

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**PREPARACIÓN y CARACTERIZACIÓN DE SENSORES A BASE DE ÓXIDOS
METÁLICOS y SU APLICACIÓN PARA LA DETECCIÓN DE INSECTICIDAS
ORGANOFOSFORADOS**

TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAGÍSTER EN QUÍMICA

AUTOR

FABIOLA BRAVO HUALPA

ASESOR

Dra. María del Rosario Sun Kou

San Miguel, agosto del 2019

RESUMEN

La presente tesis se centra en realizar la síntesis y caracterización de óxidos metálicos dopados con metales de transición para mejorar su sensibilidad para detectar vapores de dos pesticidas organofosforados, Clorpirifós y Malatión. Los óxidos estudiados son el óxido de zinc (ZnO) dopado con Zr, ZnO dopado con Ag, y el óxido de estaño (SnO₂) dopado con Pt y Zr. La síntesis del ZnO se realiza mediante la aplicación de dos metodologías de síntesis hidrotermal: (a) Precipitación asistida por microondas y (b) precipitación en autoclave; mientras que el dopaje del ZnO se realiza agregando los precursores de los dopantes (AgNO₃ y ZrOCl₂) a la mezcla de reacción. El SnO₂ dopado con Zr y Pt se obtiene a partir del óxido de estaño comercial (Merck) y se lleva a cabo en dos etapas: 1) Dopaje del SnO₂ con Zr por mezcla mecánica y 2) dopaje de SnO₂ con Pt por reducción de este con SnSO₄. La caracterización de estos materiales se realiza mediante análisis por DRX, FTIR, UV, SEM-EDS, TEM y sorción de N₂. Además, se realiza la cuantificación de la concentración de pesticidas en las muestras comerciales que se aplican en los ensayos de sensado mediante HPLC.

Se obtienen las señales de respuesta con mayor estabilidad para largos tiempos de sensado con los sensores de óxido de zinc dopado con Zr por síntesis en autoclave (AT-Zr-ZnO). Su caracterización por XRD revela que el dopaje es sustitucional y no se identifican fases adicionales.

Se lleva a cabo un estudio de las condiciones óptimas de temperatura (entre 210°C y 220°C), concentración del dopante en el óxido de zinc y el óxido de estaño. La temperatura tiene un efecto positivo en la sensibilidad de todos los sensores ensayados. A la temperatura de ensayo de 220°C se logra maximizar la sensibilidad de los mejores sensores (AT-Zr-2.0-ZnO y Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂) por el Malatión. En el caso del sensado del Clorpirifós, se obtienen mejores resultados con el sensor Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂, cuya señal se favorece a 210°C. Además, la sensibilidad del Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂ respecto al AT-Zr-2.0-ZnO a 220°C es mayor para el Clorpirifós, pero menor para el Malatión.

El método de tratamiento estadístico PCA permite la evaluación de las señales de muestras con diferentes concentraciones de pesticidas. Los mejores PCA, obtenidos con los datos de las mediciones utilizando los sensores más sensibles, muestran una varianza total explicada mayor al 90% y una mejor diferenciación entre muestras de aire contaminado con pesticidas y muestras de aire sin contaminación.

Palabras clave: Sensores de gases, dopaje, nariz electrónica, pesticidas, síntesis hidrotermal.

ABSTRACT

This thesis focuses on the synthesis and characterization of metal oxides doped with transition metals to improve their sensitivity to detect vapors of two organophosphorus pesticides, Chlorpyrifos and Malathion. The oxides studied are Zr doped zinc oxide (ZnO), Ag doped ZnO, and tin oxide (SnO_2) doped with Pt and Zr. The synthesis of ZnO is carried out through the application of two hydrothermal synthesis methodologies: (a) Microwave assisted precipitation and (b) autoclave precipitation; while ZnO doping is conducted by adding the dopant precursor (AgNO_3 or ZrOCl_2) to the reaction mixture. SnO_2 doped with Zr and Pt is prepared from commercial tin oxide (Merck). The doping process was carried out in two stages: 1) Zr doped SnO_2 is obtained by mechanical mixing and 2) Pt doped SnO_2 is prepared by reduction with SnSO_4 . The characterization of these materials is carried out by employing DRX, FTIR, UV, SEM-EDS, TEM and sorption of N_2 analysis. In addition, the quantification of pesticide concentration in commercial samples, that are used in the sensing essays, is performed with HPLC.

Response signals are obtained with greater stability for long sensing times with zinc oxide sensors doped with Zr by autoclave synthesis (AT-Zr-ZnO). Its characterization by XRD reveals that doping is substitutional and no additional phases are identified.

A study of the optimum temperature conditions (between 210°C and 220°C), concentration of the dopant in zinc oxide and tin oxide is carried out. The temperature has a positive effect on the sensitivity of all the sensors tested. At the test temperature of 220°C , the sensitivity of the best sensors (AT-Zr-2.0-ZnO and Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂) for Malathion can be maximized. In the case of Chlorpyrifos, better results are obtained for the Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂ sensor, whose signal is favored at 210°C . In addition, the sensitivity of Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂ with respect to AT-Zr-2.0-ZnO at 220°C is higher for Chlorpyrifos, but lower for Malathion.

The statistical treatment method PCA allows the evaluation of the signals of samples with different concentrations of pesticides. The best PCA, obtained with the data of the measurements using the most sensitive sensors, show a total explained variance greater than 90% and a better differentiation between air samples contaminated with pesticides and air samples without contamination.

Keywords: Gas sensors, doping, electronic nose, pesticides, hydrothermal synthesis.

DEDICATORIA

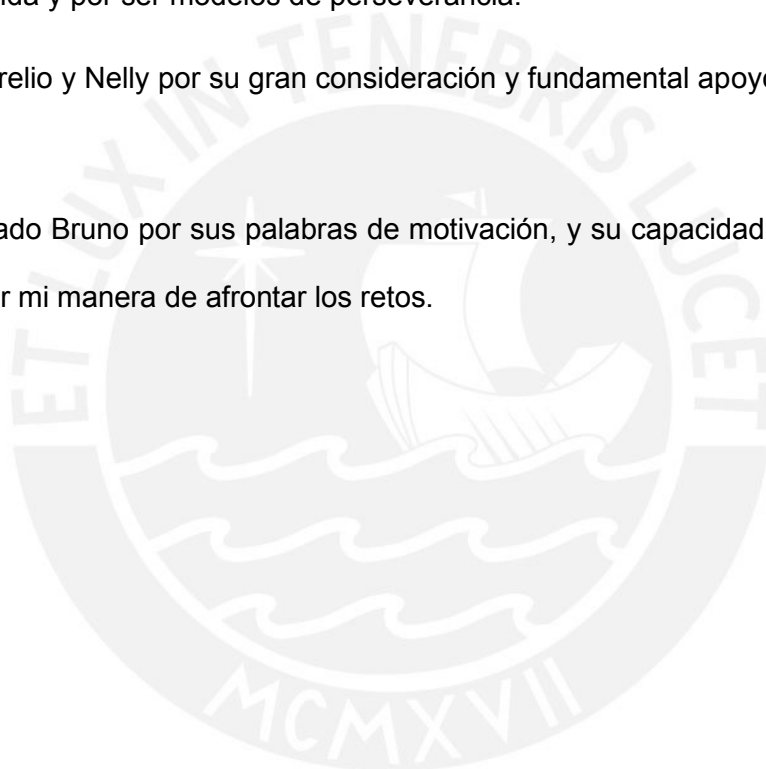
La presente tesis la dedico a mi familia y a mi enamorado por su apoyo constante y soporte emocional para lograr mis metas y superar las dificultades.

Dedicado a mi madre Benita y a mi padre Salvador por su apoyo incondicional y gran ejemplo de fortaleza que siempre me motiva a dar lo mejor de mí.

A mis hermanos Carlos, Olga y Ángel por su apoyo indispensable en mi formación en cada etapa de mi vida y por ser modelos de perseverancia.

A mis tíos Aurelio y Nelly por su gran consideración y fundamental apoyo en mi desarrollo profesional.

A mi enamorado Bruno por sus palabras de motivación, y su capacidad para contrastar y complementar mi manera de afrontar los retos.



AGRADECIMIENTOS

Al FONDECYT por el financiamiento de la beca de Maestría en Química mediante el Convenio N°231-2015-FONDECYT.

A mi asesora de tesis Dra. María del Rosario Sun Kou por su orientación y constante apoyo en cada etapa de la presente investigación.

Al proyecto de investigación CONV-N°000159-2015-FONDECYT-DE (“Evaluación de alcoholes en vinos peruanos y su detección mediante un arreglo de sensores (nariz electrónica) basados en zeolitas y óxidos de estaño dopados con Pd y/o Pt”) por el financiamiento para la realización de la presente tesis.

Al proyecto de investigación N°281-INNOVATEPERU-EC-2017 por el acceso al uso del microscopio de transmisión electrónica (TEM) y a la Dra. Betty Galarreta por los análisis TEM realizados.

Al Centro de Caracterización de Materiales (CAMPUCP) por el acceso a los equipos de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X en polvo (DRX) y fisiorción. Agradezco al Dr. Luis Ortega, al Dr. Jose Fernández y al Dr. Rolf Grieseler por su asesoramiento en la caracterización de los óxidos metálicos más importantes de esta tesis mediante DRX y SEM.

A la Sección Química-PUCP por el acceso a los espectrómetros UV-Vis y FTIR, y a Milka Cahahuanca por su apoyo en estos ensayos de caracterización.

Al Dr. Américo Cjuno por el apoyo con los análisis de pesticidas por HPLC, realizados en las instalaciones de Fractal Químicos E.I.R.L.

A mis compañeros del grupo de investigación GICA y de la maestría, por su apoyo y compañía: Fátima Santillán, Jorge Trevejo, Henry Cárcamo, Omar Tovar, Kevin Acuña, Joseph Peña, Sandy Calderón, Manuel Gonzales, Liz Verde, Liz Pérez, Diana Francia, Sergio Acevedo, Ángela Pinedo, Daniel Cifuentes, Karina Visurraga y David Castillo. Adicionalmente, agradezco al Dr. Freddy Rojas y al Dr. Celso de la Cruz por su apoyo como parte del grupo GICA.

Al Dr. Gerald Hammond por compartir sus valiosas experiencias y mostrarme la importancia de que cada uno encuentre su propio camino para lograr la excelencia en la investigación.

ÍNDICE

RESUMEN

ABSTRACT

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

LISTA DE ABREVIATURAS

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1.0 | INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 | Formulación del problema | 2 |
| 2.0 | OBJETIVOS | 5 |
| 2.1 | Objetivo General | 5 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 5 |
| 3.0 | MARCO TEÓRICO | 5 |
| 3.1 | Nariz Electrónica | 5 |
| 3.2 | Pesticidas Organofosforados | 6 |
| 3.2.1 | Usos y Regulaciones de los IOPs | 7 |
| 3.2.2 | Efectos Nocivos | 7 |
| 3.2.3 | Pesticidas en estudio: Clorpirifós y Malatión | 8 |
| 3.3 | Sensores basados en óxidos semiconductores | 9 |
| 3.3.1 | Propiedades estructurales y eléctricas de los sensores | 11 |
| 3.3.2 | Síntesis del óxido de zinc y su dopaje con Zr | 15 |
| 3.3.3 | Efectos del dopaje del óxido de zinc y óxido de estaño con metales nobles | 16 |
| 3.3.4 | Mecanismo de Sensado | 17 |
| 3.4 | Análisis de componentes principales (PCA) | 17 |
| 4.0 | METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 19 |
| 4.1 | Síntesis de Materiales | 19 |
| 4.1.1 | Síntesis hidrotermal asistida por microondas de ZnO, Ag-ZnO y Zr-ZnO | 19 |
| 4.1.2 | Síntesis hidrotermal en autoclave de ZnO, Zr-ZnO y Ag-ZnO | 21 |
| 4.1.3 | Síntesis de óxido de estaño dopado con platino: Pt-SnO ₂ y Pt-ZrO ₂ -SnO ₂ | 22 |
| 4.2 | Caracterización de Materiales | 23 |
| 4.2.1 | Análisis por espectroscopía UV-VIS | 23 |
| 4.2.2 | Análisis Estructural | 24 |
| 4.2.3 | Análisis de Grupos Funcionales | 25 |
| 4.2.4 | Análisis Textural | 25 |

| | | |
|-----------------|---|------------|
| 4.2.5 | Análisis Morfológico | 26 |
| 4.3 | Preparación de Sensores Resistivos | 27 |
| 4.4 | Análisis de pesticidas comerciales por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC) | 28 |
| 4.5 | Conformación de la nariz electrónica | 28 |
| 4.6 | Tratamiento estadístico de las señales de sensado de pesticidas | 30 |
| 5.0 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 31 |
| 5.1 | Síntesis de Materiales | 31 |
| 5.1.1 | Síntesis hidrotérmal asistida por microondas de ZnO, Ag-ZnO y Zr-ZnO | 31 |
| 5.1.2 | Síntesis hidrotérmal en autoclave de ZnO, Zr-ZnO y Ag-ZnO | 33 |
| 5.1.3 | Síntesis de óxido de estaño dopado con platino: Pt-SnO ₂ y Pt-ZrO ₂ -SnO ₂ | 35 |
| 5.2 | Caracterización de los materiales | 36 |
| 5.2.1 | Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) | 36 |
| 5.2.2 | Análisis Estructural | 41 |
| 5.2.3 | Análisis de los grupos funcionales | 60 |
| 5.2.4 | Análisis Morfológico | 66 |
| 5.2.5 | Análisis Textural | 72 |
| 5.3 | Análisis de pesticidas comerciales por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC) | 76 |
| 5.4 | Determinación de las respuestas del sensado de los pesticidas usando la nariz electrónica | 79 |
| 6.0 | CONCLUSIONES | 98 |
| 7.0 | BIBLIOGRAFÍA | 100 |
| ANEXO 1. | Composición de óxidos de estaño dopado con Pt y ZrO ₂ | 108 |
| ANEXO 2. | Difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-3.0-ZnO | 109 |
| ANEXO 3. | Tendencia del tamaño del cristalito para las muestras AT-Zr-ZnO | 109 |
| ANEXO 4. | Difracción de rayos X de AT-Ag-ZnO a pH 7 y pH 9 | 111 |
| ANEXO 5. | Señales de respuesta del arreglo mostrado en la Tabla 40 para las muestras C-5 µL y M-5 µL. | 112 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 1. | Representación de la interacción entre ZrO_2 y una enzima fosforilada. | 3 |
| Figura 2. | Comparación entre el sistema olfativo biológico y la nariz electrónica. | 6 |
| Figura 3. | Esquema de conversión de Clorpirifós a Clorpirifós-oxón. | 8 |
| Figura 4. | Estructura molecular de los pesticidas organofosforados: (a) Malatión y (b) Clorpirifós. | 9 |
| Figura 5. | Reacción de hidrólisis del Clorpirifós. | 9 |
| Figura 6. | Métodos de detección de VOCs con sensores comerciales para distintos rangos de concentración. | 10 |
| Figura 7. | (a) Estructura cristalina tetragonal rutilo y (b) la representación del diagrama de bandas del SnO_2 . | 11 |
| Figura 8. | (a) Modelo de estructura de Wurtzita hexagonal y (b) la representación del diagrama de bandas del ZnO . | 12 |
| Figura 9. | Especies de oxígeno adsorbidas en óxido de estaño a distintas temperaturas de trabajo. | 13 |
| Figura 10. | Esquema del diagrama de energía de un óxido metálico (a) antes y (b) después de su exposición a los VOCs. | 13 |
| Figura 11. | Esquema de la relación entre el tamaño de grano y el grosor de la capa de agotamiento. | 14 |
| Figura 12. | Variación de la interacción de los grupos hidroxilo con la superficie del SnO_2 a diferentes temperaturas. | 15 |
| Figura 13. | Efecto del dopaje de ZnO con Zr en la conductividad y movilidad del portador de carga. | 16 |
| Figura 14. | Mecanismo de sensibilización de los óxidos metálicos dopados con metales nobles: (a) Efecto spill-over y (b) catálisis de reacciones con gases. | 16 |
| Figura 15. | Esquema del mecanismo de sensado: (a) Proceso de recepción, (b) proceso de transducción y (c) medición de la resistencia. | 17 |
| Figura 16. | Clasificación de compuestos volátiles mediante el análisis de componentes principales (PCA). | 18 |
| Figura 17 | Etapas de la síntesis de ZnO asistida por microondas. | 20 |

| | |
|--|----|
| Figura 18. Soporte de alúmina con una capa de óxido metálico con distintas cantidades de ZnO dopado con Zr: 3.2, 2.8, 2.4 y 2.0 mg (de izquierda a derecha). | 27 |
| Figura 19. Esquema del sistema de sensado. | 29 |
| Figura 20. (a) Cámara de medida, (b) arreglo de sensores, calentados con una resistencia, al interior de la cámara y c) sistema de adquisición de datos (DQA) y control de temperatura. | 29 |
| Figura 21. Variación del rendimiento en la síntesis hidrotermal de AT-Zr-X-ZnO. | 35 |
| Figura 22. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO preparado usando una potencia de 435 W a pH 7 y pH 12, antes y después de calcinar a 450°C. | 36 |
| Figura 23. Espectro de absorción UV-VIS de las muestras ZnO-HM7-1, ZnO-HM7-1.5 y ZnO-HM7-2, calcinadas y sin calcinar. | 37 |
| Figura 24. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con a) Ag al 0.75% w/w y b) 1.5 % w/w, preparados usando una potencia de 435 W. | 38 |
| Figura 25. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con Ag al 0.75% y 1.5 % w/w preparado usando una potencia de 290 W. | 38 |
| Figura 26. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con Zr al 0.6%, 0.9%, 1.2% y 2.0% w/w, calcinadas a 400°C. | 39 |
| Figura 27. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con Zr al 0.6% y 0.9% w/w, antes y después de calcinar a 400°C | 40 |
| Figura 28. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con Ag al 1.5% y 2.0% w/w, antes y después de calcinar a 400°C. | 40 |
| Figura 29. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con Ag al 0%, 1.5% y 2.0% w/w preparado a pH 9 y calcinadas a 400°C. | 41 |
| Figura 30. Patrón de difracción de rayos X de la muestra ZnO-HM7 preparada en microondas y calcinada a 450°C. | 42 |
| Figura 31. Esquema de las estructuras de ZnO con bordes prismáticos. | 42 |
| Figura 32. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Ag-0.75-ZnO-MW-30 preparada en microondas y calcinada a 400°C. | 43 |
| Figura 33. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Ag-1.5-ZnO-MW-30 preparada en microondas y calcinada a 400°C | 43 |
| Figura 34. Comparación de los tres primeros picos en los patrones de difracción de rayos X de las muestras ZnO-HM7, Ag-0.75-ZnO-MW-30 y Ag-1.5-ZnO-MW-30. | 44 |

