el sabor y olor del vinagre [14]. Dentro de la industria vinícola la acidez volátil sirve para medir el estado sanitario y la conservación del mismo. Es la preocupación del enólogo durante toda la vida del vino [51].

La concentración de ácido acético presente en los vinos varía según el estilo y tipo del mismo, pero existe una regulación que determina la cantidad máxima presente de este

ácido. La concentración de acidez volátil es regulada por la oficina federal de impuestos y comercio, y los niveles permitidos para varios estilos de vino se pueden encontrar en el Código de Regulaciones Federales (Code for Federal Regulations, CFR). Según la CFR “La máxima acidez volátil, calculado como ácido acético y excluyendo el dióxido de azufre, es 0.14 g/100 mL para los vinos tintos y 0.12 g/100 mL para los vinos blancos” [14].

La Norma Oficial Mexicana (NOM-199-SCFI-2017), *Bebidas alcohólicas-Denominación, especificaciones fisicoquímicas, información comercial y métodos de prueba* establece que el límite permisible para vinos generosos de ácido acético es de 1.3 g/L. Este parámetro es considerado para vinos dulces, semidulces, secos, semisecos y cuyo aroma y sabor es semejante al producto de origen.

Aunque la concentración de ácido acético es una interpretación directa de la acidez volátil en un vino, esta representa una problemática en su detección para los enólogos o *winemakers*. Muchos productores confían de sus sentidos organolépticos para hacer la detección cuando el problema se vuelve una amenaza, asociando la presencia de alta cantidad de bacterias acéticas con la familiaridad del olor del vinagre comercial. Su relación con el vinagre es clara, sin embargo, los vinagres comerciales tienen una concentración de 3 a 9 por ciento de ácido acético, lo cual es de 30 a 90 veces los valores aceptables en el vino según el CFR [14]. Esto es preocupante debido a dos puntos principales: para el momento en que el enólogo puede detectar la presencia de las bacterias, el vino ya ha alcanzado altos niveles de concentración de ácido acético; además, la dependencia de la integridad física de una persona puede ser desfavorable ya que el olfato puede tener variaciones en su veracidad según el estado en el que se encuentre el enólogo.

Esto genera un área de oportunidad para la detección temprana de esta acidez, otorgando la variante de detectarla no sólo cuando su desarrollo es notorio para los productores de vino, sino cuando apenas sobrepasa los límites permisibles. La producción de materiales con la capacidad de detección de distintos gases que ayuden a sensar estos parámetros podría ayudar a prevenir la proliferación de las bacterias y dar oportunidad a los productores para determinar el futuro del lote de vino.

1.4 OBJETIVOS

Objetivos generales.

Realizar la síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de estaño con estructura de flor por el método de hidrotermal simple con una alta área superficial y una porosidad variable para la detección de ácido acético en la identificación de problemáticas latentes en la industria alimenticia y vinícola.

Objetivos específicos.

- Sintetizar nanopartículas con geometría de nanoflores de SnO₂ por medio del método hidrotermal simple.
- Observar la morfología de las nanoflores por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Identificar la estructura de las nanoflores por medio de difracción de rayos X (XRD).
- Conocer la composición elemental de las nanoflores por medio de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).
- Determinar el área superficial y la distribución del tamaño de los poros del material sintetizado por medio de fisisorción de nitrógeno (BET).

1.5 HIPÓTESIS

Las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas por medio del método hidrotermal simple contarán con geometría de nanoflores y una alta área superficial con una distribución de tamaño de poros variable.

1.6 JUSTIFICACIÓN

Es evidente que la industria vitivinícola tiene un gran peso en Baja California, específicamente es importante para Ensenada, ya que representa el 90% de la superficie cultivada de la entidad [7]. Aunque existe una gran cantidad de empresas consolidadas que emprenden la producción de vino con altos estándares de calidad y procesos definidos que ayudan a erradicar las problemáticas de deterioro del mismo, es importante también identificar aquellos vinicultores que comienzan a abrir el camino para el desarrollo de sus productos, mismos que pueden necesitar la ayuda de vías alternas para la detección de ciertas problemáticas.

Las AAB se pueden presentar en diferentes partes en la producción de vinos. Estas pueden afectar negativamente la calidad en etapas como la maduración de la uva en el viñedo, la preparación del mosto, la fermentación alcohólica, la fermentación maloláctica, en la fase de maduración y en el envasado. Como ya se discutió anteriormente, la concentración de estas bacterias puede disminuir a medida que la fermentación alcohólica avanza debido a las condiciones anaeróbicas que prevalecen, sin embargo, tras la finalización de la fermentación alcohólica y maloláctica, los vinos tintos son usualmente madurados en tanques o barricas y embotellados por años previa a su venta [52].

Cuando se manejan barricas de primer uso estas no contienen presencia de levaduras o bacterias. No obstante, tras la producción del primer lote es normal reutilizar las barricas para posteriores lotes. Aunque existen procedimientos para el lavado de las barricas, la naturaleza porosa de la madera puede proveer un entorno relativamente protegido para que bacterias como las AAB permanezcan en la misma e infecten nuevos

lotes de vino cuando las condiciones son adecuadas [53]. También, en el proceso de trasiego del vino genera la aeración del vino que puede guiar a que las AAB proliferen. Por eso mismo, es importante tener la capacidad de detectar cuando estas bacterias presentes en el vino van más allá de sus rangos permisibles o deseados.

Los nanomateriales y las nanoestructuras han sido estudiadas para su posible aplicación en la detección de gases. Estos materiales son altamente atractivos en este campo debido a su relación entre su extremadamente alta área superficial y la masa o su volumen, lo que potencialmente les confiere una alta sensibilidad debido a la gran cantidad de sitios de unión molecular disponible, además de sus propiedades eléctricas [19].

Para la producción de nanomateriales existe una gran cantidad de métodos los cuales varían en su fundamento o precursores. Según las propiedades que se busquen, las aplicaciones a las cuales estén destinados o las características intrínsecas del material, será el método de síntesis y materiales que se utilizarán. Como se discutió en la sección 1.2.4 y 1.2.5 los nanomateriales para la detección de gases pueden obtenerse a través de síntesis como procesos químicos, método de hidrotermal, evaporación isotérmica, electrohilado, etc.

A continuación, en la Tabla 1 se muestran diferentes trabajos realizados por distintos autores. Para una estandarización y mejor comparativa entre los resultados se toman las condiciones de ácido acético como gas objetivo y la temperatura óptima de operación, valor de respuesta y tiempo de respuesta/recuperación a 100 ppm.

Tabla 1

Cuadro comparativo de los resultados de diversos nanomateriales con capacidad de detección de gases.

Material	Concentración máx. (ppm)	Concentración mín. (ppm)	Temperatura óptima de operación (°C)	Valor de respuesta a 100ppm	Ref.
CuO mesoporoso	1000	10	200	27.2	(W. Geng, et al., 2021)
NPs de ZnO*	-	10	300	~35	(Prakash, et al., 2013)
ZnO dopadas con Pr	800	20	380	3.71	(C. Wang, et al., 2014)
Nanoflores de SnO ₂	6000	1	260	47.7	(W. X. Jin et al., 2015)
Nanoribbons CdS _x Se _{1-x}	400	1.13	200	5.68	(J. Zhang, et al., 2015)
Nanofibras cristalinas de In ₂ O ₃ en forma de fibra	2000	0.5	250	28.4	(Y. Wang, et al., 2019)

Fuente: elaboración propia.

Tomando en cuenta la concentración normativa a la cual se encuentra el ácido acético volátil para los vinos generosos de ácido acético es de 1.3 g/L, se requiere de un sensor con la capacidad de detectar dicha concentración.

$$1 \text{ mg/L} = 1 \text{ ppm} \therefore 1300 \text{ mg/L} = 1300 \text{ ppm} \quad (\text{ecuación 1})$$

Observando el cuadro comparativo, se determinó que el material a utilizar son nanoflores de SnO_2 , debido a su capacidad de detectar la concentración de ácido volátil deseado, su alta capacidad de respuesta.

2 METODOLOGÍA

En el trabajo de investigación se desarrollaron dos etapas principales: síntesis de nanoflores de SnO_2 y caracterización de las nanopartículas obtenidas.

2.1 Síntesis de nanoflores de SnO_2 .

Todos los reactivos utilizados se emplearán si tratamiento previo adicional.

2.1.1 Precursores.

Tabla 2

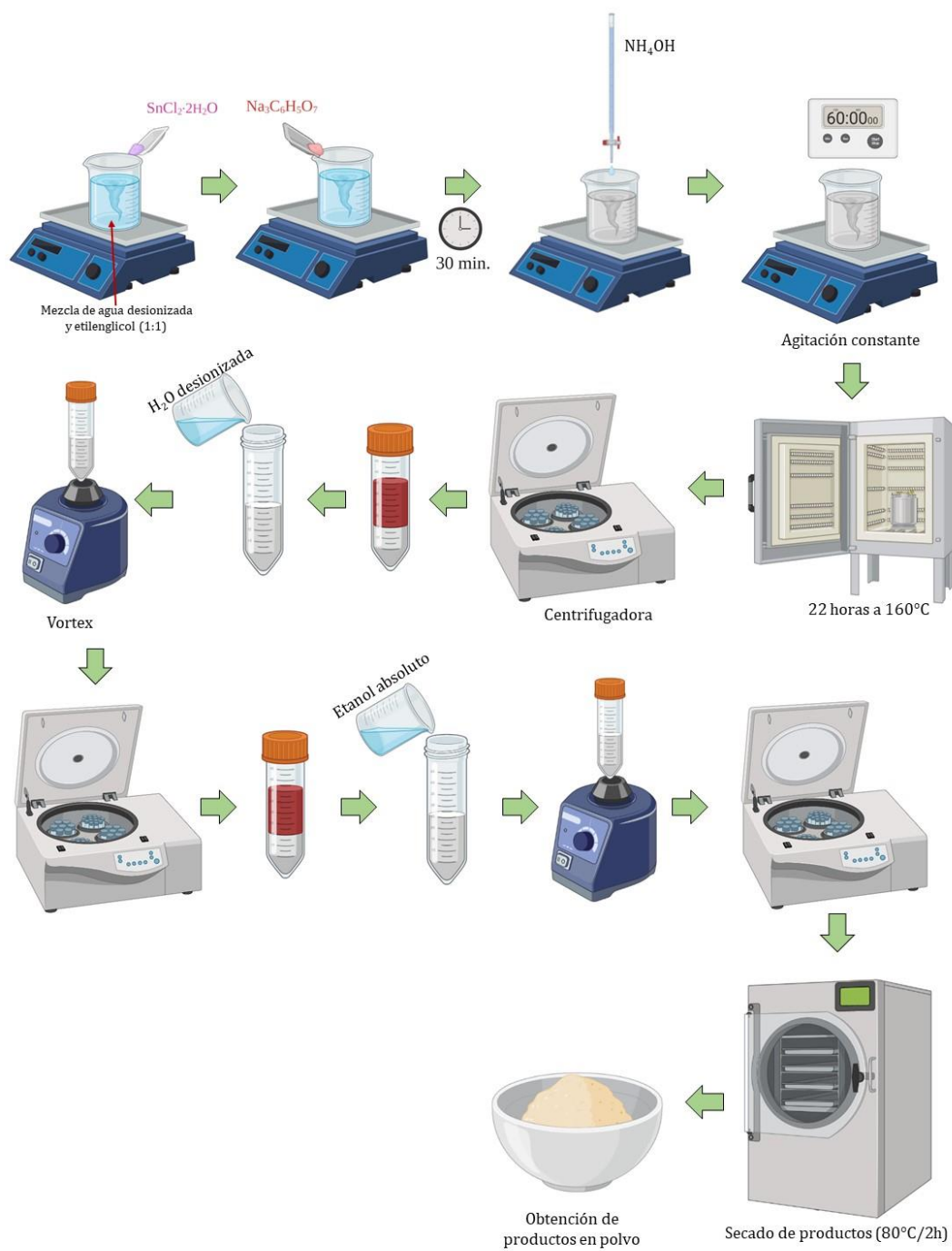
Lista de materiales requeridos para la síntesis.