| | |
|---|----|
| Figura 35. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Zr-2.0-ZnO-MW-30 preparado en microondas y calcinada a 400°C | 45 |
| Figura 36. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Zr-3.0-ZnO-MW-30 preparado en microondas y calcinada a 400°C. | 45 |
| Figura 37. Comparación de los tres primeros picos en los patrones de difracción de rayos X de las muestras Zr-2.0-ZnO-MW-30, Zr-3.0-ZnO-MW-30 y ZnO-HM7. | 46 |
| Figura 38. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-ZnO, calcinada a 400°C. | 47 |
| Figura 39. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-0.3-ZnO, calcinada a 400°C. | 47 |
| Figura 40. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-0.75-ZnO, calcinada a 400°C | 48 |
| Figura 41. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-0.9-ZnO, calcinada a 400°C. | 48 |
| Figura 42. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-1.2-ZnO, calcinada a 400°C. | 49 |
| Figura 43. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-2.0-ZnO, calcinada a 400°C. | 49 |
| Figura 44. Comparación de los tres primeros picos en los patrones de difracción de a)AT-ZnO, AT-Zr-0.3-ZnO, AT-Zr-0.75-ZnO, AT-Zr-0.9-ZnO y b) AT-ZnO, AT-Zr-1.2-ZnO, AT-Zr-2.0-ZnO y AT-Zr-3.0-ZnO, calcinadas a 400°C. | 50 |
| Figura 45. Patrón de difracción de rayos X comparativo de las muestras calcinadas a 400°C de AT-Zr-2.0-ZnO y AT-ZnO. | 51 |
| Figura 46. Comparación de los parámetros de red de las muestras AT-Zr-X-ZnO calcinadas a 400°C. | 52 |
| Figura 47. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Ag-2.0-ZnO, calcinada a 400°C. | 55 |
| Figura 48. Esquema del efecto de distorsión al introducir Ag ⁺ en la red hexagonal de ZnO. | 55 |
| Figura 49. Patrón de difracción de rayos X de la muestra comercial SnO ₂ , calcinada a 400°C. | 56 |

| | |
|--|----|
| Figura 50. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Pt-0.1-SnO ₂ , calcinada a 400°C. | 57 |
| Figura 51. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Pt-0.2-SnO ₂ , calcinada a 400°C. | 58 |
| Figura 52. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de las muestras SnO ₂ , Pt-0.05-SnO ₂ , Pt-0.1-SnO ₂ y Pt-0.2-SnO ₂ , calcinadas a 400°C. | 58 |
| Figura 53. Esquema comparativo de la estructura de la red cristalina de SnO ₂ dopada con Pt: (a) sustitución del Sn ⁺⁴ por el Pt ⁺⁴ y (b) formación de agregados de Pt en la superficie. | 59 |
| Figura 54. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de las muestras SnO ₂ , Pt-0.05-SnO ₂ , ZrO ₂ -0.3-Pt-0.05-SnO ₂ y ZrO ₂ -0.7-Pt-0.05-SnO ₂ . | 60 |
| Figura 55. Comparación de los espectros FTIR para AT-Ag-1.5-ZnO-pH7, AT-2.0-ZnO-pH7, AT-Ag-1.5-ZnO-pH9 y AT-2.0-ZnO-pH9. | 61 |
| Figura 56. Comparación de los espectros FTIR ampliados para AT-Ag-1.5-ZnO-pH7, AT-2.0-ZnO-pH7, AT-Ag-1.5-ZnO-pH9 y AT-2.0-ZnO-pH9. | 62 |
| Figura 57. Comparación de los espectros FTIR para AT-ZnO, AT-Zr-0.9-ZnO, AT-Zr-1.2-ZnO, AT-Zr-2.0-ZnO y AT-Zr-3.0-ZnO. | 62 |
| Figura 58. Comparación de los espectros FTIR ampliados para AT-ZnO, AT-Zr-0.9-ZnO, AT-Zr-1.2-ZnO, AT-Zr-2.0-ZnO y AT-Zr-3.0-ZnO. | 63 |
| Figura 59. Comparación de los espectros FTIR para Pt-0.1-SnO ₂ y Pt-0.2-SnO ₂ . | 64 |
| Figura 60. Ampliación de los espectros FTIR para Pt-0.1-SnO ₂ y Pt-0.2-SnO ₂ . | 64 |
| Figura 61. Comparación de los espectros FTIR para la muestra de Pt-0.13-SnO ₂ dopada con ZrO ₂ al 0.15 y 0.35 % w/w, calcinadas a 450°C para conformar el sensor. | 65 |
| Figura 62. Comparación de los espectros FTIR ampliados para la muestra de Pt-0.13-SnO ₂ dopada con ZrO ₂ al 0.15 y 0.35 % w/w, calcinadas a 450°C para conformar el sensor. | 65 |
| Figura 63. Micrografía electrónica de barrido de nanopartículas de a) ZnO-HM7-1 y b) Zr-2.0-ZnO-MW con aumentos a 10000X y 6000X, respectivamente. | 66 |
| Figura 64. Micrografía electrónica de barrido de nanopartículas de AT-ZnO con magnificación a) 10000X y b) 5000X. | 66 |

| | |
|---|----|
| Figura 65. Micrografía SEM de nanopartículas de ZnO dopado con Ag: a) AT-Ag-1.0- ZnO-pH7 con aumentos de 5000X y 20000X, b) AT-Ag-2.0- ZnO-pH7 con aumento de 20000X, y c) AT-Ag-1.5- ZnO-pH9 con aumento de 10000X y 20000X. | 68 |
| Figura 66. Distribución del ancho (izquierda) y largo (derecha) de las estructuras micrométricas de Ag-1.0-ZnO-pH7 en forma de rods y prismoides. | 69 |
| Figura 67. Distribución del ancho (izquierda) y largo (derecha) de las estructuras micrométricas de Ag-2.0-ZnO-pH7 en forma de rods y prismoides. | 69 |
| Figura 68. a) Distribución de tamaños y b) micrografía electrónica de transmisión de nanopartículas de la muestra AT-Zr-1.2-ZnO. | 70 |
| Figura 69. a) y b) Micrografías TEM y c) distribución de tamaños de nanopartículas de Ag-1.0-ZnO-pH7. | 70 |
| Figura 70. Micrografía electrónica de barrido de nanopartículas de ZnO dopado con Zr: a) AT-Zr-1.2- ZnO y b) AT-Zr-2.0- ZnO a 10000X de aumento en ambos casos. | 71 |
| Figura 71. Isotherma de Adsorción de N ₂ de las muestras AT-Ag-1.5-ZnO, Ag-1.5-MW-30 y AT-Zr-0.75-ZnO. | 72 |
| Figura 72. Distribución de tamaño de poros de las muestras AT-Ag-1.5-ZnO, Ag-1.5-MW-30 y AT-Zr-0.75-ZnO. | 73 |
| Figura 73. Distribución de tamaño de poros ampliado de las muestras AT-Ag-1.5-ZnO, Ag-1.5-MW-30 y AT-Zr-0.75-ZnO. | 73 |
| Figura 74. Isotherma de Adsorción de N ₂ de la muestra Pt-0.1-SnO ₂ . | 74 |
| Figura 75. Isotherma de Adsorción de N ₂ de la muestra Pt-0.2-SnO ₂ . | 75 |
| Figura 76. Distribución de poros de las muestras Pt-0.1-SnO ₂ y Pt-0.2-SnO ₂ . | 75 |
| Figura 77. Distribución de poros ampliado de las muestras Pt-0.1-SnO ₂ y Pt-0.2-SnO ₂ . | 76 |
| Figura 78. Cromatogramas HPLC para las muestras de la curva de calibración del (a) Clorpirifós y (b) Malatión, preparadas con los estándares. | 77 |
| Figura 79. Ajuste lineal de las áreas bajo la señal del cromatograma de los pesticidas para la curva de calibración preparada con los estándares de (a) Clorpirifós y (b) Malatión. | 78 |
| Figura 80. (a) Esquema del circuito electrónico para la medición del voltaje de los sensores y (b) arreglo de sensores dentro de la cámara de sensado. | 79 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 81. | Comparación de las señales de respuesta de los sensores de SnO ₂ dopados con ZrO ₂ y Pt en las proporciones indicadas en a) la Tabla 35 y b) la Tabla 36 para la muestra M-30μL. | 82 |
| Figura 82. | Distribución del PCA obtenido para muestras de aire con Malatión usando sensores de Pt-0.08-ZrO ₂ -X-SnO ₂ mostrados en la Tabla 35. | 83 |
| Figura 83. | Distribución del PCA obtenido para muestras de aire con Malatión usando sensores de Pt-0.13-ZrO ₂ -X-SnO ₂ mostrados en la Tabla 36. | 84 |
| Figura 84. | Comparación de las señales de respuesta del sensor Pt-0.13-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ para las muestras M-10 μL, M-20 μL y M-30 μL. | 84 |
| Figura 85. | Respuestas de cambio de voltaje para la muestra M-30 μL utilizando sensores de AT-Zr-X-ZnO a 220°C. | 86 |
| Figura 86. | Comparación de las pendientes de las señales de los sensores de AT-Zr-X-ZnO indicados en la Tabla 37, donde m representa la pendiente de crecimiento inicial de la señal de cada sensor. | 86 |
| Figura 87. | Resultados de PCA para muestras las muestras de aire con Malatión usando sensores de AT-Zr-X-ZnO mostrados en la Tabla 37. | 87 |
| Figura 88. | Resultados de PCA para muestras de aire con Clorpirifós usando el arreglo de sensores de la Tabla 39. | 89 |
| Figura 89. | Efecto de la temperatura sobre la sensibilidad de sensores de Zr-ZnO, Ag-ZnO, Pt-Zr-SnO ₂ y Pt-SnO ₂ frente a la humedad del ambiente. | 90 |
| Figura 90. | Resultados de la sensibilidad de los sensores S2 y S4 considerados en el arreglo mostrado en la Tabla 40 para las muestras a) M-5 μL y b) C-5 μL a temperaturas de 210°C y 220°C. | 91 |
| Figura 91. | Señales de respuesta para la muestra a) C-5 μL y b) C-10 μL al utilizar una nariz electrónica a base de sensores de Zr-ZnO, Pt-ZrO ₂ -SnO ₂ y Pt-SnO ₂ . | 93 |
| Figura 92. | Resultados de PCA para muestras de aire con Clorpirifós (C-0 μL, C-1 μL, C-5 μL y C-10 μL) usando los sensores más sensibles (S2 y S3) del arreglo mostrado en la Tabla 41. | 94 |
| Figura 93. | Resultados de PCA para muestras de aire con Clorpirifós (C-0 μL, C-1 μL, C-5 μL y C-10 μL) usando los cuatro sensores del arreglo mostrado en la Tabla 41. | 95 |

Figura 94. Esquema de la posible interacción del Malatión con el sensor de AT-Zr-ZnO. Las especies de oxígeno se representaron con esferas naranjadas y la capa de agotamiento de electrones con la franja blanca (entre el círculo azul y negro).

Figura 95. Esquema de la posible interacción del Clorpirifós con el sensor de Pt-Zr-SnO₂. Las especies de oxígeno se representaron con esferas naranjadas y la capa de agotamiento de electrones con la franja turquesa (exterior al círculo azul).



ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|------------------|--|----|
| Tabla 1. | Clasificación de óxidos metálicos en base a su conductividad. | 10 |
| Tabla 2. | Efecto de la interacción con gases en la resistencia de los semiconductores tipo-p y tipo-n. | 10 |
| Tabla 3. | Condiciones de síntesis de ZnO con microondas. | 19 |
| Tabla 4. | Condiciones de síntesis de Ag-ZnO-MW con microondas. | 20 |
| Tabla 5. | Condiciones de síntesis de Zr-ZnO-MW con microondas. | 21 |
| Tabla 6. | Condiciones de síntesis de AT-Zr-ZnO en autoclave. | 22 |
| Tabla 7. | Condiciones de síntesis de AT-Ag-ZnO en autoclave. | 22 |
| Tabla 8. | Condiciones de síntesis de Pt-SnO ₂ . | 23 |
| Tabla 9. | Condiciones de preparación de ZrO ₂ -SnO ₂ . | 23 |
| Tabla 10. | Condiciones de análisis HPLC para el Clorpirifós y Malatión. | 28 |
| Tabla 11. | Parámetros de tiempos empleados en cada ensayo de sensado semiautomático de pesticidas. | 30 |
| Tabla 12. | Relación entre el voltaje aplicado y la temperatura alcanzada en la cámara de sensado. | 30 |
| Tabla 13. | Código usado para el cálculo numérico del PCA. | 31 |
| Tabla 14. | Rendimientos obtenidos en la síntesis hidrotermal de ZnO por microondas. | 32 |
| Tabla 15. | Rendimientos obtenidos en la síntesis hidrotermal de Ag-ZnO-MW por microondas. | 32 |
| Tabla 16. | Rendimientos obtenidos para la síntesis hidrotermal de Zr-ZnO-MW por microondas. | 33 |
| Tabla 17. | Rendimientos obtenidos en la síntesis de AT-Ag-ZnO mediante autoclave | 34 |

| | |
|--|----|
| Tabla 18. Rendimientos obtenidos en la síntesis de AT-Zr-X-ZnO mediante autoclave. | 34 |
| Tabla 19. Preparación de óxidos dopados empleando una mezcla mecánica. | 36 |
| Tabla 20. Resumen de los parámetros de red cristalina para las muestras AT-Zr-X-ZnO. | 51 |
| Tabla 21. Resumen de los datos para la obtención del tamaño del cristalito en las muestras de AT-Zr-X-ZnO calcinadas a 400°C. | 53 |
| Tabla 22. Resumen de los parámetro de red cristalina para las muestras AT-Ag-ZnO. | 53 |
| Tabla 23. Resumen de datos para la obtención del tamaño del cristalito en muestras de AT-Ag-X-ZnO preparadas a pH 7 o pH 9, y calcinadas a 400°C. | 55 |
| Tabla 24. Resumen de los parámetros de la red cristalina para las muestras de Pt-SnO ₂ . | 58 |
| Tabla 25. Resumen de datos para la obtención del tamaño del cristalito en muestras de Pt-SnO ₂ , calcinadas a 400°C. | 58 |
| Tabla 26. Resumen de análisis composicional por EDS de muestras de AT-Ag-ZnO preparadas a pH 7 y pH9. | 67 |
| Tabla 27. Resumen de análisis composicional por EDS para las muestras AT-Zr-X-ZnO. | 71 |
| Tabla 28. Resultados del análisis textural de las muestras de óxido de estaño dopado con Pt y óxidos de zinc dopado con Zr y con Ag. | 74 |
| Tabla 29. Resumen de la preparación de soluciones concentradas estándar de Malatión y Clorpirifós. | 77 |
| Tabla 30. Resumen de la preparación de soluciones concentradas de las muestras comerciales de Malatión y Clorpirifós. | 77 |
| Tabla 31. Detalles de la preparación de diluciones de las muestras comerciales de pesticidas. | 78 |

| | | |
|------------------|---|----|
| Tabla 32. | Resumen de los cálculos de estimación de la concentración de los pesticidas en muestras comerciales. | 78 |
| Tabla 33. | Relación entre el voltaje aplicado y la temperatura alcanzada en la cámara de sensado. | 80 |
| Tabla 34. | Preparación de muestras de contaminadas con Malatión. | 80 |
| Tabla 35. | Arreglo de sensores a base de SnO ₂ dopado con Pt al 0.08 % w/w y diferentes contenidos de ZrO ₂ . | 80 |
| Tabla 36. | Arreglo de sensores a base de SnO ₂ dopado con Pt al 0.13 % w/w y con diferentes contenidos de ZrO ₂ . | 81 |
| Tabla 37. | Arreglo de sensores a base de ZnO dopado con Zr. | 85 |
| Tabla 38. | Preparación de muestras de aire contaminadas con Clorpirifós. | 88 |
| Tabla 39. | Arreglo de sensores a base de ZnO y SnO ₂ dopados con Zr y Pt, respectivamente, para el análisis de muestras de aire con Clorpirifós (C-10 µL, C-20 µL y C-30 µL). | 88 |
| Tabla 40. | Arreglo de sensores a base de ZnO dopado con Ag o Zr y SnO ₂ dopado con Pt y Zr. | 90 |
| Tabla 41. | Arreglo de sensores a base de ZnO dopado con Zr y SnO ₂ dopado con Pt y Zr. | 89 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| Abreviatura | Nombre completo |
|--------------------|--|
| UV-Vis | Ultravioleta-visible |
| DRX | Difracción de Rayos X |
| FTIR | Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| EDS | Dispersión de energía de rayos X |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| HPLC | Cromatografía líquida de alta eficacia |
| PCA | Análisis de Componentes Principales |
| CB | Banda de conducción |
| CV | Banda de Valencia |
| DAQ | Sistema de adquisición de datos |
| TLV | Valor Límite Umbral |
| LMRs | Límites máximos de residuos |
| IOPs | Insecticidas organofosforados |
| VOCs | Compuestos orgánicos volátiles |
| SENASA | Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria |
| MINSA | Ministerio de Salud |
| MINAM | Ministerio del Ambiente |
| ECA | Estándares de Calidad Ambiental |
| AChE | Acetilcolinesterasa |
| HMTA | Hexametilentetramina |
| CPFS | Clorpirifós |
| MLTN | Malatión |

| Abreviatura | Nombre completo |
|--------------------|---|
| FAO | Organización de Alimentación y Agricultura de las Naciones Unidas |
| TCP | 3,5,6-Tricloro-2-piridinol |
| E_D | Estados donadores |
| MOS | Semiconductor de óxido metálico |
| SnO_2 | Dióxido de estaño |
| ZnO | Óxido de zinc |
| V_D | Vacancias de oxígeno |
| E_g | Brecha energética entre la banda de conducción y de valencia |
| CAMPUCP | Centro de Caracterización de Materiales PUCP |
| S_{BET} | Área superficial estimada con el modelo BET |
| ETD | Electrones secundarios |
| CBS | Electrones retrodispersivos |
| $\alpha-Al_2O_3$ | Alfa-alúmina |

1.0 INTRODUCCIÓN

En la última década se han estudiado los efectos del uso de los pesticidas en regiones rurales del Perú¹⁻⁴ debido a la recurrencia de casos de intoxicación que ha llevado incluso a la muerte de 24 niños en el trágico caso de Taucamarca⁵ (año 1991) por consumo de un desayuno contaminado con Paratión metílico. Esto llevó a prohibir el comercio de cualquier producto que contenga Paratión. Los efectos adversos incluyeron edema cerebral, pancreatitis hemorrágica, asfixia por obstrucción de vías respiratorias altas y congestión visceral generalizada por ingesta de sustancia tóxica. Los estudios relacionados al uso de pesticidas en Perú han coincidido en que estos compuestos presentan un alto riesgo para la salud de los pobladores debido a alto grado de exposición; por ejemplo, el Clorpirifós y otros pesticidas organofosforados pueden ser agudamente tóxicos a través de la inhibición de la acetilcolinesterasa¹. Esta es la causa de que los 18 niños sobrevivientes del caso Taucamarca presentaran daños neurológicos crónicos, incluyendo déficit de coordinación motora y lento aprendizaje. Un estudio reciente en el Valle Santa Catalina encontró que son los pesticidas organofosforados los más usados debido a una menor tendencia a usar pesticidas organoclorados. Los múltiples casos de intoxicación se deben también a que la disposición final de los envases contaminados es inadecuada ya que son tirados a la basura³.