REACTIVO	PROVEEDOR	PICTOGRAMA
Cloruro de estaño dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Merck Co.	
Etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)	Sigma-Aldrich	
Citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Jalmek	
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	PQM Fermont	
Etanol absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	Jalmek	
Agua destilada	–	

2.1.2 Obtención de nanoflores de SnO_2 .

Para la obtención de las nanoflores de SnO_2 se siguió el método de hidrotermal simple de la siguiente manera: Inicialmente se disolvieron 0.716 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en una solución de 60 mL de agua y etilenglicol (proporción 1:1) bajo constante agitación. Posteriormente se agregó 4.812 g de citrato de sodio en la solución y se dejó agitar durante 30 min. Seguido de esto se agregó aproximadamente 1 mL de NH_4OH por goteo hasta que la solución logró un pH igual a 10. Una vez realizado esto se dejó bajo constante agitación durante 1 h a temperatura ambiente. Luego, se transfirió la solución precursora a una autoclave de 100 mL y se crecieron las NPs en un horno a 160 °C durante 22 h. Los productos se obtuvieron al centrifugar la solución y realizar 2 lavados de los precipitados, alternando entre agua desionizada y etanol absoluto. Realizado esto, se dejó secar los productos a una temperatura de 60 °C durante 12 h. Finalmente se realizó un tratamiento térmico en una atmósfera de aire a 500 °C durante 3 h con una rampa de 1 °C/min.

El siguiente diagrama muestra el proceso previamente descrito:



[Figura 18] Diagrama ilustrativo de la síntesis de nanoestructuras de SnO_2 .

2.1.3 Caracterización de las nanopartículas.

La estructura de las nanopartículas de SnO_2 sintetizadas fueron examinadas por medio de la difracción de rayos X (Philips X'pert MPD (XRD)), utilizando un ánodo de CuK_α empleando una radiación de $1.5406 \text{ \AA}$ con una tasa de escaneo de 0.02 en el rango 2θ de 10° a 80° . Para observar la morfología y la composición elemental de las nanopartículas se utilizó un microscopio electrónico de barrido con cañón de electrones tipo emisión de campo-Schottky (JEOL JIB-4500 (SEM+FIB)). El espectro de FT-IR fue obtenido usando un espectrómetro Bruker modelo Tensor 27 en modo de transmitancia a través del método de la pastilla, donde se mezcló SnO_2 con Bromuro de Potasio (KBr) y fue sometida a 5 toneladas por un minuto, utilizando un troquel de 11 mm de diámetro. Para determinar la composición elemental se utilizó un sistema SPECS equipado con un analizador de electrones hemiesféricos modelo PHOIBOS 150 WAL y una fuente monocromática de rayos X de $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV) a 200 W . Se obtuvo un espectro general y ventanas de alta resolución para Sn, O y C. Estos datos se trataron en el software *CasaXPS* donde la señal de fondo en alta resolución fue computada por el método de Tuggard. Finalmente, para la obtención del área superficial y porosidad del material se utilizó un equipo TriStar II 3020 Versión 3.02 con N_2 como adsorbato a 77.35 K y una temperatura de desgasificación del material de 448 K .

3. RESULTADOS

3.1 Difracción de rayos X.

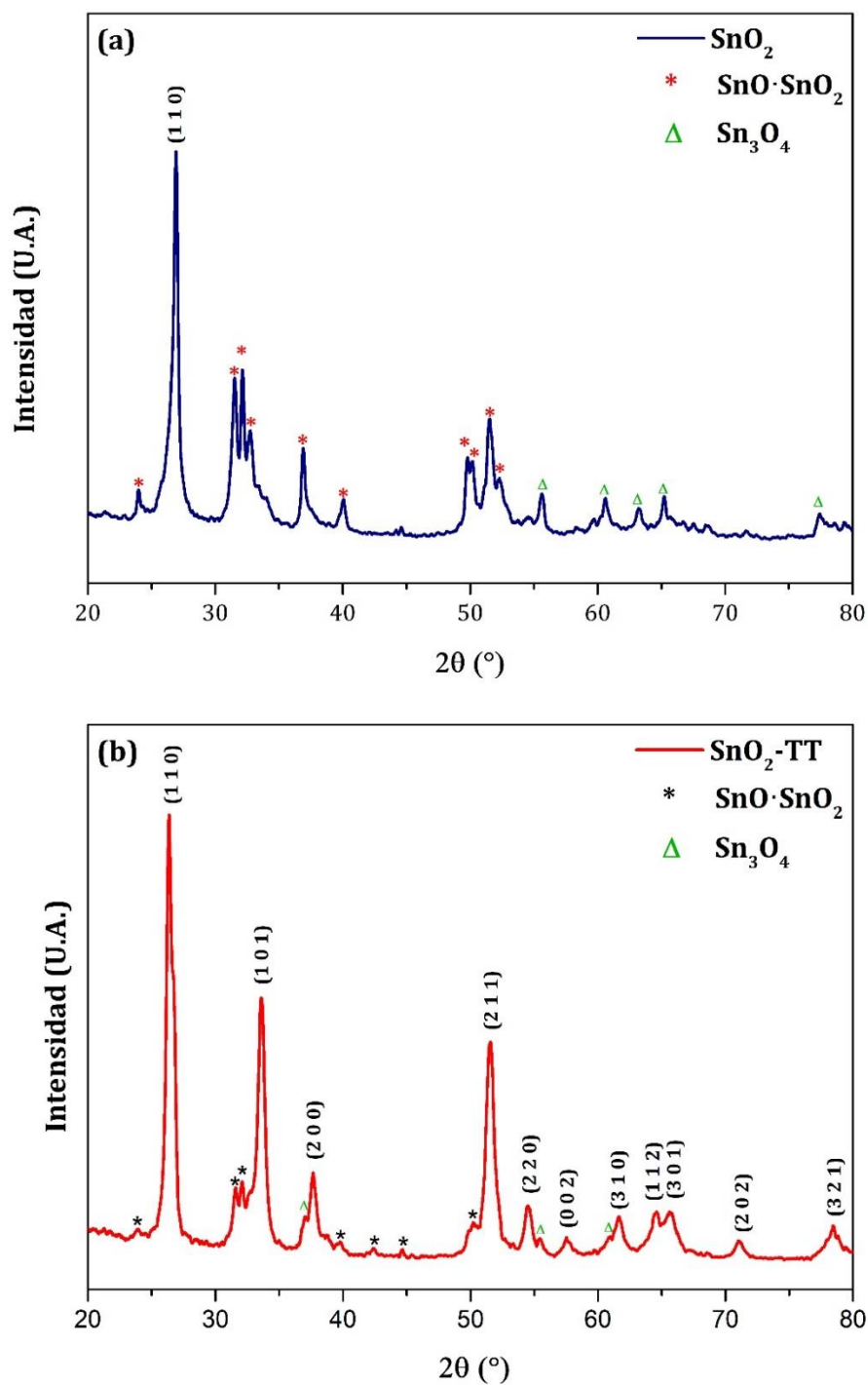
La Figura 19 (a) y (b) muestran los difractogramas obtenidos por medio de la difracción de rayos X. Podemos observar la presencia mayoritaria de la estructura triclinica de la especie $\text{SnO} \cdot \text{SnO}_2$ (ICDD 025-1259) y Sn_3O_4 (ICDD 016-0737) y un pico de gran intensidad localizado en $2\theta = 26.93^\circ$ correspondiente al plano (110) de la estructura cristalina de rutilo tetragonal reportada en la carta cristalográfica JPCDS, No. 41-1445.

De la misma manera se analizó el difractograma de la muestra de SnO_2 posterior al tratamiento térmico a 500°C , con picos significativos en 26.32° , 33.63° , 37.61° , 51.70° , 54.52° , 57.48° , 61.64° , 64.68° , 65.88° , 71.05° y 78.42° correspondientes a los planos (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202), (321), respectivamente, de la estructura de rutilo tetragonal. Además, en el difractograma es posible observar picos de baja intensidad los cuales no corresponden a la estructura cristalina de SnO_2 . Estos picos se encuentran localizados en $2\theta = 31.59^\circ$, 32.09° y 50.21° correspondientes a los planos cristalinos (0-21), (111) y (300), de la estructura cristalina triclinica de la especie $\text{SnO} \cdot \text{SnO}_2$, además de un pico más localizado en $2\theta = 37.03^\circ$, asociado al plano cristalino (130) de la estructura cristalina triclinica de la especie Sn_3O_4 . En la Tabla 1 y 2 de anexos se encuentran los datos de todas las contribuciones del difractograma.

Adicionalmente, se realizó una aproximación del tamaño promedio del cristal, haciendo uso de la ecuación de Scherrer, la cual está dada por

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{ecuación 2})$$

donde K es la constante de Scherrer (0.94), λ es la longitud de onda de los rayos X en la medición ($0.5406 \text{ \AA}$), β es el ancho medio del pico en la posición 2θ y θ es la posición angular de los picos. Analizando los planos cristalinos con los picos más intensos (110), (101) y (211) se obtuvo un tamaño promedio del cristal de 11.94 nm para la muestra $\text{SnO}_2\text{-TT}$.

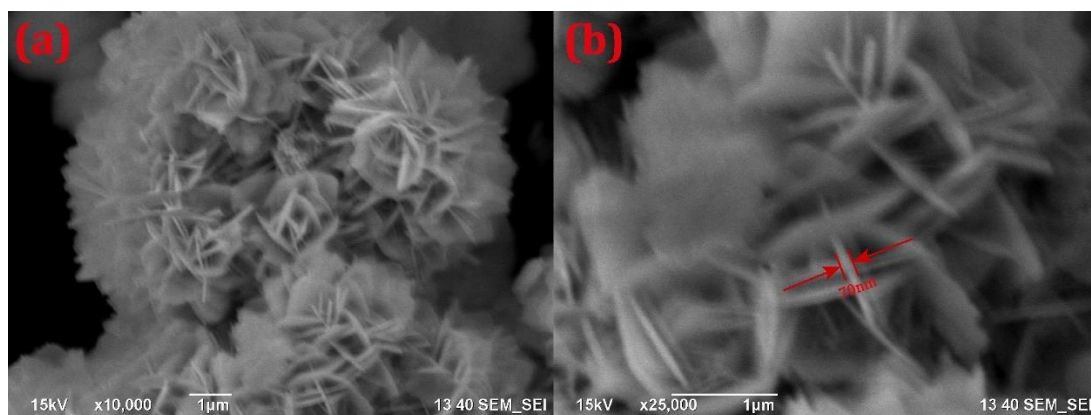


[Figura 19] (a) difractograma de la muestra SnO_2 previa al tratamiento térmico y (b) Difractograma SnO_2 con tratamiento térmico a 500°C .

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

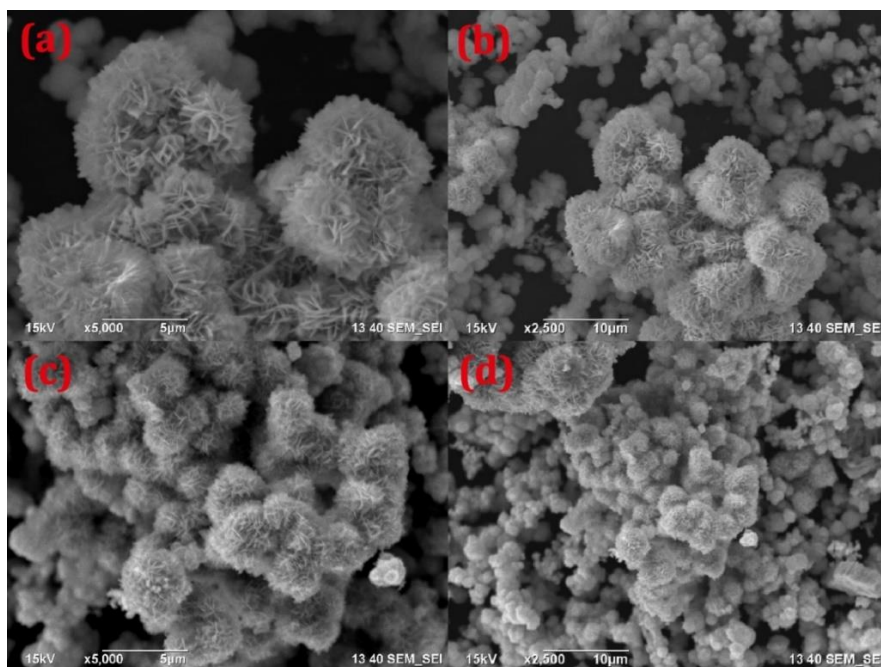
En la Figura 20 y 21 se muestran las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de las nanopartículas sintetizadas. En la Figura 20 (a) se puede observar que las nanoestructuras están conformadas por cúmulos esféricos en forma de flor con un

diámetro de alrededor de 5 μm . En la Figura 20(b) se aprecia una magnificación de las mismas acentuando la conformación de estas estructuras formadas por laminas de alrededor de 1 μm de longitud y 70 nm de amplitud.



[Figura 20] Imágenes obtenidas del SEM. (a) Magnificación de la agrupación de láminas y (b) estructura general.

En la Figura 21 se muestran las nanoflores antes y después del tratamiento térmico a 500 °C. La Figura 21 (a, b) corresponden a las muestras previas a la calcinación y la Figura 21(c, d) posteriores a la misma.



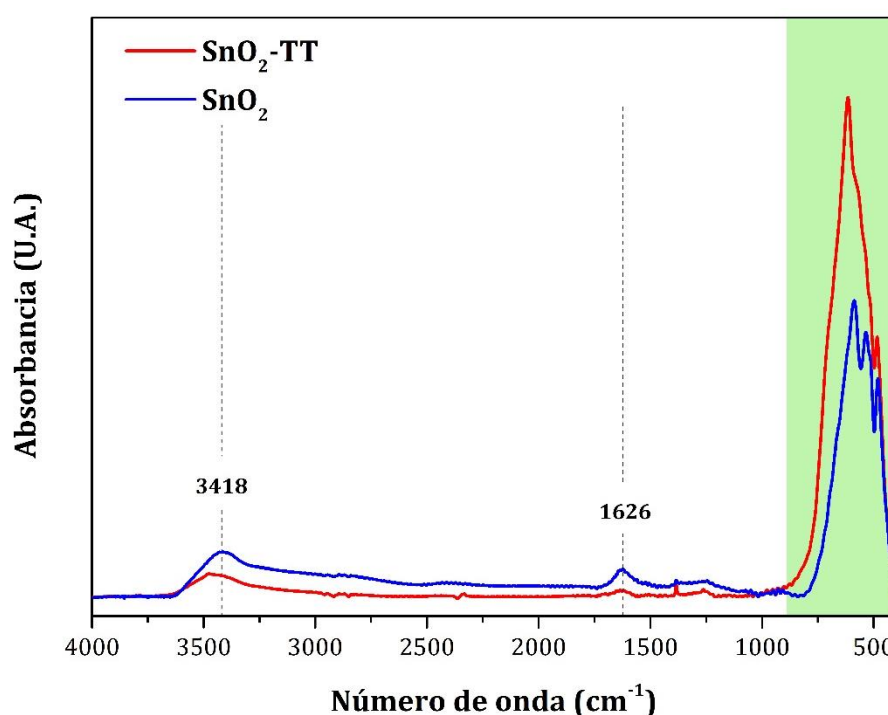
[Figura 21] Micrograffías obtenidas del SEM (a), (b) previas al tratamiento térmico y (c), (d) con el tratamiento térmico.

En la Figura podemos apreciar que las nanoflores se agrupan generando estructuras de mayores dimensiones. La Figura 21(a, b) muestra como existe una dispersión de los grupos de alrededor de 10-20 μm y el material no se encuentra completamente

aglomerado. En este mismo sentido, después del tratamiento térmico se aprecia una mayor aglomeración de estas estructuras, disminuyendo la dispersión y obteniendo como resultado cúmulos de mayor dimensión.

3.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

La Figura 22 muestra los espectros obtenidos de las muestras de SnO_2 sin el tratamiento térmico (línea azul) y posterior al tratamiento térmico a 500°C (línea roja). En los espectros se pueden identificar tres regiones características; una banda amplia en la región de $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, una banda bien definida y atenuada centrada en 1626 cm^{-1} y una banda característica en la región de $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (región sombreada) en la cual se pueden apreciar en la formación de 3 sub bandas centradas en $590, 534$ y 478 cm^{-1} para el caso del espectro de SnO_2 .

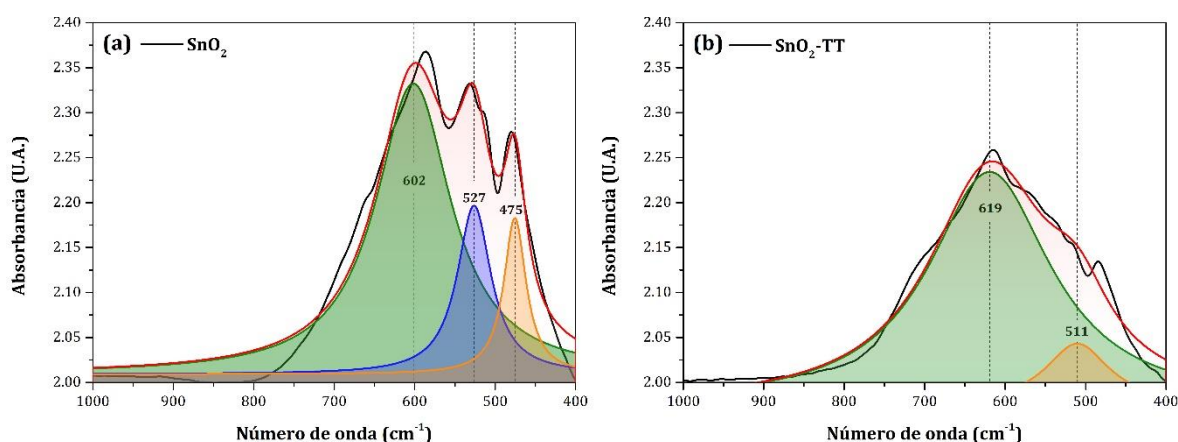


[Figura 22] Espectros de SnO_2 sin tratamiento térmico (línea azul) y con un tratamiento térmico a 500°C (línea roja).

La banda amplia que se encuentra en la región de $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la interacción de los grupos hidroxilos de las moléculas de agua absorbidas en la superficie de SnO_2 según lo reportado por diversos autores [54], en particular se describen como la superposición de los modos de estiramiento simétrico y antisimétrico de los grupos hiroxilos [55]. En este sentido, las moléculas de agua son las responsables de esta banda amplia en la región descrita [56]. En la región de 1626 cm^{-1} se encuentra una banda correspondiente al modo vibracional de deformación de H-O-H , confirmando la presencia de moléculas de agua en la estructura sintetizada [49–51]. Es por esto mismo que en el espectro de la muestra $\text{SnO}_2\text{-TT}$ las bandas en la

región de 3600 – 3200 se atenúan, debido que una vez sometido a este proceso de calcinación las moléculas de agua se remueven de la misma.

Como ya se mencionó anteriormente, la región de 800–400 cm^{-1} se percibe como una suma de tres bandas diferentes centradas en 580, 530 y 478 cm^{-1} para el caso de la muestra SnO_2 . El análisis de estos datos se realizó por medio del modelo matemático de Lorentz en OriginPro9. Se encontró que esta región está compuesta de tres bandas características, centradas en 602, 527 y 475 cm^{-1} , como se aprecia en la Figura 23(a). Estas tres bandas están asociadas a los diferentes modos vibracionales del SnO_2 [55]. Diversos autores asocian la banda con menor longitud de onda en esta región al modo vibracional de estiramiento simétrico del enlace Sn–O y Sn–OH, mientras que la banda con mayor longitud a el modo vibracional de estiramiento simétrico de los enlaces de Sn–O–Sn [48-49, 51].



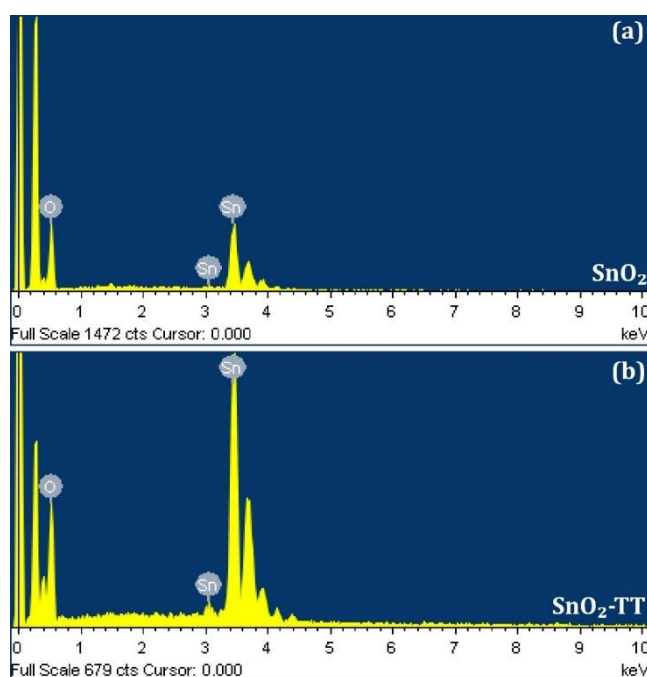
[Figura 23] Ajuste de bandas de los espectros en la región de 1000-400 cm^{-1} de la muestra (a) SnO_2 y (b) $\text{SnO}_2\text{-TT}$.