El estudio de Bergman¹ permitió comprender la distribución de pesticidas y otros componentes químicos en el entorno de los residentes de Alto Mayo al proveerles de muñequeras de silicona, sobre las cuales se fueron impregnando los compuestos a los que se exponían. Los hallazgos indicaron el uso recurrente de insecticidas para labores agrícolas, entre los cuales se encontró Permetrina, Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT), Clorpirifós, Malatión, etc., de los cuales los dos primeros están prohibidos debido a su alta toxicidad y capacidad de acumulación en el ambiente. Lo más preocupante del estudio fue que el grado de exposición no variaba mucho con la ocupación debido a que no se limitaba al momento de la aplicación de los pesticidas, sino que los pobladores se exponían constantemente al almacenar estos insecticidas en sus hogares.

Efectos nocivos de los pesticidas organofosforados requieren de tratamientos inmediatos para lograr salvar vidas y reducir los efectos adversos. El documento publicado por Carod⁶ indica los métodos de tratamiento para la intoxicación con insecticidas organofosforados. Los casos fatales ocurren debido a que los afectados no relacionan sus síntomas con una intoxicación con pesticidas organofosforados, esto evidencia la necesidad urgente de un monitoreo continuo de los medios de intoxicación de los pobladores con exposición frecuente a estos compuestos. Se conoce que la exposición más frecuente es la vía aérea y, dado que estas sustancias se almacenan en los hogares, es crucial que estas áreas sean monitoreadas, debido a que estos compuestos tienen niveles altos de toxicidad y fácilmente se podría sobrepasar el límite de exposición ocupacional. Por ejemplo, el valor límite umbral (TLV) de Clorpirifós en forma de vapor o aerosol inhalables es $0.1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, establecido por la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales⁷.

El método de detección propuesto por el EPA ('Compendium Method TO-10A'⁸) implica el uso de equipos sofisticados, no disponibles en las zonas rurales donde ocurren frecuentemente las intoxicaciones por pesticidas organofosforados. Los métodos alternativos de monitoreo reportados en la literatura han sido aplicados solo en el ámbito académico y en su mayoría implican el uso de biosensores electroquímicos^{9,10} para el control del agua o de alimentos contaminados, los cuales pueden perder su actividad debido a cambios de temperatura. Trabajos publicados hasta el momento indican que la detección de gases organofosforados se ha logrado usando materiales de alto costo como los composites a base de nanotubos de carbono y polímeros avanzados¹¹⁻¹³.

El estudio de Nakagawa et. al.⁷ permite el monitoreo de pesticidas en el aire de un invernadero, en donde se cuantifica la presencia de Clorpirifós en el aire en el rango de varios días. El estudio reveló la persistencia del pesticida a un nivel superior al límite de exposición incluso luego de 48 horas de su aplicación, esto puede variar según la dosis usada y el grado de ventilación del lugar. Por ello, la mejor manera de evitar intoxicaciones es tener un monitoreo a tiempo real del contenido de pesticidas en el aire de los diferentes ambientes expuestos, incluyendo la zona de almacenaje debido al riesgo de que sobrepase el límite de exposición ocupacional.

El estudio realizado por Plonka et. al.¹⁴ propone una metodología GC-FID y GC-MS para la determinación de Clorpirifós en muestras líquidas y emulsiones comerciales, esto es de importancia ya que existe un porcentaje de contaminación en estos productos comerciales con el derivado Clorpirifós-oxon, el cual presenta una capacidad de inhibición de la acetilcolinesterasa 3000 veces mayor¹⁵. Esto revela la necesidad adicional del monitoreo del Clorpirifós-oxon.

1.1 Formulación del problema

El uso de pesticidas en el mundo se incrementa cada año debido a la creciente demanda de alimentos asociada al crecimiento poblacional mundial y al surgimiento de plagas cada vez más resistentes a los pesticidas actuales. Según Hammond et. al.⁴ y Bergmann et. al.¹, los pesticidas más usados y tóxicos son los insecticidas organofosforados (IOPs), los cuales son utilizados a pesar de sus riesgos debido a su bajo costo.

La exposición crónica y/o repetida a los IOPs se ha asociado con una mayor incidencia de enfermedades como el cáncer, Alzheimer y Parkinson, en donde la ingesta y la inhalación son los medios más comunes de intoxicación por IOPs¹⁶, debido al reducido uso de una protección adecuada. Por ello los organofosforados son los que provocan el mayor número de intoxicaciones por pesticidas en la agricultura rural peruana², entre los más usados se encuentran el Clorpirifós y el Malatión, estos son aplicados a cultivos de variados frutos y vegetales. La Organización Mundial de la Salud ha clasificado al Clorpirifós como moderadamente peligroso (clase II) y al Malatión como ligeramente peligroso (clase III)⁴. La Resolución Ministerial No. 1006-2016/MINSA estableció en diciembre del 2016 los límites máximos de residuos (LMRs) de pesticidas de uso agrícola en alimentos de consumo humano. Los LMRs para el Malatión y el Clorpirifós se encuentran en el rango de 0.02 a 8 ppm y varían con el tipo del cultivo¹⁷.

La determinación de estos organofosfatos en fase vapor es crucial para lograr un control en la inhalación y la ingesta de sus residuos en frutas y vegetales de consumo humano¹⁶. La cuantificación de estas cantidades residuales se realiza generalmente mediante el uso de técnicas convencionales como la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) y cromatografía de gases acoplado con espectrometría de masas (GC-MS), las cuales son muy costosas y requieren largos tiempos de análisis¹⁸. Por ello, es imprescindible aplicar técnicas de menor costo y de mayor accesibilidad que ofrece además la ventaja de no requerir un entrenamiento avanzado para su uso. Una de estas técnicas es el uso de arreglos de sensores (Nariz electrónica). El presente trabajo se centra en la preparación y aplicación de una nariz electrónica para la detección de diferentes pesticidas. Los sensores afines a los organofosfatos, reportados en la literatura, hacen referencia exclusiva a los biosensores, los cuales son materiales compuestos que presentan una parte biológica que es inmovilizada en la superficie del sensor propiamente dicho, como por ejemplo la enzima AChE (Acetilcolinesterasa)¹⁹. Estos biosensores presentan la desventaja de ser susceptibles a la desnaturalización del componente biológico en condiciones de temperaturas cambiantes y mayores a la temperatura ambiental estándar. Por esta razón, es necesario investigar el uso de nuevos materiales más estables que sean afines a los organofosfatos.

Estudios recientes²⁰⁻²³ han sugerido una alta afinidad entre el ZrO_2 y los grupos organofosforados, presentes en formulaciones de pesticidas comerciales de amplio espectro. Esto ha promovido el estudio de la funcionalización de sensores electroquímicos con ZrO_2 para incrementar la sensibilidad de estos y facilitar la cuantificación de la cantidad de enzimas fosforiladas (inhibidas por acción de los pesticidas organofosforados) en muestras de pacientes intoxicados con pesticidas (Figura 1). El dopaje con ZrO_2 sobre los materiales semiconductores como SnO_2 y ZnO podría incrementar la sensibilidad de los óxidos metálicos por los grupos organofosforados presentes en los insecticidas Clorpirifós y Malatión. Adicionalmente, los estudios realizados sobre el uso ZnO nanoestructurado en sensores de gases²⁴⁻²⁶ revelaron ventajas significativas en cuanto a su sensibilidad debido a su morfología nanoestructurada que generó una mejora en las propiedades del sensor, lo cual permitió también reducir la temperatura de trabajo desde $500^\circ C$ hasta incluso $150^\circ C$ ²⁴.

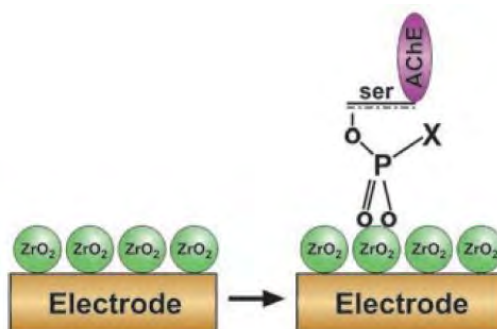


Figura 1. Representación de la interacción entre ZrO_2 y una enzima fosforilada²³.

La reducción de la temperatura de trabajo podría favorecer el análisis de los pesticidas ya que estos se podrían degradar si se analizaran a temperaturas mayores a 200°C. Por otro lado, el dopaje de los óxidos metálicos con metales nobles, como el platino²⁷ y la plata²⁸ contribuye a una mayor sensibilidad, lo que permitiría que estos sensores presenten señales de mayor intensidad.

En base a todo lo expuesto anteriormente, se presentan las siguientes interrogantes: ¿Es factible la detección de Malatión y Clorpirifós mediante el uso de una nariz electrónica con sensores a base de óxidos semiconductores de a) ZnO y SnO₂, dopados con zirconio, platino y plata y b) ¿existirá alguna influencia de la temperatura de trabajo en la detección de los insecticidas en estudio?



2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Evaluar la detección de los insecticidas Clorpirifós y Malatión empleando una nariz electrónica conformada por sensores de ZnO y SnO₂, dopados con zirconio (Zr), platino (Pt) y plata (Ag).

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar los óxidos de SnO₂ sin y con dopaje con Pt, entre 0.05 y 0.2% w/w, y de ZnO sin y con dopaje de Ag, entre 0.8 y 2.0% w/w, los cuales serán caracterizados por FTIR, DRX, sorción de N₂, SEM y TEM.
- Preparar y caracterizar los óxidos de ZnO y SnO₂ dopados con Zr desde 0.3% hasta 3% w/w.
- Preparar sensores a base de los óxidos semiconductores mencionados anteriormente que presenten mayor sensibilidad a los pesticidas.
- Conformar la nariz electrónica y determinar las condiciones óptimas de sensado (concentración de los insecticidas, ciclo de sensado y temperatura de trabajo) para detectar Clorpirifós y Malatión.
- Evaluar la capacidad de sensado de la nariz electrónica mediante la aplicación de métodos estadísticos multivariantes, en especial se hará un mayor uso del Análisis de Componentes Principales (PCA).

3.0 MARCO TEÓRICO

3.1 Nariz Electrónica

La relevancia de las investigaciones en la comprensión del sistema olfativo se ha valorado con el Premio Nobel en medicina del 2004 (Alex y Buck) y ha permitido el desarrollo de la concepción de la nariz electrónica. Sus beneficios van más allá de los alcances del sistema olfativo. Se busca lograr un sistema simple para la detección de cualquier gas o compuesto volátil, que se pueda implementar en dispositivos electrónicos compactos como los celulares²⁹.

En los últimos años se han desarrollado las narices electrónicas con el objetivo de intentar emular el proceso de identificación de aromas del olfato humano mediante la construcción de sistemas de olfato electrónico, debido a que ofrecen una alternativa rápida y no destructiva para detectar el aroma y, por ello, brindan ventajas técnicas y económicas frente a otros procedimientos estándar como la cromatografía de gases³⁰.

Las partes más importantes de la nariz electrónica²⁹ (Figura 2) son: a) El sistema de medición, compuesto por un sistema de flujo de aire que transporta los compuestos

volátiles de las muestras hasta un arreglo de sensores químicos que transforman la información recibida en señales eléctricas; b) un sistema de extracción de las señales características de la muestra, en donde se cuantifica y transforma los datos de las señales de los diferentes sensores; y finalmente c) un sistema de reconocimiento de patrones que permite identificar y clasificar el aroma de las muestras medidas³⁰.

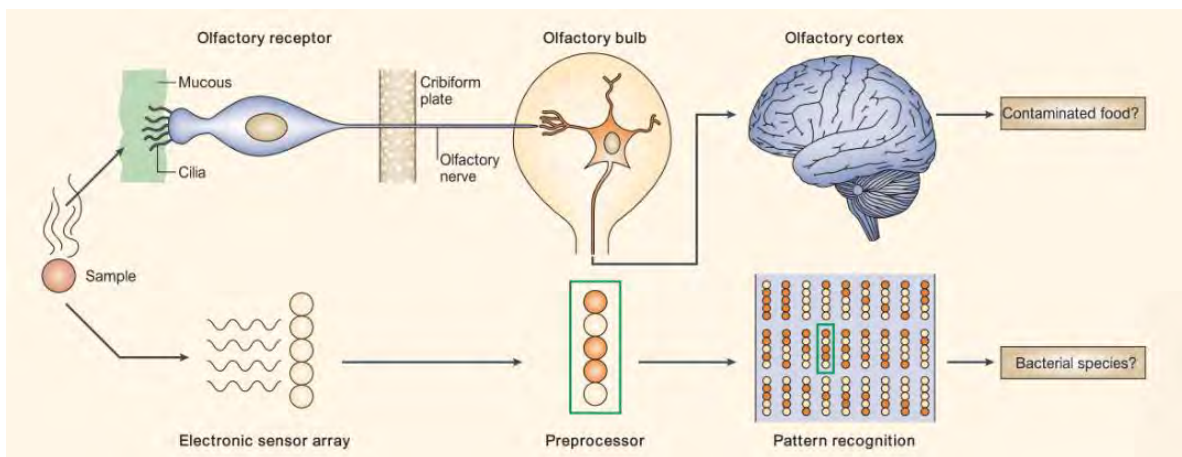


Figura 2. Comparación entre el sistema olfativo biológico y la nariz electrónica²⁹.

Los sensores de la nariz electrónica se pueden preparar a partir de distintos materiales, cuyas propiedades determinan el tipo de señal que se va a registrar. Entre los materiales más usados están los óxidos metálicos semiconductores (MOS) y los polímeros conductores (PC) ya que estos materiales se basan en la medición de los cambios en la resistencia del sensor, cuya simplicidad facilita su implementación en sensores electrónicos²⁹. Sin embargo, estudios sobre la detección de organofosforados usando MOS no han dado buenos resultados³¹, mientras que las basadas en PC presentan la desventaja de tener un tiempo de vida limitado. Por ello, surge la necesidad del uso de un nuevo material resistivo con el potencial de presentar afinidad por los organofosforados. En esta tesis se plantea el uso de semiconductores nanoestructurados, ZnO y SnO₂, dopados con ZrO₂, el cual presenta una afinidad mayor por los compuestos organofosforados²⁰⁻²².

3.2 Pesticidas Organofosforados

La presencia de una gran cantidad de insecticidas organoclorados como el DDT y Aldrín en el medio ambiente produce una creciente acumulación en la cadena trófica, que provoca serios desequilibrios ecológicos y efectos nocivos, principalmente en la capacidad de reproducción de muchas aves de presa; además, se ha observado una disminución de los procesos de nitrificación y de descomposición de la celulosa. Por ello, el empleo inadecuado de plaguicidas también afecta el suelo donde es aplicado, empobreciéndolo y generando daños difícilmente reversibles en su composición natural³. Esto ha conducido a un menor uso de los insecticidas organoclorados y el uso preferencial de los insecticidas organofosforados, los cuales presentan un menor grado de acumulación al descomponerse en un lapso de entre una y dos semanas en el medio ambiente³. Sin embargo, estos

presentan efectos agudos en la salud que pueden llevar incluso a la muerte de los seres intoxicados.

3.2.1 Usos y Regulaciones de los IOPs

Los insecticidas organofosforados (IOPs) fueron desarrollados en Alemania por Schrader et. al. ³² en 1930 para ser usados como insecticidas; sin embargo, los usaron inicialmente como gases o agentes nerviosos debido a sus fuertes efectos en el sistema nervioso central. Estos insecticidas presentaban una alta volatilidad, entre ellos están: Tabún, Sarín y Somán. Sus devastadores efectos en el medio ambiente conllevaron a su prohibición absoluta. Actualmente, los IOPs más tóxicos han sido prohibidos para cualquier tipo de uso en el Perú, por ejemplo, la prohibición total del uso del Paratión eliminó la causa más frecuente de mortalidad por plaguicidas (más de 21 muertes en la ciudad de Rosario entre 1977 y 1994)³. Actualmente, los IOPs se usan extensamente en el ámbito laboral (agrícola, industrias, medicina, armamento químico) y doméstico para el control de plagas, en algunos casos también es usado en el ámbito veterinario⁶.