De la misma manera, al analizar el espectro obtenido del SnO_2 posterior al tratamiento térmico, se obtuvo un resultado similar. Se puede identificar que la banda amplia en la región de 400-800 cm^{-1} se mantiene, confirmando la presencia de la interacción del Sn–O, aunque disminuye en intensidad. También se observa que en las regiones donde se presentaban las interacciones de los grupos OH desaparecen, esto es debido a que, tras el tratamiento térmico a 500 $^{\circ}\text{C}$ los componentes orgánicos y moléculas de agua son removidas de la muestra obteniendo como resultado únicamente bandas asociadas a los modos vibracionales del SnO_2 [57].

Es importante mencionar que, la banda que se aprecia en el espectro SnO_2 previo al tratamiento térmico en la región de 527 cm^{-1} no se presenta en la muestra calcinada. Se ha reportado para una diversidad de óxidos metálicos, que el tratar térmicamente estas especies se modifica la estructura del mismo, provocando un corrimiento de los modos vibracionales que se presentan en el espectro [58]. Esto podría ser el caso de las diferencias que encontramos en las muestras de SnO_2 y $\text{SnO}_2\text{-TT}$.

3.4 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS).

La Figura 24 muestran los espectros de EDS de las nanopartículas sintetizadas. Se puede percibir una gran intensidad de los picos correspondientes a estaño y oxígeno confirmando la composición elemental de las nanoestructuras sintetizadas, al hacer en análisis elemental no se consideró la presencia de carbono debido a que la línea espectral corresponde en esencia al uso de cinta de carbono al momento de la preparación de la muestra.



[Figura 24] Espectros de dispersión de rayos X del SnO_2 (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a 500 °C.

En la Tabla 3 se muestran los porcentajes en peso atómico de la composición elemental de las muestras previa y posterior al tratamiento térmico. Existe una diferencia entre la relación de los elementos. Se ve un aumento en el peso atómico de Sn, este fenómeno se comentará adelante en la sección 3.5.

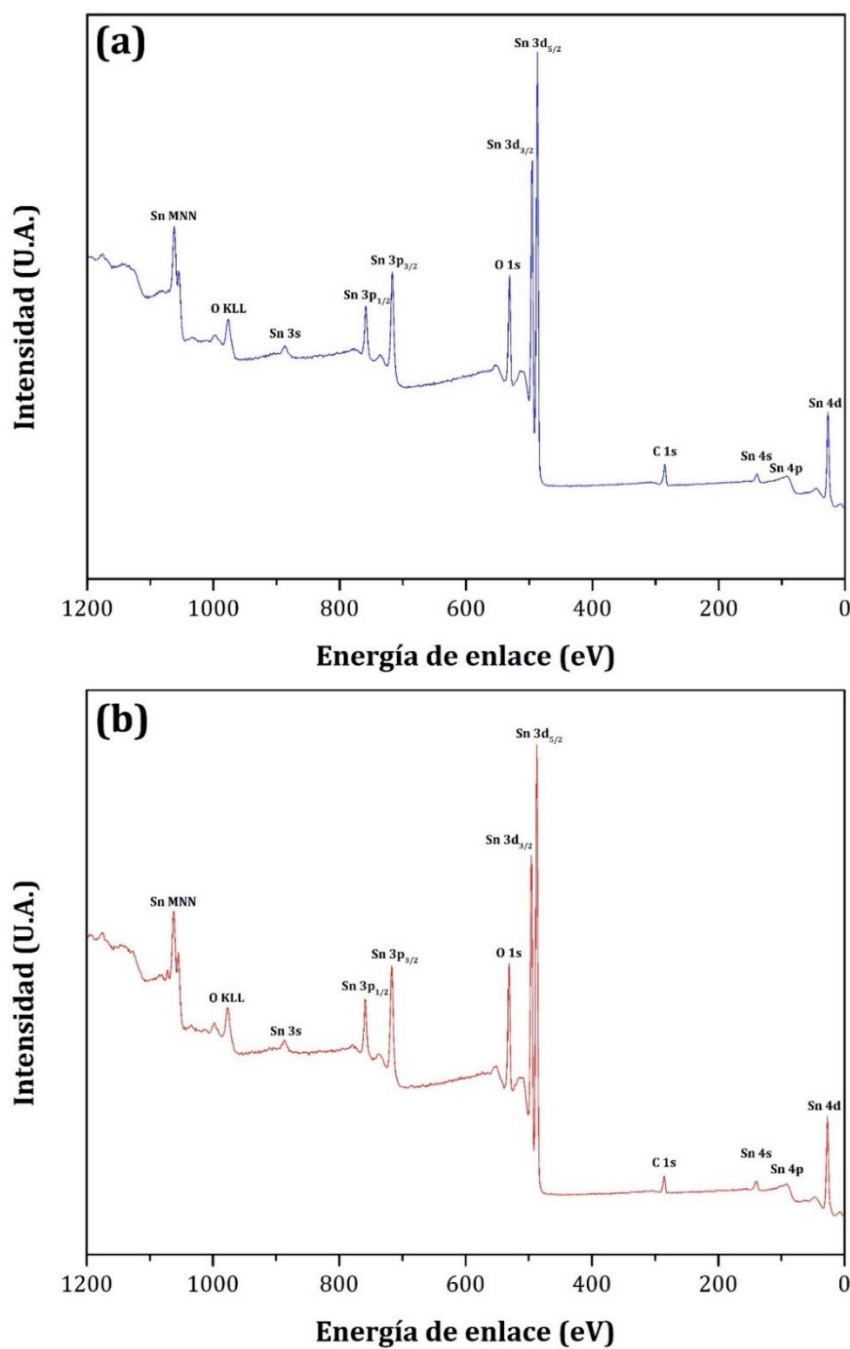
Tabla 3

Pesos atómicos de las muestras de SnO_2 obtenidos por medio de EDS.

Elemento	SnO_2	$\text{SnO}_2\text{-TT}$
O	87.11	79.81
Sn	12.89	20.19
Total:	100	100

3.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

La Figura 25 muestra el espectro general de XPS de las muestras de SnO₂ y SnO₂-TT. Las energías de enlace obtenidas del XPS fueron corregidas usando el pico de C 1s en 284.5 eV como referencia. La Tabla 4 muestra los picos correspondientes a las diferentes especies de Sn, al igual que las líneas espectrales correspondientes a las líneas Auger de Sn MNN y O KLL.



[Figura 25] Espectro general de XPS del SnO₂.

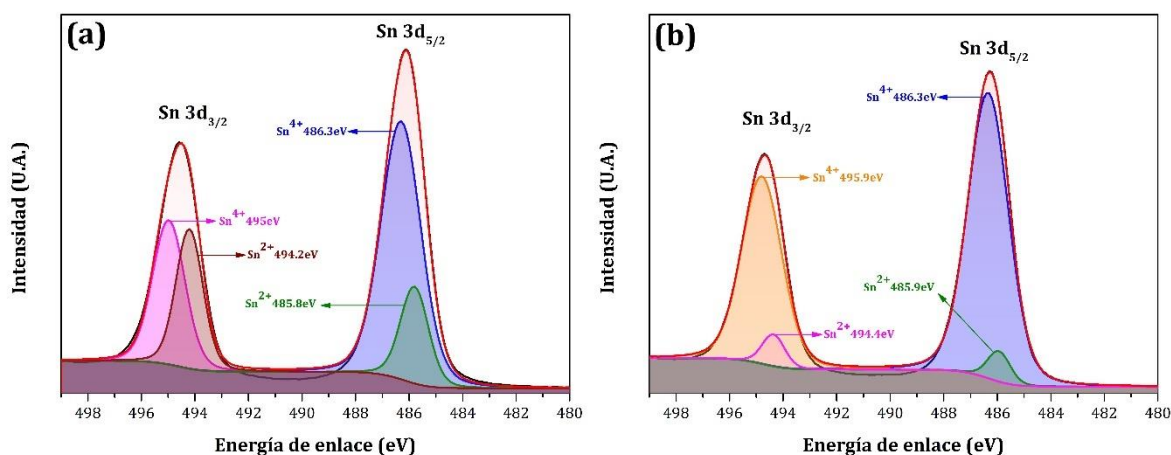
Tabla 4*Energías de enlace de las especies en la muestra SnO₂.*

Especie	Energía de enlace (eV) SnO ₂	Energía de enlace (eV) SnO ₂ -TT	Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (eV)
Sn MNN	1062	1062	1070 – 1040
O KLL	976	976	1030 – 950
Sn 3s	887	887	885
Sn 3p _{1/2}	758	759	757
Sn 3p _{3/2}	716	717	715
O 1s	531	531	531
Sn 3d _{3/2}	494.5	494.7	493
Sn 3d _{5/2}	486.1	486.3	485
C 1s	284.5	284.5	284.5
Sn 4s	139	139	137
Sn 4p	92	91	89
Sn 4d	26	27	25

Nota: Estas energías coinciden con las reportadas en la literatura con una variación en la energía de ± 2 eV.

Con el objetivo de determinar las especies químicas presentes en las muestras, se analizaron las ventanas de alta resolución donde encontramos las especies de C 1s (284.5 eV), O 1s (531 eV), Sn 3d_{3/2} y 3d_{5/2}.

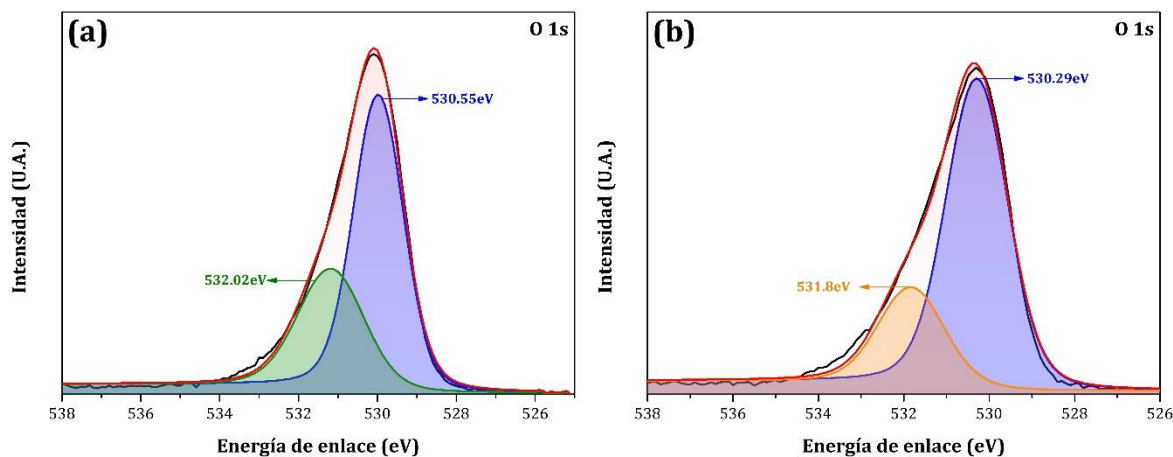
En la Figura 26(a, b) se muestra la ventana de alta resolución del espectro de **Sn 3d** para las muestras de SnO₂ y SnO₂-TT, respectivamente. Ha sido ampliamente reportado la forma característica de la ventana de alta resolución de Sn 3d; en esencia está compuesta por un doblete con una diferencia de energía de ~ 8.4 eV entre sus dos picos característicos [59]. A partir de la ventana de resolución, se lograron ajustar los picos a cuatro gaussianas haciendo uso del modelo *Shirley*, las cuales denotan la presencia de cuatro especies diferentes de Sn.



[Figura 26] Ventana de alta resolución de Sn3d de la muestra (a) SnO₂ y (b) SnO₂-TT.

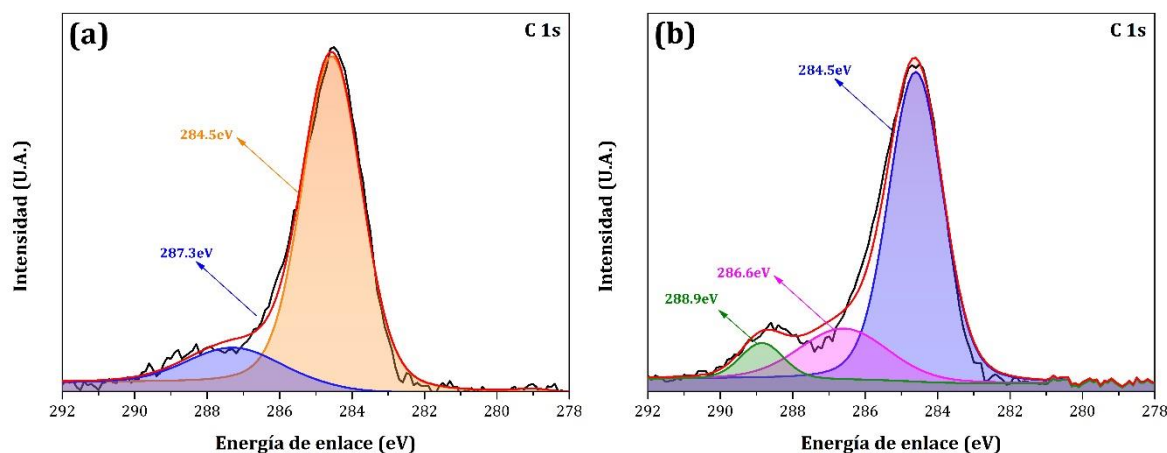
Para la muestra SnO_2 ; dos de las componentes resultas (494.98 eV y 486.3 eV) corresponden a las especies oxidadas de Sn en su fase tetragonal de SnO_2 [54-59], mientras que las otras dos gaussianas (494.2 eV y 485.8 eV) se asocian a la contribución del estado de oxidación 2+ de la especie de SnO [56, 58-60]. En este mismo sentido, para las muestras de SnO_2 -TT se realizó el mismo análisis; aquí, existe una presencia mayoritaria del estado de oxidación tetragonal de SnO_2 con sus gaussianas en 494.8 eV y 486.4 eV y solo una contribución mínima para el caso del estado de oxidación asociado al SnO con gaussianas en 494.4 eV y 485.9 eV. Los picos localizados a mayor energía corresponden al Sn $3d_{3/2}$, mientras que los ubicados a menor energía son asociados al Sn $3d_{5/2}$, como es bien reportado por diversos autores [54-56, 60]. Además de esto, se presenta una diferencia de 8.4 eV entre el doblete para ambas muestras, lo cual es consistente con la literatura [59].

En la Figura 27(a, b) se muestran las ventanas de alta resolución de **O 1s**. Al realizar la deconvolución del espectro, este se logró ajustar con dos gaussianas, indicando que existen dos especies de oxígeno en la muestra. La componente localizada a 532.02 eV muestra la presencia del enlace O-C, mientras que la energía en 530.55 eV es atribuida al enlace Sn-O [54, 55, 57-61].



[Figura 27] Ventana de alta resolución de O1s de la muestra (a) SnO_2 y (b) SnO_2 -TT.

La Figura 28 muestra la ventana de alta resolución del **C 1s**, el cual fue ajustado a tres especies diferentes de carbono. La especie localizada a 284.55 eV está asociada a la especie de carbono C-C, el pico ubicado a 286.6 eV se asocia a la especie de C-O y a 288.8 eV se localiza el pico que podría ser asociado a la interacción O-C=O [54-60].



[Figura 28] Ventana de alta resolución de C1s de la muestra (a) SnO₂ y (b) SnO₂-TT.

Por medio del tratamiento de datos en *CasaXPS* se determinaron los porcentajes atómicos de Sn y O. En la Tabla 5 se muestran los diferentes pesos atómicos para las dos muestras.

Tabla 5

Pesos atómicos de las muestras de SnO₂ obtenidos por medio de XPS.

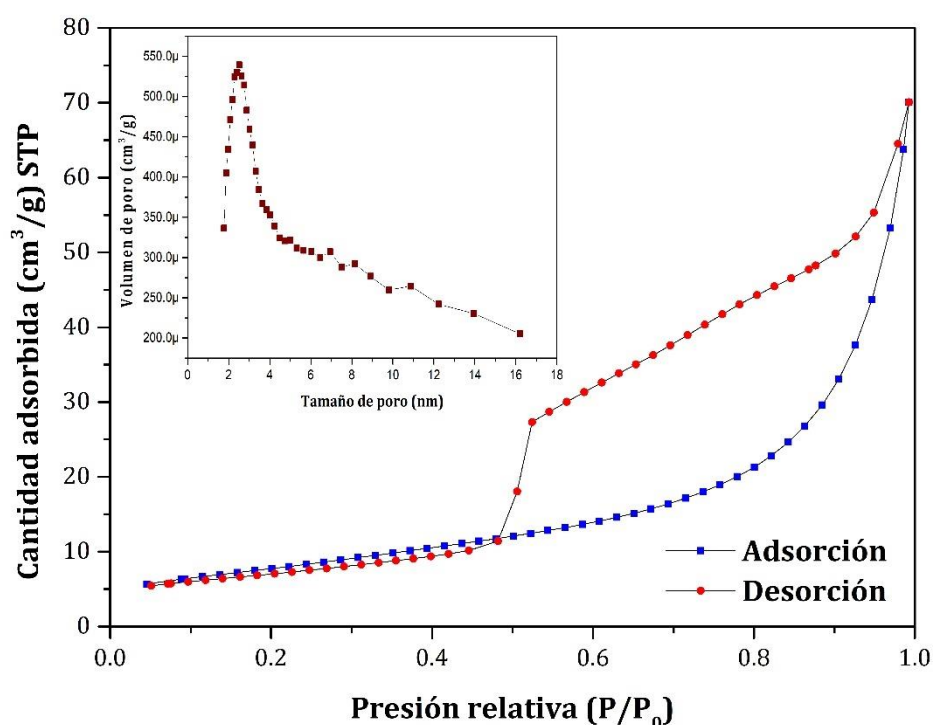
Elemento	SnO ₂	SnO ₂ -TT
O	76.79	76.28
Sn	23.21	23.72
Total:	100	100

Los resultados obtenidos por medio de esta caracterización varían en las cantidades cuantitativas respecto a aquellas obtenidas a través de JEOL JIB-4500 (SEM+FIB) para debido a la metodología de operación del equipo. Sin embargo, podemos observar que el comportamiento general del material previo y posterior del tratamiento se mantiene. Observamos que la relación que existe entre los pesos atómicos del material se modifica, esto puede ser atribuido a distintas razones; la descomposición del óxido: debido que, a una temperatura de 500 °C, se puede liberar parte del oxígeno en fase gaseosa; generando una disminución del mismo. También, existe una formación de distintas fases cristalinas como lo observamos en patrón de difracción de rayos X en la sección 3.1, lo que indica que existe una variación en la relación de átomos de O y átomos del Sn en la estructura ($Sn^{2+}O^{2-} \rightarrow Sn^{4+}O_2^{2-}$) resultando en una variación en la relación óxido-metal [68]. Esto mismo se puede confirmar en las Figuras 26–28 observando que existen distintas contribuciones de especies en las ventanas de alta resolución atribuidas a estados de oxidación diferentes.

3.6 Fisisorción de nitrógeno (BET).

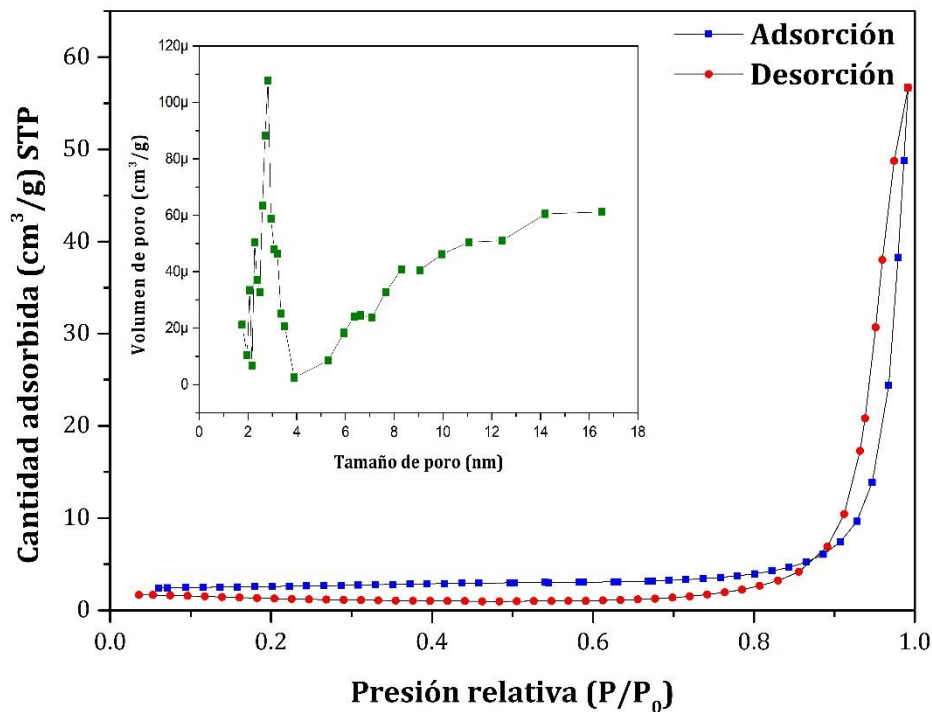
Con la finalidad de conocer el área superficial al igual que la porosidad del material sintetizado, se realizó la caracterización de fisisorción de nitrógeno con apoyo en la teoría Brunauer-Emmett-Teller. En la Figura 29 podemos observar la isoterma de adsorción y desorción de la muestra SnO_2 . Esta isoterma se clasifica como una de tipo III, descritas por la adsorción BET.

El área superficial obtenido por medio de la teoría BET es de $28.72 \text{ m}^2/\text{g}$. En el inserto dentro de la Figura 29 se observa la distribución del tamaño de los poros de la muestra. Se puede observar que se cuenta mayoritariamente con un tamaño de poros de 3 nm de diámetro, dato obtenido a través de la teoría de desorción de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para el análisis del tamaño de poro y volumen.



[Figura 29] Isotherma de adsorción y desorción de SnO_2 y distribución del tamaño de poros.

Así mismo, se realizó el tratamiento de datos para la obtención de los isoterma de adsorción y desorción y la distribución del tamaño de los poros de la muestra $\text{SnO}_2\text{-TT}$. Para el $\text{SnO}_2\text{-TT}$ se obtuvo un área superficial de $7.93 \text{ m}^2/\text{g}$ esta disminución respecto a la muestra de SnO es debido a que la muestra tras estar expuesta a unas condiciones de 500°C por un periodo de tiempo de 3 h se modifica la estructura y la porosidad del mismo, generando una disminución del área superficial [69].



[Figura 30] Isoterma de adsorción y desorción de la muestra SnO₂-TT y distribución del tamaño de los poros.