Las regulaciones que rigen el uso de estos insecticidas en el Perú son las siguientes:

- Lista de plaguicidas restringidos y prohibidos en el Perú establecido por el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA)³³
- Decreto Supremo N° 016-2000-AG³⁴: Reglamento para el registro y control de plaguicidas químicos de uso agrícola. Este documento brinda información general para el manejo de plaguicidas, pero no establece límites de exposición específicos.
- La Resolución Ministerial No. 1006-2016/MINSA³⁵: Control del contenido de los límites máximo de residuos (LMRs) de pesticidas en productos de consumo humano. Los niveles límite dependen del tipo de cultivo.
- Decreto Supremo N° 003-2017-MINAM³⁶: Se establecen los límites de Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Aire. Sin embargo, cabe notar que en el documento no se contemplan los límites de exposición por inhalación a pesticidas organofosforados.

Entre las regulaciones internacionales de calidad de aire, resalta la establecida para espacios interiores (1000 ng/m³ de Clorpirifós para adultos y 100 ng/m³ para niños) por el Ministerio de Salud, Trabajo y Bienestar de Japón ³⁷.

3.2.2 Efectos Nocivos

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), la intoxicación aguda por IOPs conlleva a un síndrome colinérgico y de múltiples complicaciones crónicas, entre ellas resalta el síndrome de neuropatía retardada. Por ello, los IOP pueden generar determinadas enfermedades denominadas centinela ocupacional (enfermedad, invalidez o muerte), cuya evolución es modificable mediante una intervención adecuada⁶.

Los casos de intoxicaciones agudas por plaguicidas en su mayoría ingresan por emergencia, y se manifiesta en pérdida del conocimiento, vómitos, espasmos musculares,

miosis y deficiencia respiratoria. Las cifras relacionadas con los casos de intoxicaciones agudas por plaguicidas no reflejan la magnitud real del problema debido a que los agricultores acuden a un centro de salud cuando presentan un caso grave de intoxicación aguda por plaguicidas. Los efectos crónicos producidos por los plaguicidas más empleados (insecticidas organofosforados) por los agricultores en el estudio realizado por Montoro et. al.², son múltiples, desde neurotoxicidad, carcinogénesis, lesiones testiculares y hepatotoxicidad.

Los organofosforados sistémicos son compuestos que frecuentemente sufren transformaciones a otros compuestos dañinos en cantidades considerables dentro del organismo, por ejemplo, el Clorpirifós produce un derivado llamado Clorpirifós-oxón (Figura 3), el cual presenta una actividad inhibidora 3000 veces mayor de la enzima AChE (Acetilcolinesterasa)¹⁵. Esta es la razón por la que los síntomas se agravan luego que el enfermo pasa por los efectos agudos de las primeras horas.

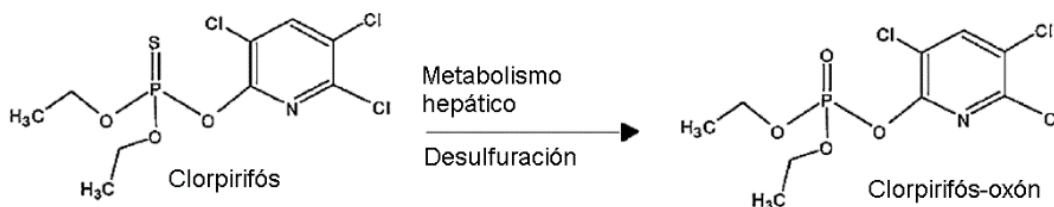


Figura 3. Esquema de conversión de Clorpirifós a Clorpirifós-oxón¹⁵.

En el Valle de Santa Catalina, en la región La Libertad, el mayor porcentaje de agricultores se dedica al cultivo de maíz, brócoli y apio, en donde se usan mayormente insecticidas organofosforados³ al presentar precios accesibles para los agricultores, lo cual a su vez conlleva a su uso indiscriminado. Las temperaturas característicamente altas del verano, el tamaño relativamente pequeño de los lugares de almacenamiento y la falta de ventilación son factores que promueven la volatilización del Clorpirifós y obstaculizan su disipación, lo cual aumenta el riesgo de exposición de los trabajadores cuando estos usan sus hogares como almacén⁷.

3.2.3 Pesticidas en estudio: Clorpirifós y Malatión

Los pesticidas que se desean estudiar en este trabajo son Clorpirifós y Malatión, los cuales son compuestos organofosforados de moderada y ligera toxicidad, respectivamente; por ello, su uso se encuentra regulado por el Ministerio de Salud del Perú (MINSA). Las estructuras de ambos pesticidas se muestran en la Figura 4, la cual evidencia la presencia del grupo fosforado en ambas estructuras; sin embargo, existe una diferencia en la química de los grupos funcionales presentes. Mientras que el Clorpirifós presenta un anillo aromático, el Malatión presenta grupos éster. Por ello, es probable que estos compuestos presenten un comportamiento diferenciado frente a los sensores.

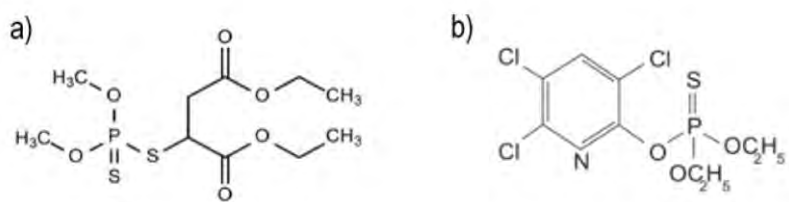


Figura 4. Estructura molecular de los pesticidas organofosforados: (a) Malatión y (b) Clorpirifós¹⁵.

La venta de estos pesticidas en sus versiones comerciales suele ofrecerse en concentrados emulsificables, por ejemplo, el Tifon 4e (480 g L⁻¹ de Clorpirifós). De acuerdo con la Organización de Alimentación y Agricultura de las Naciones Unidas (FAO), Sulfotep es una impureza relevante de Clorpirifós y su límite de concentración en formulaciones plaguicidas es 3 g kg⁻¹. Un método simple para la cuantificación del contenido real de Clorpirifós y Sulfotep en estos concentrados comerciales fue propuesto por Plonka et. al.¹⁴ mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID).

Se debe tener en cuenta que el Clorpirifós también puede experimentar reacciones de hidrólisis en el ambiente y dentro del cuerpo humano (Figura 5), las cuales producen el biomarcador específico 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP) del Clorpirifós, el cual es su principal metabolito no tóxico y suele ser usado en el monitoreo clínico de los pacientes³⁸.

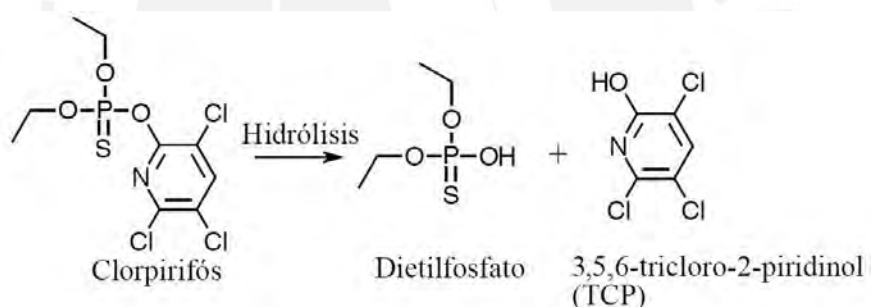


Figura 5. Reacción de hidrólisis del Clorpirifós³⁸.

3.3 Sensores basados en óxidos semiconductores

Los óxidos metálicos se destacan como una de las clases más grandes de materiales debido a sus extensas propiedades y funcionalidades estructurales, físicas y químicas. Los óxidos semiconductores binarios tales como el dióxido de estaño (SnO₂), óxido de zinc (ZnO), dióxido de titanio (TiO₂), etc. han sido usados como sensores resistivos³⁹ ("Chemoresistive") para la detección de compuestos gaseosos y orgánicos volátiles (VOCs)⁴⁰. Los límites de detección generales de los sensores basados en óxidos metálicos para el monitoreo de VOCs se encuentran en el rango de 1ppm⁴¹ (Figura 6), esto sugiere su uso para el monitoreo de la calidad de aire en ambientes de trabajo y la detección de fugas de contaminantes, el cual sería su mayor potencial en el caso del presente estudio.

Los semiconductores usados como sensores se pueden clasificar en dos tipos según el tipo de portador de carga: (a) tipo-p, cuando los portadores de carga mayoritarios son los

huecos (h^+), y (b) tipo-n, cuando los portadores de carga mayoritarios son los electrones (e^-). Ejemplos de estos semiconductores se muestran en la Tabla 1.

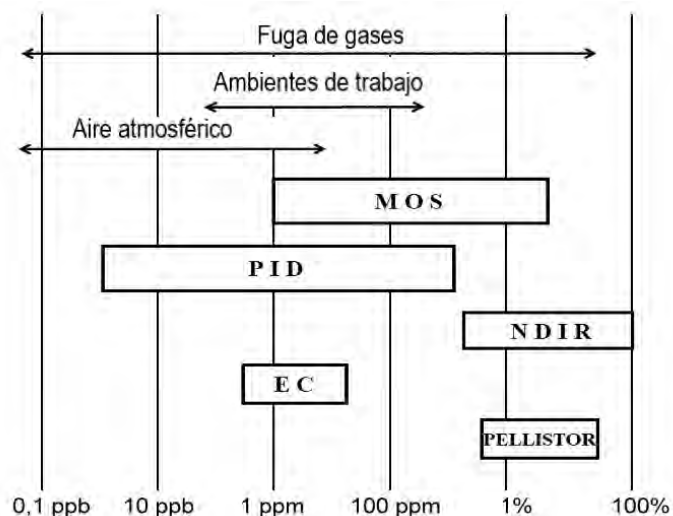


Figura 6. Métodos de detección de VOCs con sensores comerciales para distintos rangos de concentración. MOS-Sensores de óxidos metálicos, PID-detectores de fotoionización, NDIR- sensores infrarrojos no dispersivos, EC- sensor electroquímico y Pellistor-sensor térmico⁴¹.

Tabla 1. Clasificación de óxidos metálicos en base a su conductividad⁴².

| Tipo de conductividad | Óxidos metálicos |
|-----------------------|--|
| Tipo-n | ZnO, MgO, CaO, TiO ₂ , SnO ₂ , WO ₃ , Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , ZrO ₂ |
| Tipo-p | Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , CeO ₂ , MnO ₂ , NiO, PdO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , TeO ₂ , Ag ₂ O |

En el caso de los semiconductores tipo-p, su interacción con gases reductores produce un incremento de su resistencia debido a que estos brindan cargas negativas a la superficie del semiconductor, lo cual reduce su concentración de huecos. Por lo contrario, la resistencia de una semiconductor tipo-n se reduce al interactuar con gases reductores debido a que estos le transfieren cargas negativas, lo cual incrementa su concentración de portadores de carga. En contraste, el efecto de los gases oxidantes es reducir la resistencia de los semiconductores tipo-p e incrementar la resistencia de los semiconductores tipo-n (Tabla 2).

Tabla 2. Efecto de la interacción con gases en la resistencia de los semiconductores tipo-p y tipo-n.

| Tipo de conductividad | Gases oxidantes | Gases reductores |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Tipo-n | Incremento de la resistencia | Reducción de la resistencia |
| Tipo-p | Reducción de la resistencia | Incremento de la resistencia |

El SnO₂ es un semiconductor de banda ancha (3.6 eV), cuyas propiedades permiten aplicaciones variadas como esmalte cerámico, en el revestimiento de vidrios, en transistores, sensores de gases, etc.⁴³. Su alta sensibilidad hacia los gases de diferentes especies permite su uso para el monitoreo de gases a bajas concentraciones. Por ello, el SnO₂ es el óxido binario más estudiado y aplicado en sensores comerciales; sin embargo, presenta una baja selectividad y sus propiedades son sensibles a la humedad. Por otro lado, el ZnO también es un semiconductor de banda ancha (3.37 eV) con alta estabilidad química y térmica, baja toxicidad, bajo costo y con facilidad para doparse, lo cual evidencia su alto potencial para ser usado en sensores de gases. Sus propiedades sensitivas se pueden modular variando sus propiedades estructurales, tamaño de grano, geometría, etc.³⁹

3.3.1 Propiedades estructurales y eléctricas de los sensores

El dióxido de estaño (SnO₂) nanoestructurado es considerado un material extensamente aplicado en el área de la catálisis y el sensado de gases. La celda unitaria del SnO₂ tiene grupo de simetría espacial P4₂/mnm, Figura 7. Los parámetros de la red son $a = b = 4.74$ Å y $c = 3.19$ Å, cuya relación c/a es 0.673. Los radios iónicos para O⁻² y Sn⁺⁴ son 1.40 y 0.71 Å, respectivamente, con números de coordinación tres y seis⁴³. Este material semiconductor es del tipo n, con una transición directa entre la banda de valencia y la de conducción, debido a que las vacancias de oxígeno generan estados donadores (E_D) en la parte superior de la brecha energética, debajo de la banda de conducción⁴⁴.

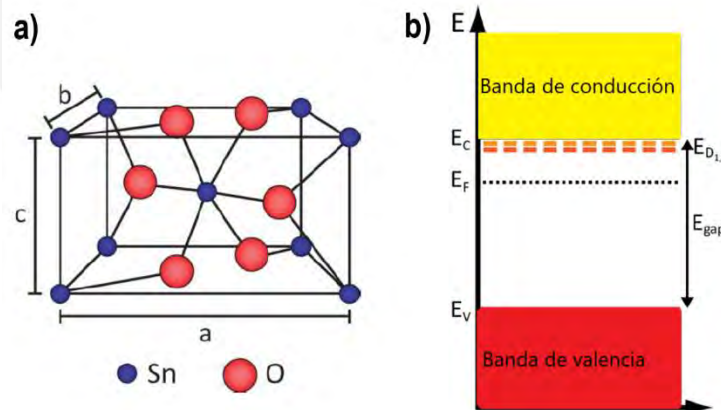


Figura 7. (a) Estructura cristalina tetragonal rutilo y (b) la representación del diagrama de bandas del SnO₂⁴⁴.

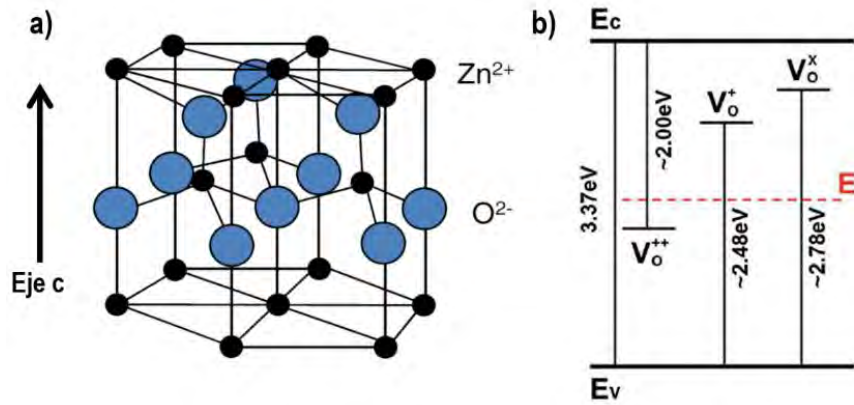


Figura 8. (a) Modelo de estructura de Wurtzita hexagonal⁴⁵ y (b) la representación del diagrama de bandas del ZnO⁴⁶.

El óxido de Zinc (ZnO) nanoestructurado es uno de los materiales más versátiles debido a que sus propiedades ópticas y eléctricas permiten su aplicación en sensores de gases, biosensores, celdas solares, dispositivos electrónicos, transporte de fármacos, etc. Presenta tres estructuras cristalinas: a) sal de roca, b) blenda de zinc y c) wurtzita, mostrada en la Figura 8a. Esta última es la estructura más estable, presenta una celda unitaria hexagonal (grupo espacial $P6_3mc$) con coordinación tetraédrica, donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas del tetraedro⁴⁷. Los parámetros de red son $a = 3.249 \text{ \AA}$ y $c = 5.205 \text{ \AA}$, y el radio iónico del Zn^{+2} es 0.74 \AA ⁴⁸.

En cuanto a las propiedades eléctricas del ZnO, la presencia de vacancias de oxígeno (V_o) promueve las transiciones electrónicas debido a la formación de niveles donadores justo debajo de la banda de conducción (Figura 8b) y, por ello, sus propiedades eléctricas se potencian al presentar una mayor cantidad de vacancias de oxígeno⁴⁶. Además, las V_o pueden actuar como sitios de adsorción para las moléculas gaseosas que interactúan con el sensor.

La exposición de aire a sensores metálicos conlleva a un proceso de adsorción de especies de oxígeno en la superficie de los granos llamada ionosorción⁴³. La composición de las especies de oxígeno adsorbidas sobre los óxidos metálicos (como por ejemplo, el SnO_2) varía con la temperatura (Figura 9), en base a esto se tendrían especies O^- predominantes en el rango de temperaturas entre 200 y 300 °C⁴³. El mecanismo de reacción por el cual estas especies de oxígeno se forman implica una extracción de electrones de la banda de conducción del óxido, esto resulta en la formación de una capa de agotamiento de electrones en la superficie externa del material⁴⁹.