Además de esto, es evidente que la histéresis de la muestra de SnO₂-TT es reducida en gran cantidad respecto a la muestra SnO₂. La modificación de la estructura, el área superficial y la porosidad del material generado por el tratamiento térmico del material modifica los sitios donde el adsorbato puede ser adsorbido por el adsorbente, se observa que para la muestra de SnO₂-TT el proceso tiende a ser más reversible comparado con la muestra sin el tratamiento térmico. Esto es lógico si analizamos que a medida que el área superficial disminuye se disminuyen los sitios donde una molécula puede adsorberse, lo que generará una menor complicación de la desorción de la misma. El inserto dentro de la Figura 30 nos muestra que existe un cambio en la distribución del tamaño de los poros del material tras el tratamiento térmico, donde se pueden encontrar poros de alrededor de 3 nm, pero también una cantidad de mesoporos que varía entre 6-16 nm.

Es importante resaltar que existe una incongruencia en las isotermas de adsorción de ambas muestras. Se observa que los puntos de desorción se encuentran por debajo de los de adsorción en la cantidad adsorbida del adsorbato (eje y). Esto no es congruente debido a que la cantidad de adsorbato desorbido de una muestra debe de ser igual o inferior a las cantidades adsorbidas.

4. CONCLUSIONES

El desarrollo de nanomateriales con alta área superficial y porosidad variable es de gran interés para la industria en el desarrollo de dispositivos con la capacidad de detección de distintas moléculas. En el proceso de fermentación dentro de la industria vinícola existe una gran cantidad ácidos volátiles los cuales son requeridos para el resultado final del vino, sin embargo, es importante tener la capacidad de llevar un control sobre ellos. Ha sido ampliamente reportado que distintos nanomateriales cuentan con la capacidad de detección de estos ácidos volátiles, tal como las nanoflores de SnO_2 . En este trabajo se sintetizaron exitosamente nanoflores de SnO_2 por el método de hidrotermal simple y posteriormente aplicando un tratamiento térmico de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h. Se evaluaron las nanopartículas de SnO_2 por distintos métodos de caracterización, determinando que éstas cuentan con una estructura cristalina de rutilo tetragonal, con mínimas aportaciones de la estructura triclinica de las especies $\text{SnO}\cdot\text{SnO}_2$ y Sn_3O_4 . Con el tratamiento de datos de las ventanas de alta resolución del Sn 3d se determinó que las contribuciones observadas en el difractograma de rayos X son despreciables debido a la baja intensidad de las gaussianas correspondientes a las estructuras triclinicas. El tratamiento térmico realizado para este material tiene una gran influencia en su estructura cristalina, su área superficial, y composición elemental. Se obtuvo un área superficial de 28.72 y 7.93 m^2/g para las muestras SnO_2 y $\text{SnO}_2\text{-TT}$, respectivamente. Diversos autores han desarrollado sensores a base de nanomateriales con la capacidad de detección de ácido acético. Sin embargo, el área superficial de estos nanomateriales es mayor que la que se encontró en las nanoflores obtenidas en este trabajo, además la distribución del tamaño de los poros varía entre 6-45 nm por lo que se determinó que el material sintetizado no tendría la capacidad de detectar la molécula objetivo (ácido acético), por lo que se infiere que existe una necesidad de aumentar el área superficial del material y variar la porosidad para que el desempeño de detección sea idóneo.

5. TRABAJOS FUTUROS

Durante la elaboración de esta tesis, se identificaron diversas áreas de oportunidad y líneas de investigación que ofrecen un potencial prometedor para futuros trabajos por desarrollar. Es de nuestro interés la mejoría de área superficial del material, para lo cual existen distintas técnicas que permiten incrementar el área superficial, tal como se explica en la *sección 1.2.4*. Además de mejorar las propiedades fisicoquímicas del material existe una necesidad de comprobar que la detección de la molécula objetivo se está realizando en diferentes concentraciones y condiciones atmosféricas. Con el fin de dar solución a esto, a continuación, se presentan algunas actividades que se podrían desarrollar:

- Realizar pruebas eléctricas que determinen la capacidad de detección de la molécula de ácido acético al igual que la selectividad del material de SnO_2 con distintos gases.
- Sintetizar y caracterizar un material compuesto de nanoflores de SnO_2 con un recubrimiento mesoporoso, esto para aumentar el área superficial del material y focalizar la selectividad del material hacia la molécula de ácido acético.
- Desarrollar un dispositivo con la capacidad de detección de ácido acético a concentraciones adecuadas para identificar las etapas iniciales del deterioro del vino.

REFERENCIAS

- [1] I. F. Playán, P. G. Pérez, y A. S. Martínez, “LA INDUSTRIA VINÍCOLA MEXICANA Y LAS POLÍTICAS AGROINDUSTRIALES: PANORAMA GENERAL”, núm. 2, p. 30.
- [2] Consejo Mexicano Vitivinícola, “Línea del tiempo”. Consultado: el 24 de marzo de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://uvayvino.org.mx/html/linea-tiempo.php>
- [3] E. Durazo, “Los retos de la industria vitivinícola en México”, Expansión. Consultado: el 26 de marzo de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://expansion.mx/opinion/2020/07/03/los-retos-de-la-industria-vitivinicola-en-mexico>
- [4] Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural, “Vino mexicano igual a excelencia”, gob.mx. Consultado: el 26 de marzo de 2022. [En línea]. Disponible en: <http://www.gob.mx/agricultura/articulos/vino-mexicano-igual-a-excelencia>
- [5] C. Borboa, “Aprueban Ley de Fomento a la Industria Vitivinícola Nacional”, El Universal. Consultado: el 26 de marzo de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.eluniversal.com.mx/menu/lo-que-ienes-que-saber-sobre-la-legislacion-del-vino-mexicano>
- [6] S. Forbes, “Vinos mexicanos de Baja California se imponen en el Concurso mundial de Bruselas”, Forbes México. Consultado: el 28 de marzo de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.forbes.com.mx/forbes-life/gourmet-vinos-mexicanos-baja-california/>
- [7] S. González, “Cadena de valor económico del vino de Baja California, México”, *Estud. Front.*, vol. 16, núm. 32, pp. 163–193, jul. 2015, doi: 10.21670/ref.2015.32.a06.
- [8] G. Arévalo, “La ruta turística enológica en Querétaro y Baja California, México: Un enfoque estratégico”, *Rev. Interam. Ambiente Tur.*, vol. 14, núm. 2, pp. 122–134, dic. 2018, doi: 10.4067/S0718-235X2018000200122.
- [9] SADR, “Generó cultivo de la vid, derrama de \$431 mdp en la zona costa de Baja California”, gob.mx. Consultado: el 2 de abril de 2022. [En línea]. Disponible en: <http://www.gob.mx/agricultura%7Cbajacalifornia/articulos/genero-cultivo-de-la-vid-derrama-de-431-mdp-en-la-zona-costa-de-baja-california>
- [10] J. J. Buckley, “The 4 Factors and 4 Indicators of Wine Quality”, JJ Buckley Fine Wines. Consultado: el 2 de abril de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.jjbuckley.com/wine-knowledge/blog/the-4-factors-and-4-indicators-of-wine-quality/1009>
- [11] C. Catania y S. Avagnina, “26. Los defectos del vino”, p. 16, 2007.
- [12] J. M. Guillamón y A. Mas, “Acetic Acid Bacteria”, en *Molecular Wine Microbiology*, Elsevier, 2011, pp. 227–255. doi: 10.1016/B978-0-12-375021-1.10009-8.
- [13] J. M. Guillamón y A. Mas, “Acetic Acid Bacteria”, p. 16, 2009.
- [14] B. W. Zoecklein, Ed., *Wine analysis and production*, Nachdr. 2010. en The Chapman & Hall enology library. New York: Kluwer Academic, 2010.
- [15] A. Joyeux, S. Lafon-Lafourcade, y P. Ribéreau-Gayon, “Evolution of Acetic Acid Bacteria During Fermentation and Storage of Wine”, *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 48, núm. 1, pp. 153–156, jul. 1984, doi: 10.1128/aem.48.1.153-156.1984.

- [16] W. Du Toit, "The enumeration and identification of acetic acid bacteria from South African red wine fermentations", *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 74, núm. 1–2, pp. 57–64, mar. 2002, doi: 10.1016/S0168-1605(01)00715-2.
- [17] N. Takeuchi, *Nanociencia y nanotecnología. La construcción de un mundo mejor átomo por átomo*. Calzada San Lorenzo, 244; 09830 México, D.F.: IEPISA, 2013.
- [18] A. S. Ali, *Application of Nanomaterials in Environmental Improvement*. IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.91438.
- [19] R. Bogue, "Nanomaterials for gas sensing: a review of recent research", *Sens. Rev.*, vol. 34, núm. 1, pp. 1–8, ene. 2014, doi: 10.1108/SR-03-2013-637.
- [20] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, y R. E. Smalley, "C60. Buckminsterfullerene", *Lett. Nat.*, nov. 1985, doi: 10.1038/318162a0.
- [21] S. Rathinavel, K. Priyadharshini, y D. Panda, "A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 268, p. 115095, jun. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115095.
- [22] M. Mittal y A. Kumar, "Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning", *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 203, pp. 349–362, nov. 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.05.080.
- [23] S. M. Iordache, E. I. Ionete, A. M. Iordache, E. Tanasa, I. Stamatin, y C. E. Ana Grigorescu, "Pd-decorated CNT as sensitive material for applications in hydrogen isotopes sensing - Application as gas sensor", *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 46, núm. 18, pp. 11015–11024, mar. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.193.
- [24] Y. Zhao *et al.*, "Outstanding gas sensing performance of CuO-CNTs nanocomposite based on asymmetrical schottky junctions", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 428, pp. 415–421, ene. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.173.
- [25] A. K. Geim y K. S. Novoselov, "THE RISE OF GRAPHENE", *Nat. Mater.*, p. 14, mar. 2007, doi: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [26] R. Ghosh, M. Aslam, y H. Kalita, "Graphene derivatives for chemiresistive gas sensors: A review", *Mater. Today Commun.*, vol. 30, p. 103182, mar. 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.103182.
- [27] A. R. Barron, *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. en Creative Commons Attribution License (by 4.0), no. 20.17. 2015.
- [28] W. Photaram *et al.*, "Design and fabrication of zinc oxide-graphene nanocomposite for gas sensing applications", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 595, p. 153510, sep. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.153510.
- [29] A. Sharma *et al.*, "Applications of green nanomaterials in electronic and electrical industries", en *Green Nanomaterials for Industrial Applications*, Elsevier, 2022, pp. 397–421. doi: 10.1016/B978-0-12-823296-5.00016-2.
- [30] Y. Li, L.-X. Shan, R.-C. Wang, X.-X. Lian, y Q.-J. Zhou, "Enhanced n-butanol sensing performance of SnO₂/ZnO nanoflowers fabricated via a facile solvothermal method", *Ceram. Int.*, vol. 48, núm. 15, pp. 22467–22475, ago. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.04.256.
- [31] K. Lee, A. Mazare, y P. Schmuki, "One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes", *Chem. Rev.*, vol. 114, núm. 19, pp. 9385–9454, oct. 2014, doi: 10.1021/cr500061m.

- [32] Y. L. Wang *et al.*, "The gas sensing properties of TiO₂ nanotubes synthesized by hydrothermal method", *Chin. Chem. Lett.*, vol. 22, núm. 5, pp. 603–606, may 2011, doi: 10.1016/j.ccllet.2010.11.020.
- [33] C. J. Aguilar, Y. H. Ochoa, y J. E. Rodríguez-Páez, "OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ESTAÑO EN EL SISTEMA SnCl₂-H₂O: MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS PARTÍCULAS", p. 8, 2012.
- [34] PubChem, "Acetic Acid". Consultado: el 22 de septiembre de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/176>
- [35] W. Geng, Z. Ma, J. Yang, L. Duan, F. Li, y Q. Zhang, "Pore size dependent acetic acid gas sensing performance of mesoporous CuO", *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 334, p. 129639, may 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.129639.
- [36] T. Prakash *et al.*, "Sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by using albumen as a biotemplate for acetic acid monitoring in aqueous mixture", *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 176, pp. 560–568, ene. 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.09.011.
- [37] C. Wang *et al.*, "Characterization of electrospun Pr-doped ZnO nanostructure for acetic acid sensor", *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 193, pp. 326–333, mar. 2014, doi: 10.1016/j.snb.2013.11.058.
- [38] J. Zhang, F. Liao, Y. Zhu, J. Sun, y M. Shao, "Visible-light-enhanced gas sensing of CdS_xSe_{1-x} nanoribbons for acetic acid at room temperature", *Sens. Actuators B Chem.*, 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.082>.
- [39] Y.-C. Wang *et al.*, "Sub-ppm acetic acid gas sensor based on In₂O₃ nanofibers", *J. Mater. Sci.*, vol. 54, núm. 22, pp. 14055–14063, nov. 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03877-y.
- [40] W. X. Jin *et al.*, "Synthesis of hierarchical SnO₂ nanoflowers with enhanced acetic acid gas sensing properties", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, pp. 71–78, oct. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.089.
- [41] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño", *Mundo Nano Rev. Interdiscip. En Nanociencia Nanotecnología*, vol. 5, núm. 1, mar. 2014, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167.
- [42] M. Wu, W. Zeng, y Y. Li, "Hydrothermal synthesis of novel SnO₂ nanoflowers and their gas-sensing properties", *Mater. Lett.*, vol. 104, pp. 34–36, ago. 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.04.010.
- [43] W. Zhang, W. Zeng, y B. Miao, "Preparation of SnO₂ nanoflower with porous nanosheet via a one-step hydrothermal method", *Mater. Lett.*, vol. 158, pp. 377–379, nov. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.06.056.
- [44] X. Kuang *et al.*, "Urchin-like SnO₂ nanoflowers via hydrothermal synthesis and their gas sensing properties", *Mater. Lett.*, vol. 161, pp. 153–156, dic. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.08.090.
- [45] Q. Wang *et al.*, "Enhanced gas sensing properties of hierarchical SnO₂ nanoflower assembled from nanorods via a one-pot template-free hydrothermal method", *Ceram. Int.*, vol. 42, núm. 14, pp. 15889–15896, nov. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.062.
- [46] A. Kashyap, N. K. Singh, M. Soni, y A. Soni, "Chapter 3 - Deposition of thin films by chemical solution-assisted techniques", en *Chemical Solution Synthesis for*

- Materials Design and Thin Film Device Applications*, S. Das y S. Dhara, Eds., Elsevier, 2021, pp. 79–117. doi: 10.1016/B978-0-12-819718-9.00014-5.
- [47] D. Nunes *et al.*, “Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures”, en *Metal Oxide Nanostructures*, Elsevier, 2019, pp. 21–57. doi: 10.1016/B978-0-12-811512-1.00002-3.
- [48] S. F. Shaikh, M. Ubaidullah, R. S. Mane, y A. M. Al-Enizi, “Chapter 4 - Types, Synthesis methods and applications of ferrites”, en *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*, R. S. Mane y V. V. Jadhav, Eds., en Micro and Nano Technologies. , Elsevier, 2020, pp. 51–82. doi: 10.1016/B978-0-12-819237-5.00004-3.
- [49] G. Demazeau, “Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials”, *J. Mater. Sci.*, vol. 43, núm. 7, pp. 2104–2114, abr. 2008, doi: 10.1007/s10853-007-2024-9.
- [50] “China Teflon forrado Reactor Autoclave de síntesis hidrotermal, Parr Reactor hidrotérmico diseño fabricantes, proveedores y la fábrica - Toption instrumento Co., Ltd”. Consultado: el 9 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://es.toptiontech.com/laboratory-reactor/hydrothermal-reactor/teflon-autoclave.html>
- [51] C. Catania y S. Avagnina, “2. Los estímulos ácidos del vino”, p. 6, 2007.
- [52] E. J. Bartowsky y P. A. Henschke, “Acetic acid bacteria spoilage of bottled red wine—A review”, *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 125, núm. 1, pp. 60–70, jun. 2008, doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2007.10.016.
- [53] V. Renouf, M. C. Perello, P. Strehaiano, y A. Lonvaud-Funel, “Global survey of the microbial ecosystem during alcoholic fermentation in winemaking”, *OENO One*, vol. 40, núm. 2, p. 101, jun. 2006, doi: 10.20870/oeno-one.2006.40.2.878.
- [54] V. Yadav, N. Singh, y D. Meena, “Investigation of structural and optical properties of pure SnO₂, ZnO and SnO₂/ZnO composite nanorods”, *Mater. Today Proc.*, vol. 62, pp. 3368–3375, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.04.255.
- [55] C. A. Moina y G. O. Ybarra, “Study of passive films formed on Sn in the 7–14 pH range”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 504, núm. 2, pp. 175–183, may 2001, doi: 10.1016/S0022-0728(01)00432-6.
- [56] P. G. Harrison y A. Guest, “Tin Oxide Surfaces”, *J. Chem. Soc.*, vol. Issue 12, p. 3901 to 4366, 1987, doi: 10.1039/F19878303383.
- [57] J. C. Giuntini, W. Granier, J. V. Zanchetta, y A. Taha, “Sol-gel preparation and transport properties of a tin oxide”, *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 9, núm. 12, pp. 1383–1388, dic. 1990, doi: 10.1007/BF00721590.
- [58] B. Jezowzka-Trzebiatowska, J. Hanuza, y W. Wojciechowski, “Infra-red vibrational frequencies of the X O--X bonds for the IVth periodic group of elements”, 1967.
- [59] J. F. Moulder y J. Chastain, Eds., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Update. Eden Prairie, Minn: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [60] S. Wu, S. Yuan, L. Shi, Y. Zhao, y J. Fang, “Preparation, characterization and electrical properties of fluorine-doped tin dioxide nanocrystals”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 346, núm. 1, pp. 12–16, jun. 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.02.031.
- [61] F. E. Akkad y S. Joseph, “Physicochemical characterization of point defects in fluorine doped tin oxide films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 112, núm. 2, p. 023501, jul. 2012, doi: 10.1063/1.4736798.

- [62] X.-T. Chen *et al.*, "A facile one-pot reduction method for the preparation of a SnO/SnO₂/GNS composite for high performance lithium ion batteries", *Dalton Trans*, vol. 43, núm. 8, pp. 3137–3143, 2014, doi: 10.1039/C3DT52661E.
- [63] B. Salameh, A. M. Alsmadi, y F. El Akkad, "Physicochemistry of point defects in fluorine doped zinc tin oxide thin films", *Thin Solid Films*, vol. 626, pp. 76–84, mar. 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2017.02.021.
- [64] B. Babu, I. Neelakanta Reddy, K. Yoo, D. Kim, y J. Shim, "Bandgap tuning and XPS study of SnO₂ quantum dots", *Mater. Lett.*, vol. 221, pp. 211–215, jun. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.03.107.
- [65] J. Kim *et al.*, "High-performance Atomic-Layer-Deposited SnO thin film transistors fabricated by intense pulsed light annealing", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 609, p. 155281, ene. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155281.
- [66] H. Su *et al.*, "SnO nanoparticles on graphene oxide as an effective catalyst for synthesis of lubricating ester oils", *Catal. Commun.*, vol. 162, p. 106370, feb. 2022, doi: 10.1016/j.catcom.2021.106370.
- [67] I. M. Costa, Y. N. Colmenares, P. S. Pizani, E. R. Leite, y A. J. Chiquito, "Sb doping of VLS synthesized SnO₂ nanowires probed by Raman and XPS spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 695, pp. 125–130, mar. 2018, doi: 10.1016/j.cplett.2018.02.014.
- [68] M. Meksi, H. Kochkar, G. Berhault, y C. Guillard, "Effect of cerium content and post-thermal treatment on doped anisotropic TiO₂ nanomaterials and kinetic study of the photodegradation of formic acid", *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 409, pp. 162–170, dic. 2015, doi: 10.1016/j.molcata.2015.08.024.
- [69] "(2022) Effect of thermal ageing on physical properties of MX80 bentonite under high-temperature conditions.pdf".

ANEXOS

Difracción de rayos X.

Contribuciones de diferentes especies.

En las Tablas S1 y S2 se muestran las contribuciones correspondientes a las distintas especies encontradas en las muestras sintetizadas.

Tabla S 1 Picos característicos de difracción de rayos X del compuesto SnO-SnO₂ (ICDD 025-1259)

Plano cristalino						
0 0 1	0 -2 1	1 1 1	-1 3 0	1 3 0	2 2 0	3 0 0
23.93°	31.57	32.09	39.83	42.41	44.67	50.21

Tabla S 2 Picos característicos de la difracción de rayos X del compuesto Sn₃O₄ (ICDD 016-0737)

Plano cristalino		
1 3 0	2 -4 1	0 4 2
37.05°	55.45	60.91

Tabla S 3 Cuadro comparativo de nanomateriales con capacidad de detección de gases.

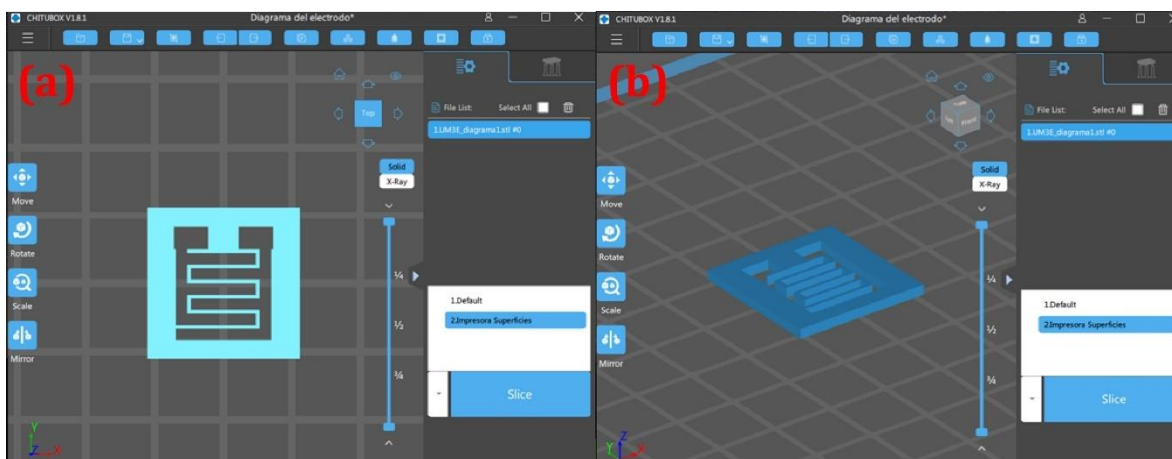
Material	Área superficial (m ² /g)	Distribución de poros (nm)	Selectividad de gas	Referencia
Nanoflores de SnO ₂	76.6	8 – 30	Ácido acético	[40]
CuO mesoporoso	90.9	5.9, 45.5	Ácido acético	[35]
Nanoflores de SnO ₂ /ZnO	36.47	3 – 30	n – butanol	[30]
Nanoflores de SnO ₂ con forma de erizo	47.7	~7.7	Etanol	[44]
Nanoflores de SnO ₂ ensambladas a partir de nanohilos	51	6 – 120	Acetona/Etanol	[45]

Actividades adicionales realizadas en la tesis.