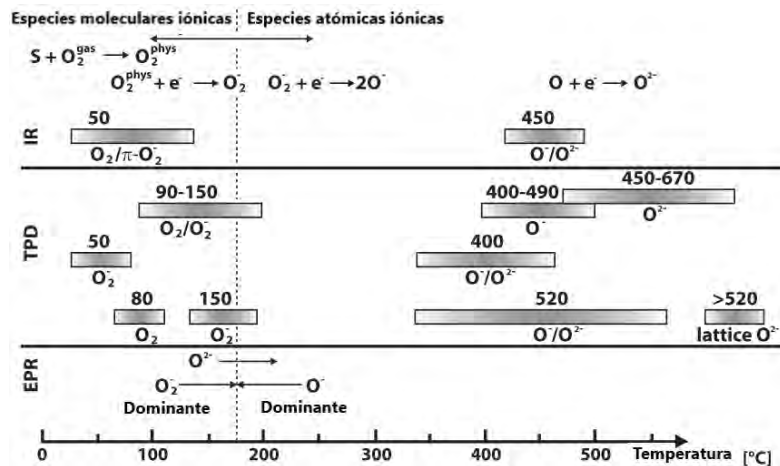


Figura 9. Especies de oxígeno adsorbidas en óxido de estaño a distintas temperaturas de trabajo⁴³.

La repulsión electrostática de la superficie negativa genera un incremento en la energía potencial de electrón cerca de la superficie, lo cual genera una barrera potencial entre los granos (Figura 10). La interacción entre sensores a base de óxidos semiconductores tipo-n y un gas reductor como el tolueno genera una reacción de oxidación del gas que brinda electrones al sensor, esto reduce la barrera potencial entre los granos e incrementa la conductividad del sensor. Por ello, se observaría un aumento en la señal de voltaje del sensor como efecto de la interacción entre el sensor y el tolueno, molécula objetivo en el ejemplo. De esta manera se podría lograr la detección de moléculas volátiles.

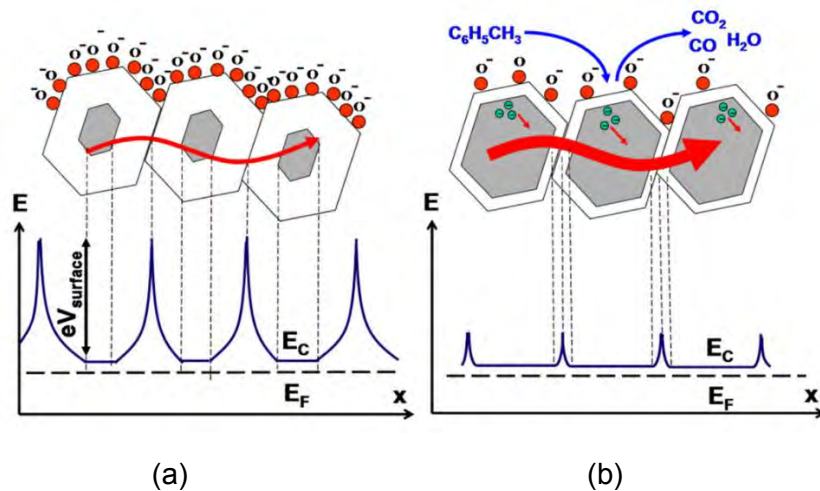


Figura 10. Esquema del diagrama de energía de un óxido metálico (a) antes y (b) después de su exposición a los VOCs⁵⁰.

Existe una relación entre la sensibilidad de los sensores y la proporción entre el grosor de la capa de agotamiento (L) y el tamaño del grano (D)⁵⁰. Se pueden considerar tres casos, los cuales se esquematizan en la Figura 11. En el primer caso las dimensiones del grano son superiores al grosor de la capa de agotamiento ($D \gg 2L$) y esto conlleva a que la conductividad dependa principalmente de la movilidad de los portadores de carga dentro de los granos. Entonces, se observarán variaciones pequeñas en la barrera potencial del

material luego de su interacción con las moléculas gaseosas, lo cual se asocia a cambios pequeños en la conductividad y una baja sensibilidad. En el segundo caso ($D > 2L$), la capa de agotamiento comienza a tener un efecto en la conductividad del material. Las reacciones en la superficie del material generan variaciones en el grosor de la capa de agotamiento, lo cual resulta en variaciones significativas de su conductividad. Finalmente, el tercer caso ($D < 2L$) se da cuando todo el grano es afectado por la capa de agotamiento de electrones y la conductividad del material depende completamente de las cargas atrapadas en la superficie del óxido mediante la adsorción de las especies de oxígeno. Por ello, la reducción de las dimensiones del grano provee ventajas al generar un incremento significativo en la sensibilidad del sensor. Sin embargo, esto también conlleva a una mayor inestabilidad térmica debido a la tendencia de los granos a fusionarse, para alcanzar una mayor estabilidad, como resultado del calentamiento necesario en las condiciones de trabajo de sensores a base de óxidos metálicos.

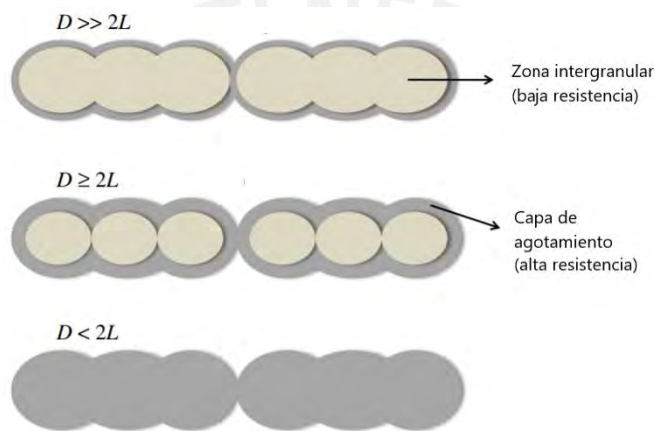


Figura 11. Esquema de la relación entre el tamaño de grano y el grosor de la capa de agotamiento⁵⁰.

Adicionalmente, el nivel de humedad también afecta la conductividad del SnO_2 y su efecto varía con la temperatura de trabajo y la cantidad de vacancias de oxígeno intrínsecas. Existen varios mecanismos de adsorción propuestos que intentan explicar la reducción de la línea base de los sensores de SnO_2 y el ZnO luego de su exposición a la humedad. Una de ellas es la propuesta de que el agua se disocia en la superficie del óxido semiconductor formando iones hidroxilo (OH^-) e hidronio (H^+). A bajos niveles de humedad, las moléculas de agua se adsorben en los sitios activos del semiconductor, lo cual conlleva a la adsorción de grupos hidroxilo sobre Zn^{+2} y protones móviles. A un mayor nivel de humedad relativa, todos los sitios activos se cubren con moléculas de agua quimisorbidas y se forman multicapas de agua fisisorbida sobre la capa quimisorbida. Esto promueve la transferencia de protones, lo cual reduce la línea base del sensor. Además, la reducción de especies de oxígeno disminuye la probabilidad de absorción de moléculas gaseosas. Por ello, la sensibilidad de los sensores se reduce en presencia de humedad respecto a condiciones secas.

Además, el efecto de la humedad se incrementa con la temperatura (Figura 12) debido al incremento de especies oxidadas en la superficie de los sensores que pueden reaccionar

con las moléculas de agua para formar grupos hidroxilos quimisorbidos a la superficie de los óxidos semiconductores.

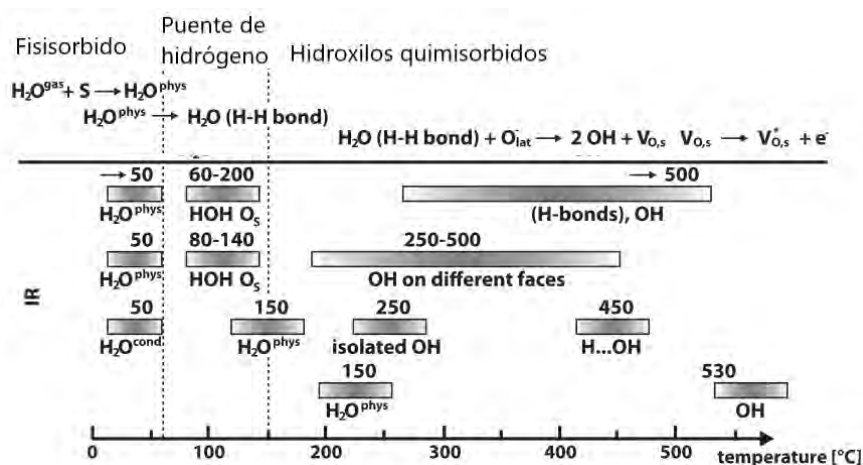


Figura 12. Variación de la interacción de los grupos hidroxilo con la superficie del SnO₂ a diferentes temperaturas⁴³.

3.3.2 Síntesis del óxido de zinc y su dopaje con Zr

Existe una amplia variedad de nanoestructuras de ZnO⁵¹; nanopartículas esféricas, nanofibras, nanorods, nanodiscos, nanotubos, nanobelts, etc. La síntesis de nanopartículas puede ser posible en medio líquido (método químico), sólido y medios gaseosos. El primer método es el más popular debido a su bajo costo, confiabilidad, rutas sintéticas amigables con el medio ambiente y, a que además proporciona un control riguroso del tamaño y forma de las nanopartículas⁴⁷.

La síntesis en medio líquido requiere de la formación de coloides estables, lo cual facilita el crecimiento de las nanopartículas. Esta estabilización ocurre generalmente por repulsión estérica entre partículas debido a la presencia de un surfactante u otra molécula orgánica ligada a la superficie de estas. A veces la repulsión de van der Waals (repulsión electrostática) también juega un papel importante en la estabilización de las nanopartículas⁴⁷. Los métodos de síntesis con mayor reproducibilidad y control del tamaño de las nanopartículas son el método sol-gel, el cual permite obtener nanoesferas, y el método hidrotermal^{52,53}, que favorece nanoestructuras más sofisticadas como por ejemplo los nanorods, nanodiscos y nanotubos.

En este trabajo se prepararon nanopartículas de ZnO por el método hidrotermal. Para ello se usaron dos técnicas: precipitación con microondas, la cual es una síntesis rápida, y la precipitación en autoclave, que requiere de calentamiento durante varias horas a relativamente altas presiones.

Por otro lado, el dopaje de ZnO con Zr ha sido estudiado en la literatura^{48,54,55} por sus mejoras en la conductividad del ZnO y por su capacidad de formar capas delgadas transparentes, las cuales permiten variadas aplicaciones en dispositivos electrónicos. El método de síntesis más usado es la deposición en fase vapor debido a su efectividad para

formar capas delgadas homogéneas. El estudio de Herodotuo et. al.⁵⁴ reportó un incremento en la conductividad para bajos grados de dopaje (Figura 13), mientras que a mayores porcentajes de dopaje se observa un incremento en la resistividad debido a una reducción continua de la movilidad del portador de carga al incrementar el porcentaje de Zr en el ZnO.

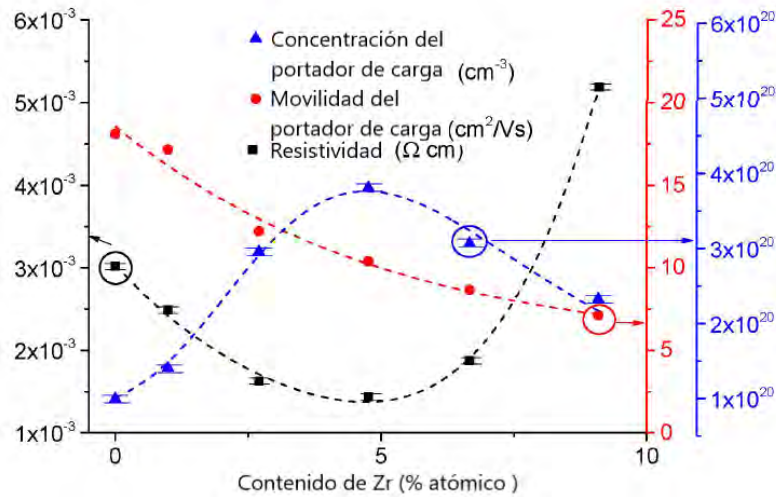


Figura 13. Efecto del dopaje de ZnO con Zr en la conductividad y movilidad del portador de carga⁵⁴.

3.3.3 Efectos del dopaje del óxido de zinc y óxido de estaño con metales nobles

El incremento en la sensibilidad de sensores dopados con metales nobles se asocia al efecto spill-over (Figura 14a), en el cual la presencia de nanopartículas de un metal, como por ejemplo Ag, genera un engrosamiento de la capa de agotamiento de electrones. Esto produce sensores con una superficie más sensible a las interacciones con los gases. Adicionalmente, los metales nobles pueden actuar como centros activos sobre los cuales los gases se adsorben, lo cual podría implicar un debilitamiento de los enlaces (Figura 14b) de los mismos debido a una transferencia electrónica entre el metal y los gases⁵⁶.

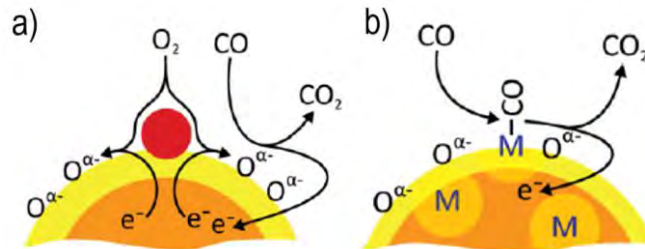


Figura 14. Mecanismo de sensibilización de los óxidos metálicos dopados con metales nobles: (a) Efecto spill-over y (b) catálisis de reacciones con gases⁵⁶.

3.3.4 Mecanismo de Sensado

El proceso de recepción incluye los procesos de fisisorción, mediante interacciones de van der Waals y dipolo-dipolo, y quimisorción, por medio de la formación de enlaces químicos entre los gases y la superficie del óxido metálico (Figura 15a). Esto produce una serie de reacciones en la superficie del óxido metálico, en el cual se generan electrones, cuando se usan gases reductores, o se consumen electrones, cuando se usan gases oxidantes. El siguiente proceso es la transducción de la señal (Figura 15b), que se relaciona con la medición de los cambios en la conductividad del sensor por efecto de su interacción con los gases analizados. El proceso de transducción de la señal requiere que el sensor presente una buena conectividad entre los granos que conforman su superficie, por ello, este proceso es influenciado por el tamaño de los granos y sus contactos intergranulares. Además, la sensibilidad de los óxidos metálicos depende del espesor de la capa, el tamaño de poro y la longitud de difusión de los portadores de carga⁵⁷. Finalmente, se debe realizar la medición de la señal mediante la implementación de un circuito electrónico (Figura 15c). En la presente tesis se usó un circuito electrónico que midió la resistencia de los sensores de manera indirecta monitoreando el voltaje de una sección del circuito que incluía al sensor.

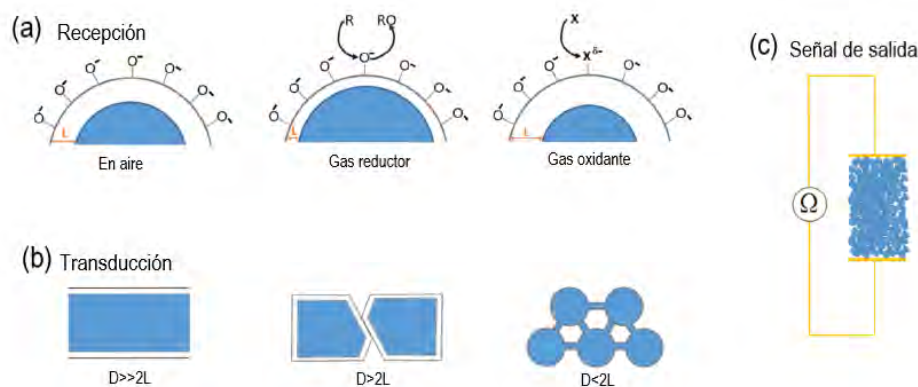


Figura 15. Esquema del mecanismo de sensado: (a) Proceso de recepción, (b) proceso de transducción y (c) medición de la resistencia⁵⁷.

3.4 Análisis de componentes principales (PCA)

El análisis estadístico de las respuestas de los sensores se realizó mediante el análisis de componentes principales (PCA), realizado en el programa Rstudio. Este análisis permite reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos y realizar transformaciones lineales de las señales de voltaje obtenidas por los sensores. Sirve para hallar las causas de la variación del conjunto de datos y ordenarlos por importancia. De esta manera los datos que caracterizan cada muestra se transforman en componentes principales que permiten realizar agrupaciones de muestras afines en base a los diferentes perfiles de los sensores utilizados. Esto permitirá determinar si es posible discriminar muestras contaminadas con

pesticidas y, además, se podrá analizar si es posible discriminar muestras con distintas concentraciones de pesticidas (Clorpirifós y Malatión).

El análisis de componentes principales (PCA) implica la transformación lineal de los datos que están caracterizados por predictores (X^i) a un nuevo sistema de coordenadas (Z^i)⁵⁸ de tal manera que está presente la varianza más significativa en la primera coordenada, mientras que la siguiente coordenada será ortogonal a la anterior y con una varianza menor. De manera similar, esto se cumple para las siguientes coordenadas. De esta manera, se puede transformar un conjunto de x variables correlacionadas en un conjunto de p componentes principales no correlacionados en las mismas muestras.

$$Z^i = \phi^{11}X^1 + \phi^{21}X^2 + \phi^{31}X^3 + \dots + \phi^{p1}X^p$$

Ecuación 5

Donde, Φ^{pi} es el i -ésimo vector de carga, relacionado al resto de vectores de carga. La suma de todas las cargas está restringida al valor de 1. Este vector define la dirección del componente principal p respecto al resto de datos.

Cuando el conjunto de datos presenta muchos predictores (X_i) que se correlacionan unos con otros, todas contribuirán fuertemente al mismo componente principal. Cada componente principal contribuye con un cierto porcentaje de la variación total en el conjunto de datos. Cuando sus variables iniciales estén fuertemente correlacionadas entre sí, se puede aproximar la mayor parte de la complejidad del conjunto de datos con solo unos pocos componentes principales. La adición de más componentes principales permite mejorar la precisión de la estimación del conjunto de datos. El objetivo es identificar los dos componentes principales que permiten explicar el 90% de la varianza de los datos analizados.