Diseño de electrodos.

Impresión de patrones:

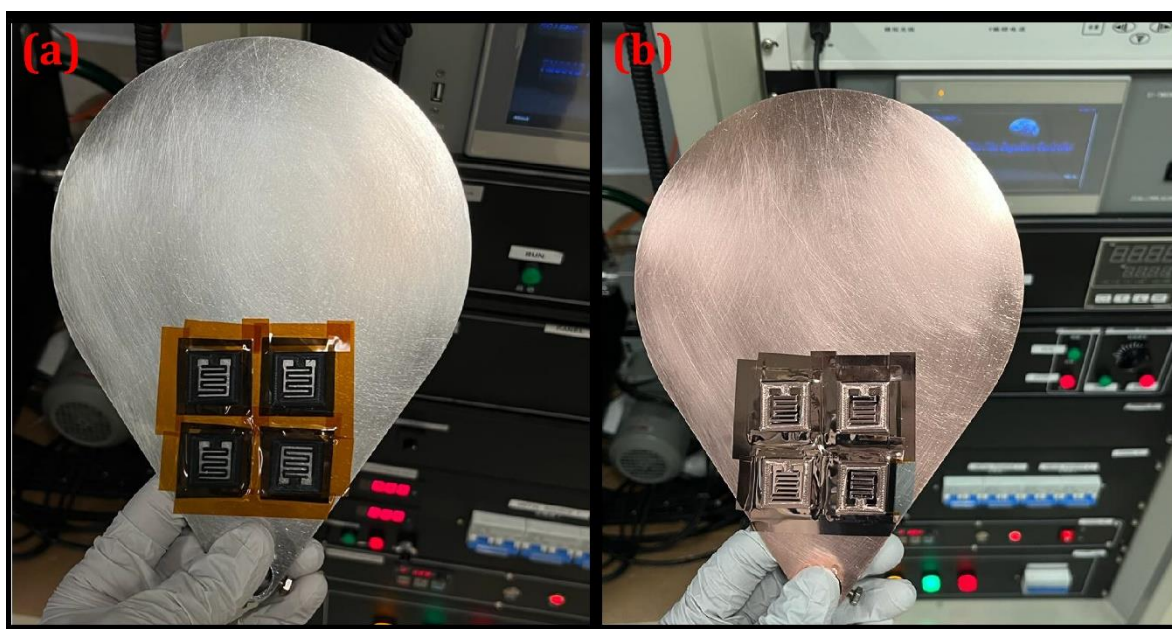
El diagrama en la Figura S1 se imprimió en el equipo Ultimaker³ Extended.



[Figura S 1] Ilustración del diagrama utilizado para la impresión de la máscara. (a) Vista superior y (b) vista de plano alzado.

Elaboración de electrodos

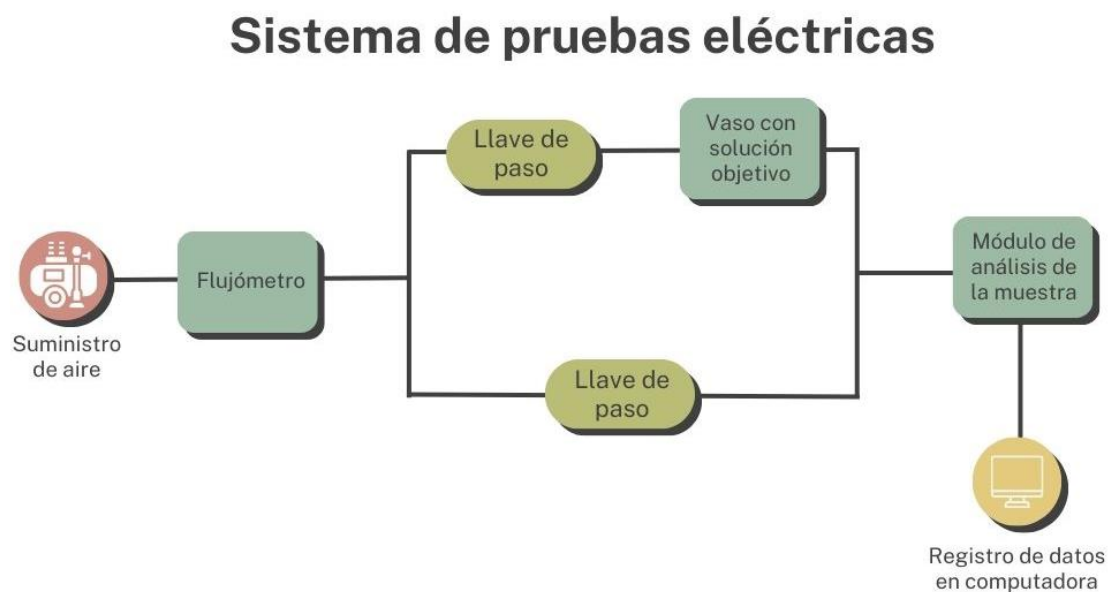
Los electrodos fueron fabricados mediante la técnica de evaporación térmica, asistido por las plantillas diseñadas y fabricadas previamente. La evaporación térmica se llevó a cabo en un equipo *Formador de películas de alto vacío* de marca YKY. La Figura S2 muestra la forma en la que fueron colocados los sustratos de vidrio debajo de las máscaras para la elaboración de los electrodos



[Figura S 2] Máscaras impresas en la placa de la evaporadora térmica (a) antes y (b) después de la evaporación de Cu.

Pruebas eléctricas

Diagrama esquemático de las pruebas eléctricas:



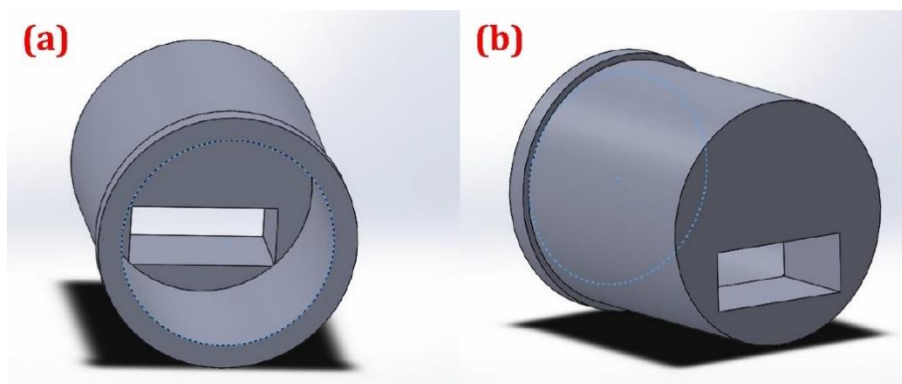
[Figura S 3] Esquema del sistema de pruebas eléctricas y sus componentes.



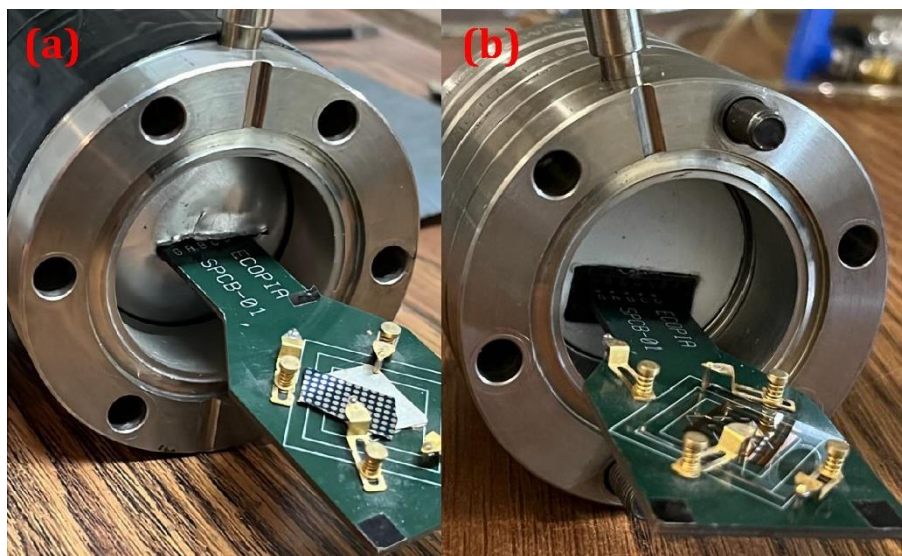
[Figura S 4] Sistema de pruebas eléctricas.

Diseño e impresión del porta muestras en la cámara de mediciones eléctricas.

Se realizó el diseño, modelado e impresión de un porta muestras para mejorar la sujeción de la muestra dentro del módulo de análisis de la muestra.

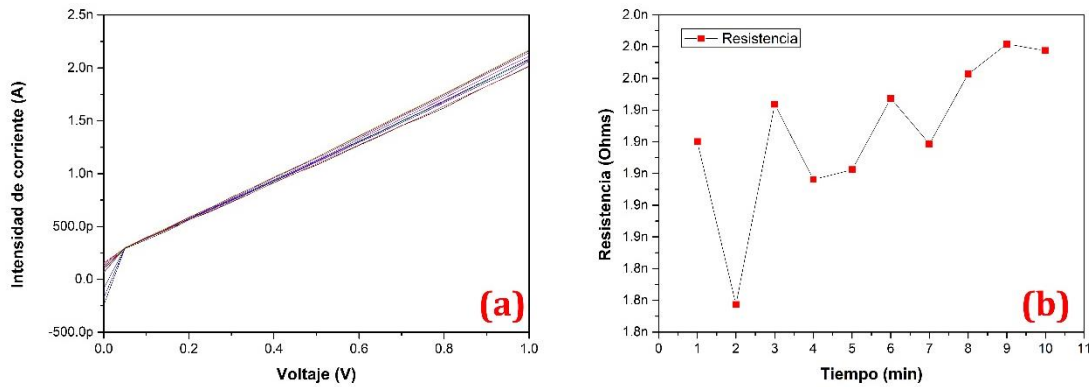


[Figura S 5] Modelado del porta muestras en *SolidWorks*. Vista de plano alzado de la parte (a) trasera y (b) frontal de la pieza.



[Figura S 6] Porta muestras instalado en el módulo de análisis de la muestra. (a) Antiguo diseño realizado con la base de una lata de aluminio y (b) Nuevo diseño con la impresión en 3D.

Resultados preliminares de las pruebas eléctricas.



[Figura S 7] Gráficos realizados con los datos obtenidos de las pruebas preliminares. (a) Cambio de la corriente respecto a la variación del voltaje en distintas mediciones. (b) Cambio de la resistencia a través del tiempo en distintas mediciones.