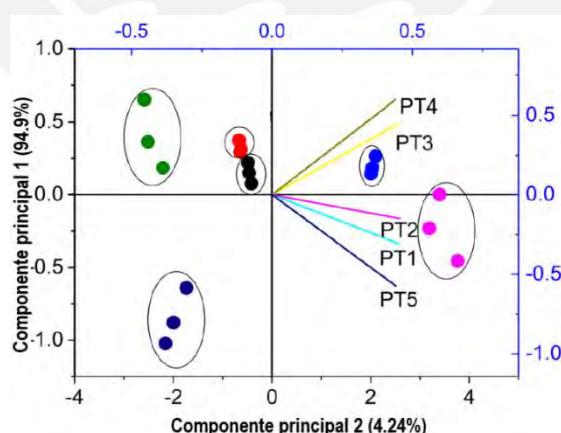


Figura 16. Clasificación de compuestos volátiles mediante el análisis de componentes principales (PCA).⁵⁹

El vector presenta dos componentes: vector propio (eigenvector), que indica la dirección, y el valor propio (eigenvalue), el cual indica la varianza que existe en los datos en esa dirección. Entonces, el primer componente principal presenta el vector propio con el valor

propio más alto. Con estos resultados, se pueden agrupar los datos tomando como ejes los componentes principales de mayor importancia según la varianza de los datos analizados (Figura 16). La contribución de los predictores a cada componente principal se grafica en forma de vector, como se muestra en la Figura 16, en donde se observa que los predictores PT1, PT2 y PT5 contribuyen significativamente al componente principal 2.

4.0 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis de Materiales

4.1.1 Síntesis hidrotermal asistida por microondas de ZnO⁶⁰, Ag - ZnO y Zr - ZnO.

Se realizó la síntesis de ZnO mediante el uso de un microondas doméstico a una potencia de 435 W (30 %). Se mezclaron 75 mL de Zn(NO₃)₂·6H₂O 0.05 M y 75 mL de hexametilentetramina (HMTA) 0.05 M en un matraz. Se dejó en agitación por 5 min y se cerró con un tapón de jebes con un pequeño orificio para la liberación de la presión del vapor. La mezcla se expuso a la radiación microondas en dos periodos de 5 min de tal manera que la solución alcanzó el punto de ebullición. Se observó la formación de un precipitado blanco desde el primer periodo de 5 min de exposición, lo cual generó una suspensión lechosa. El pH de la solución de síntesis fue 7 o pH 12. En este último caso, el pH fue ajustado agregando 15 mL de hidróxido de amonio (Merck, 28-30%) lentamente. En la Tabla 3 se muestran las condiciones de síntesis empleadas. La nomenclatura usada fue ZnO- HMX-Y, en donde X indica el pH de la síntesis y el término Y significa la proporción de moles $n_{HMTA}/n_{Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$. En la Figura 17 se muestran las etapas realizadas en la síntesis.

Tabla 3. Condiciones de síntesis de ZnO con microondas.

| Muestra | [Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O] | [HMTA] | Tiempo-MW | T-Calcinación (°C) |
|-------------|--|--------|-----------|--------------------|
| ZnO-HM7-1 | 0.05 M | 0.05M | 2 x 5 min | 450 |
| ZnO-HM12-1 | 0.05 M | 0.05M | 2 x 5 min | 450 |
| ZnO-HM7-1.5 | 0.05M | 0.075M | 2 x 5 min | 450 |
| ZnO-HM7-2 | 0.05M | 0.1M | 2 x 5 min | 450 |

Luego de obtener el precipitado, se procedió a realizar el lavado con agua ultra pura por 3 veces y una vez con etanol/agua (50:50) en el caso del pH 7, mientras que para la síntesis en medio básico se realizó un lavado con agua ultra pura hasta obtener un pH neutro. La separación del sólido luego de cada lavado se realizó mediante centrifugación en periodos de 60 min a 40000 rpm debido a la dificultad de estas partículas para sedimentarse.

Al culminar con el lavado, se procedió con la re-suspensión en 5 mL de una solución de etanol HPLC en agua ultra pura al 50 % v/v y se dejó secando a 90°C por 24 h. Finalmente, se realizó la calcinación del sólido obtenido a 450°C por 3h con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

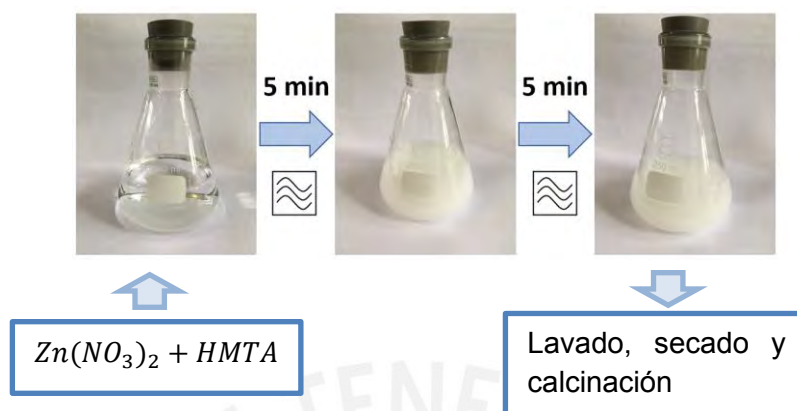


Figura 17. Etapas de la síntesis de ZnO asistida por microondas.

En el caso de las muestras de ZnO dopadas con Ag, se introdujo una cantidad adecuada de AgNO_3 en la mezcla de reacción para obtener un porcentaje en peso de 0.75% y 1.5%. La potencia de microondas aplicada fue de 435W (30%) y 290W (20%). Se monitoreó el efecto de estas condiciones de síntesis mediante la obtención del espectro de extinción por espectroscopía ultravioleta-visible, en el cual se pudieron observar diferencias en las propiedades de confinamiento cuántico de las nanopartículas formadas. Las concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y HMTA usadas para esta etapa de síntesis fue de 0.1 M, lo cual permitió preservar el pico de absorción, que está asociado al confinamiento cuántico de nanopartículas, en el espectro de extinción. El incremento de estas concentraciones fue necesario debido a que en ensayos preliminares se observó una pérdida del efecto plasmón al usar concentraciones de 0.05M. La calcinación de estos materiales fue a 400°C por 3h con una rampa de calentamiento de 3°C/min, se usó una menor temperatura que la aplicada para el ZnO sin dopaje para evitar el efecto de segregación de los átomos de Ag hacia la superficie de las nanopartículas. En la Tabla 4 se muestran las condiciones de síntesis de ZnO dopado con Ag, las cuales se denominaron Ag-X-ZnO-MW-Y, en donde X significa el porcentaje de peso de la Ag introducida teóricamente en la síntesis y el término Y indica el porcentaje de potencia de 30% (435 W) o 20 % (290 W) usado.

Tabla 4. Condiciones de síntesis de Ag-ZnO-MW con microondas.

| Muestra | Potencia (W) | Tiempo-MW | % Ag w/w | T-Calcinación (°C) |
|--------------------------|--------------|-----------|----------|--------------------|
| Ag-0.75-ZnO-MW-30 | 435 | 2 x 5 min | 0.75 | 400 |
| Ag-1.5-ZnO-MW-30 | 435 | 2 x 5 min | 1.5 | 400 |
| Ag-0.75-ZnO-MW-20 | 290 | 2 x 5 min | 0.75 | 400 |
| Ag-1.5-ZnO-MW-20 | 290 | 2 x 5 min | 1.5 | 400 |

Se realizaron también dopajes de ZnO con Zr usando las mismas concentraciones de precursores que para el dopaje con Ag y se obtuvieron precipitados blancos que se lavaron, secaron y calcinaron siguiendo los mismos cuidados en la preparación, el resumen de las condiciones de síntesis se muestra en la Tabla 5. La nomenclatura usada fue Zr-X-ZnO-MW-30, en donde X significa el porcentaje de peso del Zr introducido teóricamente en la síntesis y el número 30 indica que el porcentaje de potencia usado fue 30%.

Tabla 5. Condiciones de síntesis de Zr-ZnO-MW con microondas.

| Muestra | Potencia (W) | Tiempo-MW | % Zr w/w | T-Calcinación (°C) |
|----------------|--------------|-----------|----------|--------------------|
| Zr-2-ZnO-MW-30 | 435 | 2 x 5 min | 2 | 400 |
| Zr-3-ZnO-MW-30 | 435 | 2 x 5 min | 3 | 400 |

4.1.2 Síntesis hidrotérmica en autoclave de ZnO²⁸, Zr-ZnO y Ag-ZnO

Se realizó la síntesis de ZnO mediante el uso de una autoclave de 250mL. Se mezclaron 90 mL de Zn(NO₃)₂.6H₂O 0.1M y 10mL de HMTA 0.1M en un envase de teflón y se dejó en agitación por 10min. Luego se agregó hidróxido de amonio (Merck, 28-30%) lentamente y se dejó en agitación por 10 min. El envase de teflón se cerró y se introdujo dentro del autoclave de acero, el cual se dejó en calentamiento a 150°C por 4h. Se trabajó a condiciones de pH 7, el cual fue ajustado con un volumen adecuado de hidróxido de amonio. Las condiciones de síntesis usadas se muestran en la Tabla 6.

Se realizó también la síntesis de óxido de zinc dopado con zirconio, el cual se denominó AT-Zr-X-ZnO, donde X es el porcentaje en peso teórico. Se usaron masas adecuadas de ZrOCl₂.8H₂O para obtener un porcentaje en peso entre 0.3 y 3.0%. En el caso del dopaje con Ag (Tabla 7), se realizaron dopajes en porcentaje en peso al 1.0%, 1.5% y 2.0% en condiciones de pH 7 y pH 9, este último se ajustó agregando hidróxido de amonio para alcanzar una concentración de 0.1 % v/v en la mezcla de reacción.

Luego de obtener el precipitado, se procedió a realizar el lavado con agua ultra pura por tres veces y una vez con etanol/agua (50:50). La separación del sólido se realizó mediante centrifugación en periodos de 20 min a 40000 rpm. Luego se procedió con la re-suspensión en 5 mL de etanol/agua para su trasvaso a un crisol, la cual se dejó secando a 90°C por 24 h. Finalmente, se realizó la calcinación del sólido obtenido a 400°C por 3 h con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

Tabla 6. Condiciones de síntesis de AT-Zr-ZnO en autoclave.

| Muestra | pH | T-Hidrotermal(°C) | % Zr w/w | T-Calcinación (°C) |
|----------------|----|-------------------|----------|--------------------|
| AT-ZnO | 7 | 150 | 0 | 400 |
| AT-Zr-0.3-ZnO | 7 | 150 | 0.75 | 400 |
| AT-Zr-0.6-ZnO | 7 | 150 | 0.75 | 400 |
| AT-Zr-0.75-ZnO | 7 | 150 | 0.75 | 400 |
| AT-Zr-0.9-ZnO | 7 | 150 | 0.9 | 400 |
| AT-Zr-1.2-ZnO | 7 | 150 | 1.2 | 400 |
| AT-Zr-2.0-ZnO | 7 | 150 | 2.0 | 400 |
| AT-Zr-3.0-ZnO | 7 | 150 | 3.0 | 400 |

Tabla 7. Condiciones de síntesis de AT-Ag-ZnO en autoclave.

| Muestra | pH | T-Hidrotermal(°C) | % Ag w/w | T-Calcinación (°C) |
|-------------------|----|-------------------|----------|--------------------|
| AT-Ag-1.0-ZnO-pH7 | 7 | 150 | 1.0 | 400 |
| AT-Ag-1.5-ZnO-pH7 | 7 | 150 | 1.5 | 400 |
| AT-Ag-2.0-ZnO-pH7 | 7 | 150 | 2.0 | 400 |
| AT-Ag-1.5-ZnO-pH9 | 9 | 150 | 1.5 | 400 |
| AT-Ag-2.0-ZnO-pH9 | 9 | 150 | 2.0 | 400 |

4.1.3 Síntesis de óxido de estaño dopado con platino²⁷: Pt-SnO₂⁶¹ y Pt-ZrO₂-SnO₂

Se mantuvo un medio de síntesis ácido con una solución de H₂SO₄ 0.025M, la cual se usó para mezclar una cantidad de SnO₂ comercial (Sigma Aldrich) con una disolución acuosa de ácido cloroplátinico (H₂Cl₆Pt, Sigma Aldrich). Las proporciones utilizadas fueron 0.05, 0.1 y 0.2 % w/w de Pt. La mezcla se agitó por 40 min a 30°C, luego se adicionó lentamente una solución de sulfato de estaño (Sigma Aldrich), el cual actuó como agente reductor. Posteriormente, se agregó lentamente etilenglicol (Merck). La mezcla resultante se filtró y se lavó con abundante agua destilada. El sólido resultante se secó a 80°C por 24 h y se calcinó a 400°C durante 1 h. Las condiciones de síntesis se resumen en la Tabla 8. En la nomenclatura Pt-X-SnO₂ se usó X para indicar el % en peso del Pt incorporado teóricamente.

El dopaje del SnO₂ con ZrO₂ (Sigma Aldrich) se realizó introduciendo mecánicamente el ZrO₂ al SnO₂ en porcentajes en peso: 0.3%, 0.5% y 0.7% w/w. El sólido resultante obtenido se calcinó a 600°C por 2 h. Estos materiales luego se doparon con Pt al 0.05% w/w

siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Las condiciones de síntesis se resumen en la Tabla 9.

Debido a que los resultados de ensayos preliminares de sensado no fueron los esperados, se decidió incrementar el contenido de Pt en las muestras de Pt-0.05-ZrO₂-X-SnO₂ realizando una mezcla mecánica 1:1 entre los materiales Pt-Y-SnO₂ y Pt-0.05-ZrO₂-X-SnO₂), lo cual permitió la obtención del material Pt-ZrO₂-SnO₂ con sensibilidad por los pesticidas Malatión y Clorpirifós.

Tabla 8. Condiciones de síntesis de Pt-SnO₂.

| Muestra | pH | T (°C) | % Pt w/w | T-Calcinación (°C) |
|--------------------------|----|--------|----------|--------------------|
| Pt-0-SnO ₂ | 1 | 30 | 0 | 400 |
| Pt-0.05-SnO ₂ | 1 | 30 | 0.05 | 400 |
| Pt-0.1-SnO ₂ | 1 | 30 | 0.1 | 400 |
| Pt-0.2-SnO ₂ | 1 | 30 | 0.2 | 400 |

Tabla 9. Condiciones de preparación de ZrO₂-SnO₂.

| Muestra | % Zr w/w | % Pt w/w | T-Calcinación (°C) |
|---|----------|----------|--------------------|
| Pt- 0.05-ZrO ₂ -0.3-SnO ₂ | 0.3 | 0.05 | 600 |
| Pt- 0.05-ZrO ₂ -0.5-SnO ₂ | 0.5 | 0.05 | 600 |
| Pt- 0.05-ZrO ₂ -0.7-SnO ₂ | 0.7 | 0.05 | 600 |

4.2 Caracterización de Materiales

Los óxidos metálicos sintetizados se caracterizaron mediante las siguientes técnicas instrumentales: Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS), difracción de rayos X (DRX), microscopía de barrido electrónico (SEM), microscopía de transmisión electrónica (TEM), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y sorción de nitrógeno.

4.2.1 Análisis por espectroscopía UV-VIS

La obtención de los espectros de absorción de suspensiones de nanopartículas se obtuvo usando un espectrofotómetro UV/Vis 8453 de Agilent, ubicado en el laboratorio de investigación de la sección Química - PUCP. Las concentraciones de nanopartículas analizadas se encontraron en el rango de 15 a 100mg.L⁻¹.

La longitud de onda del pico de absorción se asocia al valor teórico de la energía del gap (E_g) entre la banda de conducción y la banda de valencia del material⁶².

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{max}} = \frac{6.625 \times 10^{-34} Js \times 3 \times 10^8 ms^{-1}}{\lambda_{max}}$$

Ecuación 6

4.2.2 Análisis Estructural

El análisis por DRX se realizó en un difractómetro marca BRUKER (modelo D8-FOCUS) ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP). Las muestras previamente secas se depositaron sobre un portamuestras. Se utilizó una longitud de onda Cu ($K\alpha = 1.5406\text{\AA}$) con un rango angular de análisis (2θ) entre 22° a 75° y un generador de rayos X de 40kV y 40mA.

La difracción de rayos X (DRX) permitió identificar las fases cristalinas presentes en el óxido metálico y estimar el tamaño del cristalito (D) usando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{2B \cos\theta}$$

Ecuación 7

Donde $\lambda = 0,154nm$, B es el ancho de pico medio en radianes y θ es el ángulo de reflexión.

La estimación de los parámetros de la red ' a ' y ' c ' del ZnO requirió el uso de las siguientes ecuaciones de la red hexagonal⁶³:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Ecuación 8

Donde d es la distancia interplanar, mientras que h , k y l son los índices de Miller.

El volumen de la celda unitaria (V) y la longitud de enlace (L) se obtuvo a partir de los parámetros de red.

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

Ecuación 9

$$L = \left[\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - \frac{a^2}{3c^2} \right)^2 c^2 \right]^{1/2}$$

Ecuación 10

Donde la expresión $a^2/3c^2$ es llamado parámetro de posición u .

La estimación de los parámetros de la red 'a' y 'c' del SnO₂ requiere del uso de las siguientes ecuaciones para la red tetragonal⁶⁴:

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

Ecuación 11

Donde *d* es la distancia interplanar, mientras que *h*, *k* y *l* son los índices de Miller.

El volumen de la celda unitaria (*V*) se obtiene a partir de los parámetros de red.

$$V = a^2c$$

Ecuación 12

Adicionalmente, se calculó la tensión en la red ε , la cual es una indicación del grado de distorsión de la red cristalina, mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{1}{\tan\theta} \left(\frac{\lambda}{D \times \cos\theta} - B \right)$$

Ecuación 13

4.2.3 Análisis de Grupos Funcionales

El análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 FTIR, ubicado en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección Química - PUCP.

Las muestras se mezclaron al 1% con KBr usando un mortero de ágata, esta mezcla se utilizó para preparar pastillas en una prensa hidráulica (Presión usada: 127 kg.cm⁻²). Estas pastillas se analizaron por FTIR en el rango espectral de 4000-400 cm⁻¹.

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permitió identificar enlaces M-O-M presentes en los óxidos metálicos y los grupos funcionales de moléculas adsorbidas sobre la superficie de los óxidos metálicos.

4.2.4 Análisis Textural

El análisis textural de los materiales se realizó mediante sorción de nitrógeno en un equipo Gemini VII (modelo 2390t) ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP). Las muestras se desgasificaron bajo flujo de helio a 150°C durante 4 h. La isoterma de sorción de nitrógeno se obtuvo a 77K variando las presiones relativas entre 0.01 y 1.0. Luego se aplicó la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (modelo BET) y se estimó el área superficial (*S*_{BET}) en m²g⁻¹ para valores de *P*/*P*₀ entre 0.01 y 0.4. Se aplicó el método t-plot para determinar el volumen de los poros. El método BJH se utilizó para determinar el diámetro de poro.

El análisis textural por sorción de nitrógeno permitió estimar el área superficial (*S*_{BET}) en m²g⁻¹ para valores de *P*/*P*₀ entre 0.01 y 0.4. Se aplicó la ecuación de

Brunauer-Emmett-Teller (modelo BET) para estimar el parámetro C, la cual es una constante relacionada con el calor de adsorción.

$$\frac{P}{V_{ad}(P_o - P)} = \frac{1}{VC} + \frac{(C - 1)}{CVP_o}$$

Ecuación 14

Se estimó el área superficial según del modelo BET usando la ecuación 15.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_{N_2} 10^{-20}}{V} = 4,353 V_m (m^2 g^{-1})$$

Ecuación 15

Donde, $V_{ad} (cm^3 g^{-1})$ es el volumen adsorbido de N_2 por gramo de muestra, $V (cm^3 g^{-1})$ es el volumen de la monocapa por gramo de muestra, $P_o (mmHg)$ es la presión de saturación medido a condiciones normales, $P (mmHg)$ es la presión de equilibrio de N_2 , V_m es el volumen molar de N_2 a condiciones normales ($22414 cm^3 mol^{-1} g^{-1}$), N_A es el número de Avogadro y A_{N_2} es el área proyectada por una molécula de N_2 .

Se aplicó el método t-plot para determinar el volumen de los poros (Ecuación 16).

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log \left(\frac{P}{P_o} \right)} \right]^{0,5}$$

Ecuación 16

Donde, t (nm) es la representación del grosor estadístico de la capa adsorbida de N_2 como una función de la presión relativa (P/Po).

Finalmente, el método BJH se empleó para determinar el diámetro de poro.

$$D_{avgk} = \frac{2(R_{Ck} + R_{Ck+1})R_{Ck}R_{Ck+1}}{(R_{Ck})^2 + (R_{Ck+1})^2}$$

Ecuación 17

Donde, D_{avgk} es el diámetro de poro que tendría el área superficial promedio de las áreas de los poros con radio R_{Ck} y R_{Ck+1} si su longitud fuera la media de las longitudes de estos poros.

4.2.5 Análisis Morfológico

Las muestras de óxidos metálicos se analizaron empleando un microscopio electrónico de bajo voltaje (5 kV) mediante electrones de transmisión de baja tensión en el microscopio de marca Delong América y modelo LVEM5, ubicado en el edificio de la Sección Química - PUCP. Las nanopartículas se suspendieron en agua y luego se depositaron sobre una rejilla de cobre recubierta con carbón. La muestra depositada se dejó secar a temperatura ambiente antes del ensayo.

Adicionalmente, las muestras se analizaron usando un microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Quanta 650 ubicado en el Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP). Las muestras secas se depositaron sobre una cinta carbono conductora para obtener micrografías a diferentes aumentos (5000-20000 X) y mediante tres sistemas de detección: Electrones secundarios (ETD), electrones retrodispersivos (CBS) y detección mixta (MIX).

4.3 Preparación de Sensores Resistivos

Los óxidos metálicos nanoestructurados se depositaron por el método de microgoteo sobre un substrato de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) con electrodos de platino. La preparación de estos electrodos de platino sobre el substrato de alúmina se realizó por calcinación a 1050 °C por 40 min utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Se usó una dispersión de pasta de platino en acetato de isobutilo, esto permitió la deposición por capas mediante la técnica de microgoteo sobre una placa de alúmina, la cual fue previamente cubierta con una cinta de acetato. El electrodo de platino se grabó sobre esta cinta de acetato usando un láser de CO₂. La deposición correcta se logró realizar usando dos tipos de concentraciones de pasta de platino: a) 10 % w/w y b) 35% w/w. Se depositó una capa con la primera dispersión y luego tres capas de la segunda dispersión. Se esperó a que cada capa secase a temperatura ambiente antes de depositar la siguiente capa. Se obtuvieron mejores resultados al depositar las capas en lapsos largos de tiempo, dejando reposar por una noche antes de realizar la calcinación, lo cual permitió obtener superficies más homogéneas.

Para cada sensor, se preparó una pasta a base del óxido metálico (20 mg) en 1,2-propanediol (75 μL), la cual se dejó dispersar bajo ultrasonido por 30 min. Se depositó 10 μL de la suspensión en un área de aproximadamente de 1.3 cm². La masa depositada en cada placa fue 2.8 mg. El secado se realizó lentamente a 90°C por 2 h. Luego se procedió con su calcinación a las temperaturas adecuadas para cada óxido metálico.

La Figura 18 muestra la capa de óxidos metálicos depositada sobre el soporte de alúmina que ha sido grabado con un circuito de platino previamente. Se encontró que una cantidad de 2.8 mg permitió obtener una capa sin rajaduras y relativamente homogénea.



Figura 18. Soporte de alúmina con una capa de óxido metálico con distintas cantidades de ZnO dopado con Zr: 3.2, 2.8, 2.4 y 2.0 mg (de izquierda a derecha).

4.4 Análisis de pesticidas comerciales por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC)

Se realizó el análisis de los pesticidas comerciales Tifon 4e y Malathion 57% EC empleando un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) con detector UV y de arreglo de diodos (DAD), marca HPLC-DAD y modelo KONIK 560, ubicado en Fractal Químicos E.I.R.L en Jesús María, Lima-Perú. Se usó un desgasificador en línea y un horno de columna a 30°C. El Software usado fue Konikrom Plus – Chromatography Station for Windows – 2013. En la Tabla 10 se presentan las condiciones de análisis empleadas para el análisis de Clorpirifós y Malatión.

Tabla 10. Condiciones de análisis HPLC para el Clorpirifós y Malatión.

| Características | Análisis de Clorpirifós ⁶⁵ | Análisis de Malatión ⁶⁶ |
|---------------------------|---|---|
| Bomba de gradiente | Modo isocrático (0 –40 MPa) | Modo isocrático (0 – 40 MPa) |
| Columna | Nucleosil 100-5 C18 (25 x 4,0mm) - Konik | Nucleosil 100-5 C18 (25 x 4,0mm) - Konik |
| Fase móvil - FM | H ₂ O(20):ACN(80) | H ₂ O(25):ACN(75) |
| Horno de columna | 30°C | 30°C |
| Inyección (manual) | 20µL | 20µL |
| Detector | 229 nm | 210 nm |
| Concentración del analito | 5, 10 y 20 ppm | 10, 20 y 40 ppm |
| Estándar analítico | Sigma-Aldrich 99,3% | Sigma-Aldrich 99,2% |

Nota: Como fase móvil se usó una mezcla de acetonitrilo (ACN) y agua, ambos tuvieron pureza de grado HPLC.

4.5 Conformación de la nariz electrónica

La nariz electrónica (Figura 19) se conformó por un sistema de sensado con dos cámaras, la primera fue la cámara de concentración o muestreo, compuesta por un burbujeador de vidrio, y la segunda fue la cámara de medida, compuesta por una cúpula de acero (Figura 20), en cuyo interior se ubicaron los sensores que componen la nariz electrónica. Se utilizó aire como gas portador de los insecticidas organofosforados. El procedimiento de medida constó de dos fases principales. Primero se realizó la estabilización de la señal de los sensores mediante el paso de aire a través de la cámara de medida bajo calentamiento constante por un periodo de tiempo entre 10000 y 15000 s hasta lograr una línea base estable. Luego se realizó la fase de recolección de datos mediante el burbujeo de aire en las muestras de pesticida dispersado en agua. Este procedimiento se realizó en cuatro subetapas para cada ensayo, indicadas en la Tabla 11: (1) Purga del sistema con aire por 180 s con la activación de las electroválvulas V1 y V3, (2) burbujeo de aire en la

muestra por 90 s activando las electroválvulas V2 y V3, (3) etapa de contacto entre el vapor de la muestra y los sensores por 30 s dejando cerradas todas las electroválvulas, y (4) purga del sistema con aire por 240 s activando las electroválvulas V1 y V3. Este ciclo de cuatro etapas se repitió hasta alcanzar la línea base antes de la medición de las siguientes muestras de agua con pesticida.

Se realizaron los ensayos con suspensiones de insecticidas organofosforados a diferentes concentraciones (60 a 1800 ppm) para determinar el rango de sensibilidad de los sensores. Las preparaciones de las suspensiones se realizaron mezclando un volumen de la solución emulsificable de los pesticidas comerciales de la marca Farmagro (Tifon 4e y Malathion 57 % EC) en 10 mL de agua ultrapura. Cada suspensión se colocó en un burbujeador de vidrio y se selló inmediatamente luego de su preparación. La conexión del burbujeador al sistema de la nariz electrónica se realizó 10 s antes del inicio de la etapa de burbujeo de la muestra.

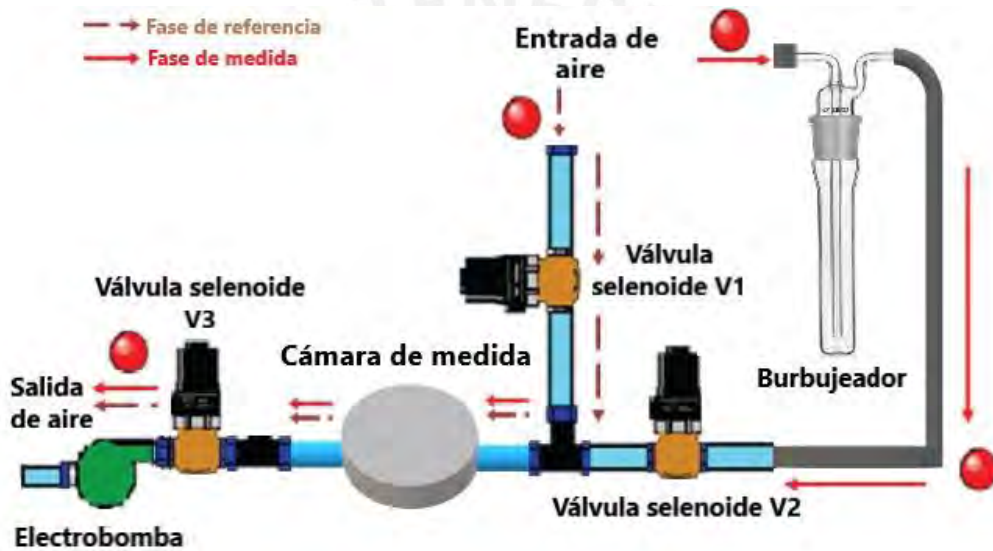


Figura 19. Esquema del sistema de sensado⁶⁷.

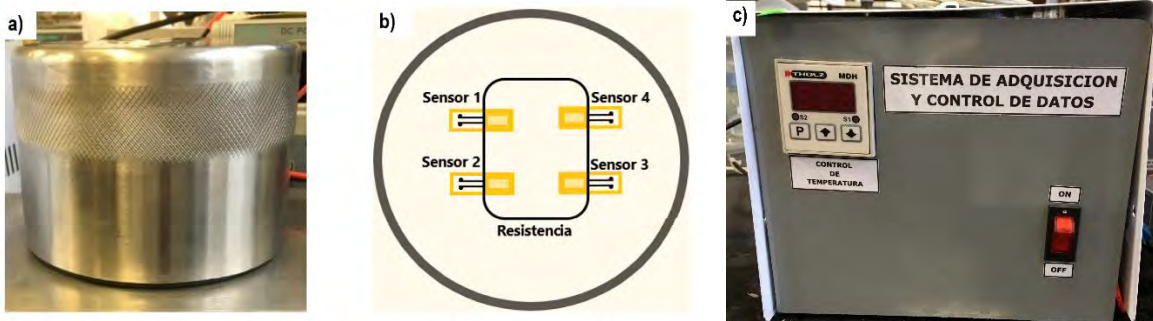


Figura 20. (a) Cámara de medida, (b) arreglo de sensores, calentados con una resistencia, al interior de la cámara y c) sistema de adquisición de datos (DQA) y control de temperatura.

Tabla 11. Parámetros de tiempos empleados en cada ensayo de sensado semiautomático de pesticidas.

| Etapa de sensado | Tiempo (s) |
|------------------------------------|------------|
| Purga inicial en cada ensayo | 180 |
| Burbujeo de muestra | 90 |
| Periodo de contacto volátil-sensor | 30 |
| Purga final en cada ensayo | 240 |

El sistema de control de temperatura trabajó con una fuente que regulaba el voltaje de suministro a la resistencia ubicada debajo de los sensores. Se observó experimentalmente que la fuente de voltaje determinó el nivel de calentamiento dentro de la cámara y la estabilidad de la temperatura alcanzada. La marca del control de temperatura usado fue THOLZ-MDH (modelo 370N) en modo de control proporcional (Figura 20b).

Tabla 12. Relación entre el voltaje aplicado y la temperatura alcanzada en la cámara de sensado.

| Voltaje de la fuente de calentamiento (V) | Temperatura alcanzada (°C) |
|---|----------------------------|
| 14.0 | 200 |
| 14.5 | 210 |
| 15.0 | 220 |
| 15.5 | 230 |

4.6 Tratamiento estadístico de las señales de sensado de pesticidas

Para el tratamiento estadístico se utilizó el método multivariado de componentes principales (PCA), a través del programa Rstudio 1.2.1335, mientras que el ordenamiento de datos se realizó en Origin 8.6.0. Los datos de voltajes obtenidos se transformaron a valores de resistencia, los que se convirtieron en señal de respuesta del sensor. Esto permitió obtener datos comparables, con una misma línea base de la unidad.

Las observaciones por cada sensor en cada segundo se colocaron de manera concadenada en columnas de una tabla. En cada fila se colocaron los datos obtenidos para cada muestra. De esta manera, se obtuvieron 540 observaciones por cada sensor. Al considerar más sensores en los análisis PCA, se tendrían más observaciones por cada muestra. Los paquetes estadísticos usados para el análisis PCA (Tabla 13) fueron FactoMineR para los cálculos numéricos y Factoextra para la extracción, visualización e interpretación de resultados.

Tabla 13. Código usado para el cálculo numérico del PCA.

| |
|--|
| <code>data <- read.csv(file.choose(), header=T)</code> |
| <code>rownames(data) <- c(paste("M.",(1:n)))</code> |
| <code>library(FactoMineR)</code> |
| <code>library(factoextra)</code> |
| <code>library(colorspace)</code> |
| <code>library(RColorBrewer)</code> |
| <code>pca <- PCA(data, scale.unit=TRUE, graph = FALSE)</code> |
| <code>fviz_pca_ind(pca)</code> |

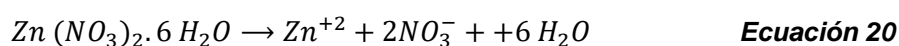
5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

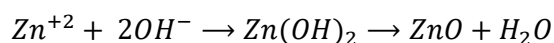
5.1 Síntesis de Materiales

5.1.1 Síntesis hidrotérmal asistida por microondas de ZnO⁶⁰, Ag-ZnO y Zr-ZnO.

La síntesis de ZnO mediante el uso de un microondas doméstico se obtuvo mediante la formación de complejos de hidróxido de zinc (Ecuaciones 18-21)⁶⁰ por efecto de la descomposición de la hexametilentetramina (HMTA), amina no iónica cíclica terciaria. Esta amina se descompuso térmicamente en amoníaco y formaldehído (Ecuación 18), y de esta manera se generó un medio ligeramente básico entre 7 y 8 debido a la hidrólisis del amoníaco formado (Ecuación 19). La presencia de iones hidróxido propició la formación de iones Zn(OH)₂, el cual formó ZnO y agua como consecuencia del calentamiento (Ecuación 21). El crecimiento de estos núcleos de ZnO fue dirigido por el HMTA debido a que esta amina presenta una alta afinidad por las caras 001, lo cual promovió el crecimiento longitudinal de las partículas. Por otro lado, el formaldehído no afectó el crecimiento de las nanopartículas de ZnO⁶⁸.

El rápido calentamiento debido a la aplicación de microondas produjo una sobresaturación de la mezcla de reacción, con lo cual logró una rápida obtención del ZnO. Esta rápida obtención de ZnO pudo conllevar a la formación de defectos en la estructura y a la introducción de impurezas en la red de ZnO como la presencia de Zn(OH)₂ incrustado en la estructura cristalina. Los procesos de secado y calcinación permitieron favorecer la descomposición térmica del hidróxido en ZnO y agua (Ecuación 21).





Ecuación 21

Los rendimientos obtenidos para la síntesis de ZnO se muestran en la Tabla 14, cuyos valores varían entre un 50 y 60 % de rendimiento. El rendimiento se logró mejorar con un incremento en la proporción molar $n_{\text{HMTA}}: n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$.

Tabla 14. Rendimientos obtenidos en la síntesis hidrotérmica de ZnO por microondas.

| Muestra | $n_{\text{HMTA}}: n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$ | $M^{\text{Exp}}_{\text{ZnO}}$ (mg) | % rendimiento |
|-------------|---|------------------------------------|---------------|
| ZnO-HM7-1 | 1 | 154.5 | 50.6 |
| ZnO-HM12-1 | 1 | 189.0 | 61.9 |
| ZnO-HM7-1.5 | 1.5 | 146.9 | 48.1 |
| ZnO-HM7-2 | 2 | 206.8 | 67.8 |

En el caso de las muestras de ZnO dopadas con Ag, el efecto de duplicar la concentración de los precursores permitió obtener una mayor cantidad de estos materiales por ensayo de síntesis; sin embargo, el porcentaje de rendimiento se redujo. Se puede apreciar en la Tabla 15 que un mayor porcentaje de dopaje conllevó a un ligero incremento en el rendimiento del Ag-ZnO. Los iones Ag^+ formaron complejos con el amoníaco (Ecuaciones 23 y 24), los cuales posteriormente pudieron ser reducidos por acción del formaldehído⁶⁹(Ecuación 25), el cual fue formado a partir de la descomposición del HMTA (Ecuación 18)⁷⁰. Las partículas de Ag formadas podrían favorecer la formación del ZnO al actuar como centros de nucleación adicionales.

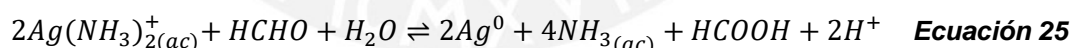
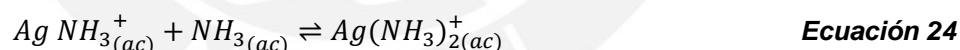


Tabla 15. Rendimientos obtenidos en la síntesis hidrotérmica de Ag-ZnO-MW por microondas.

| Muestra | $n_{\text{HMTA}}: n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$ | $M^{\text{Exp}}_{\text{ZnO}}$ (mg) | Rendimiento (%) |
|-------------------|---|------------------------------------|-----------------|
| ZnO-MW-30 | 1 | 190.5 | 31.2 |
| Ag-0.75-ZnO-MW-30 | 1 | 207.8 | 33.9 |
| Ag-1.5-ZnO-MW-30 | 1 | 250.8 | 40.8 |
| Ag-0.75-ZnO-MW-20 | 1 | 210.1 | 34.3 |
| Ag-1.5-ZnO-MW-20 | 1 | 256.9 | 41.8 |
| | | Promedio (Ag-ZnO) | 37.7 |

En el caso de las muestras de ZnO dopadas con Zr (Tabla 16) usando una potencia de 435 W (30%), los rendimientos obtenidos fueron ligeramente menores (36.3% en promedio) a los obtenidos con el dopaje con Ag (37.7% en promedio), pero mayores al rendimiento del ZnO-MW-30 sin dopar (31.2%). En este caso también se observó la formación de partículas pequeñas antes de aplicar la dosis de microondas a la mezcla de reacción.

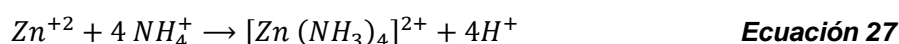
Tabla 16. Rendimientos obtenidos para la síntesis hidrotérmal de Zr-ZnO-MW por microondas.

| Muestra | $n_{\text{HMTA}}: n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$ | $M^{\text{Exp}}_{\text{ZnO}}$ (mg) | Rendimiento (%) |
|------------------|---|------------------------------------|-----------------|
| Zr-2.0-ZnO-MW-30 | 1 | 221.4 | 35.5 |
| Zr-3.0-ZnO-MW-30 | 1 | 233.8 | 37.1 |
| Promedio | | | 36.3 |

5.1.2 Síntesis hidrotérmal en autoclave de ZnO²⁸, Zr-ZnO y Ag-ZnO

Se realizó la síntesis de ZnO mediante el uso de una autoclave de 250mL. Se obtuvieron rendimientos ligeramente mayores (32.1%) que para el caso de la síntesis con microondas (31.2%). La proporción molar $n_{\text{HMTA}}: n_{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2}$ en la mezcla de reacción fue 1:9 para la síntesis en autoclave, mientras que para la síntesis en microondas fue de 1:1. A pesar de que el tiempo de reacción es mucho mayor al usar la autoclave, los rendimientos no fueron significativamente mayores a los de la síntesis mediante microondas. Esto sugiere que la síntesis por autoclave fue mucho más lenta, lo cual favoreció la formación de estructuras más cristalinas.

En el caso del dopaje de ZnO con Ag preparado en autoclave, se observó que el incremento en el contenido de Ag produjo un incremento en el rendimiento. Así mismo, el incremento del pH del medio de reacción también favoreció el rendimiento de la reacción (Tabla 17). El estudio el efecto del incremento del pH en la formación del AT-Ag-ZnO reveló que una mayor cantidad de amoníaco en la mezcla de reacción favoreció el rendimiento al promover la formación de un mayor número de centros de nucleación. Las reacciones básicas de formación del ZnO fueron las planteadas en las Ecuaciones 18-21. El incremento de pH en la mezcla de reacción favoreció la formación de hidróxidos de Zn⁺² y complejos de amonio (Ecuaciones 26 y 27)⁷¹, los cuales tienen el potencial de actuar como centros adicionales de nucleación al formar agregados, su efecto positivo en el rendimiento se observó en la Tabla 17.



Según lo reportado por Thein et. al.⁷¹, los iones de tetrahidróxido de zinc, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, pudieron formar aglomerados en la solución hasta alcanzar un tamaño crítico de

aproximadamente 150 iones. A partir de este punto se inició la cristalización de la wurtzita en el centro del agregado, mientras que en la superficie aún se mantuvieron los iones Zn^{+2} y OH^- . De manera similar, los complejos de amonio también pudieron actuar como centros de nucleación. Se debe resaltar que el tener un mayor número de centros de nucleación favoreció la formación de un mayor número de partículas, esto pudo favorecer la formación de partículas de menor tamaño, lo cual es favorable para incrementar la sensibilidad de los sensores de gases.



Contrariamente a lo observado con los rendimientos del AT-Ag-ZnO, el dopaje del ZnO con Zr resultó en una reducción ligera del rendimiento respecto al ZnO sin dopar (Tabla 18). Al incrementar en el contenido de Zr introducido en la mezcla de reacción, se produjo una reducción en el rendimiento en un 6.7% de la masa teórica esperada, esto ocurrió para el caso del AT-Zr-3.0-ZnO. En la Figura 21 se puede observar la tendencia de reducción del rendimiento de la síntesis de ZnO dopado con Zr al incrementar su porcentaje en peso.

Tabla 17. Rendimientos obtenidos en la síntesis de AT-Ag-ZnO mediante autoclave.

| Muestra | n_{HMTA} | Ag % w/w | pH | M^{Exp}_{ZnO} (mg) | Rendimiento (%) |
|-------------------|------------|----------|----|----------------------|-----------------|
| AT-ZnO | 1:9 | 0 | 7 | 0.3529 | 32.1 |
| AT-Ag-1.0-ZnO-pH7 | 1:9 | 1.0 | 7 | 0.4342 | 38.9 |
| AT-Ag-2.0-ZnO-pH7 | 1:9 | 2.0 | 7 | 0.4620 | 41.2 |
| AT-Ag-1.5-ZnO-pH9 | 1:9 | 1.0 | 9 | 0.4750 | 42.6 |
| AT-Ag-2.0-ZnO-pH9 | 1:9 | 2.0 | 9 | 0.4864 | 43.3 |

Tabla 18. Rendimientos obtenidos en la síntesis de AT-Zr-X-ZnO mediante autoclave.

| Muestra | n_{HMTA} : $n_{Zn(NO_3)_2}$ | Zr %w/w | pH | M^{Exp}_{ZnO} (mg) | Rendimiento (%) |
|----------------|----------------------------------|---------|----|----------------------|-----------------|
| AT-ZnO | 1:9 | 0 | 7 | 0.3529 | 32.1 |
| AT-Zr-0.3-ZnO | 1:9 | 1.2 | 7 | 0.3345 | 30.4 |
| AT-Zr-0.6-ZnO | 1:9 | 1.2 | 7 | 0.3245 | 30.4 |
| AT-Zr-0.75-ZnO | 1:9 | 0.75 | 7 | 0.3017 | 29.4 |
| AT-Zr-0.9-ZnO | 1:9 | 0.9 | 7 | 0.3012 | 27.2 |
| AT-Zr-1.2-ZnO | 1:9 | 1.2 | 7 | 0.2903 | 26.8 |
| AT-Zr-2.0-ZnO | 1:9 | 2.0 | 7 | 0.2907 | 25.9 |
| AT-Zr-3.0-ZnO | 1:9 | 2.0 | 7 | 0.2877 | 25.4 |

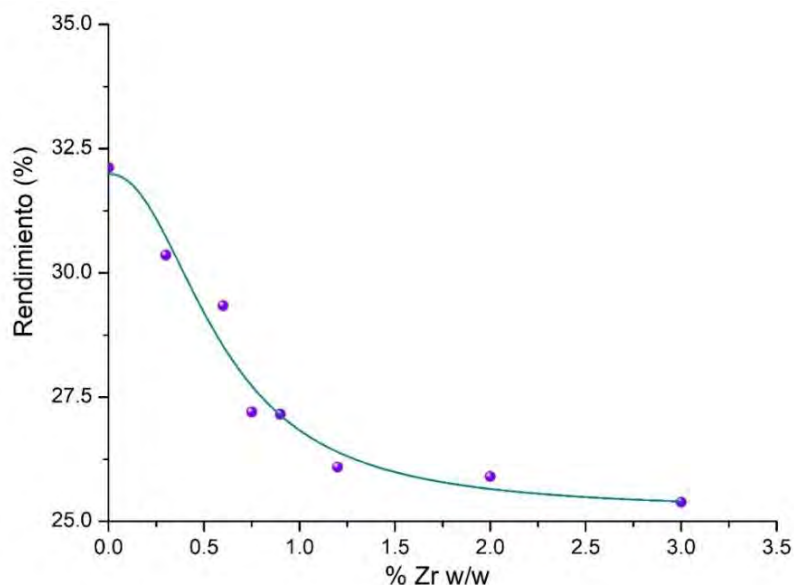


Figura 21. Variación del rendimiento en la síntesis hidrotérmal de AT-Zr-X-ZnO.

5.1.3 Síntesis de óxido de estaño dopado con platino²⁷: Pt-SnO₂ y Pt-ZrO₂-SnO₂

La mezcla mecánica para el dopaje del SnO₂ con ZrO₂ se realizó por un periodo de 30 min para lograr una homogenización adecuada, los pesos usados se calcularon para obtener una masa de 1 g de cada tipo de dopaje. Luego, estos materiales se calcinaron a 600°C para favorecer la formación de una solución sólida de ZrO₂ en SnO₂.

En el caso del dopaje con Pt de los materiales obtenidos, se siguió el procedimiento de reducción descrito en la metodología. La reacción asociada a este procedimiento de dopaje, la reducción de los iones de Pt⁺⁴ se muestran a continuación:



Se usaron cantidades de sulfato de estaño en exceso para lograr una reducción completa del platino. Se debe resaltar que un producto de la reacción fue SnO₂.

Luego de la preparación de los materiales descritos en la sección de Metodología, se realizaron mezclas entre estos en proporción 1:1 para obtener ocho materiales distintos (Tabla 19). La razón de realizar las mezclas mecánicas en vez de obtener el dopado de los ZrO₂-SnO₂ mediante la reducción directa de ácido cloroplátnico fue la mínima respuesta de estos en ensayos preliminares de sensado de aire con etanol y malatiól.

Tabla 19. Preparación de óxidos dopados empleando una mezcla mecánica.

| Mezclas preparadas | Pt-0.05-SnO ₂ | Pt-0.05-ZrO ₂ -0.3-SnO ₂ | Pt-0.05-ZrO ₂ -0.5-SnO ₂ | Pt-0.05-ZrO ₂ -0.7-SnO ₂ |
|-------------------------------|--------------------------|---|---|---|
| Pt-0.1-SnO₂ | Pt-0.08-SnO ₂ | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.25-SnO ₂ | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.35-SnO ₂ |
| Pt-0.2-SnO₂ | Pt-0.13-SnO ₂ | Pt-0.13-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ | Pt-0.13-ZrO ₂ -0.25-SnO ₂ | Pt-0.13-ZrO ₂ -0.35-SnO ₂ |

Nota: La estimación de la composición teórica de estos materiales se muestra en la tabla del Anexo 1.

5.2 Caracterización de los materiales

5.2.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)

La síntesis hidrotérmal asistida por microondas a diferentes condiciones de pH permitió modular el efecto plasmón de las nanopartículas (Figura 22). Se analizaron muestras calcinadas y sin calcinar, estas se diferenciaron agregando los términos C y SC, al final de sus nombres, respectivamente. La intensidad del pico de absorción de la muestra preparada a pH 12 fue mayor que a pH 7, y apareció a una longitud de onda máxima ubicada hacia la derecha (color rojo) respecto al de la muestra preparada a pH 7, lo cual indicó un incremento en el tamaño de las nanopartículas producidas (Figura 22). Por ello, se decidió mantener las condiciones del medio de reacción a pH 7 para los ensayos de síntesis posteriores.

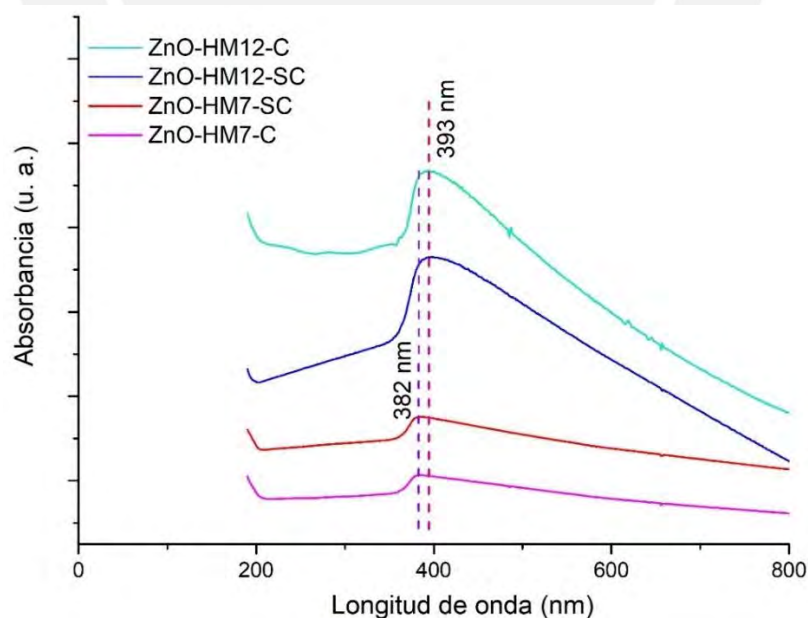


Figura 22. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO preparado usando una potencia de 435 W a pH 7 y pH 12, antes y después de calcinar a 450°C.

El incremento en la concentración de HMTA, desde 0.05 M hasta 1.50 M, en la mezcla de reacción permitió mejorar la intensidad del pico de absorción a 382 nm, este incremento en

el efecto plasmón se asoció a un mayor contenido de partículas de ZnO nanoestructuradas (Figura 23).

En el caso del dopaje del ZnO con Ag usando la síntesis hidrotermal asistida por microondas, se observó que el efecto de la calcinación generó un incremento en la intensidad del pico de absorción tanto en el caso de las muestras dopadas al 0.75% y como al 1.5% en peso, observado en las Figura 24 y 25.

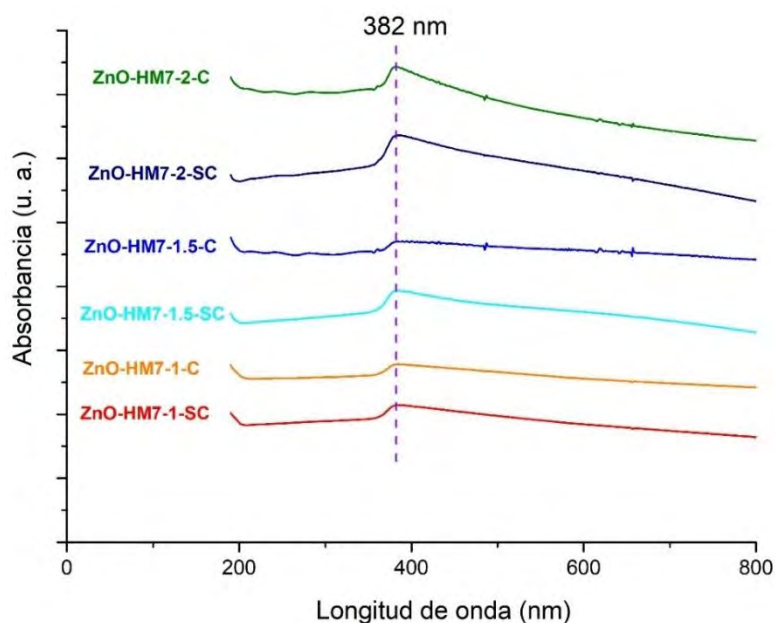


Figura 23. Espectro de absorción UV-VIS de las muestras ZnO-HM7-1, ZnO-HM7-1.5 y ZnO-HM7-2, calcinadas y sin calcinar.

Además, se observó un mayor efecto plasmón, asociado a la presencia de partículas con dimensiones nanométricas, para las muestras Ag-X-MW-30-C, preparadas a una potencia de 435 W (30%), en comparación con las muestras Ag-X-MW-20-C, preparadas a 290 W (20%). El uso de una mayor potencia no fue viable debido a que esto produjo un calentamiento demasiado acelerado, lo cual resultó en un hervor muy energético que expulsaba la mezcla de reacción por el orificio del tapón de jebes.

Adicionalmente, la síntesis por microondas usando una potencia de 290 W produjo partículas con menor efecto plasmón y cuyo pico de absorbancia se encontró más desplazado hacia la derecha que para las partículas obtenidas a 435 W. Esto sugirió que las partículas formadas a 290 W podrían presentar un mayor tamaño en promedio.

El proceso de calcinación en ambos casos produjo también un ligero desplazamiento del pico de absorción máxima hacia la derecha y a la vez incrementó la intensidad de este, excepto en el caso del Ag-1.5-ZnO-MW-20 (Figura 25). La calcinación podría haber promovido la fusión de nanopartículas y, de esta manera, se podría haber reducido el efecto plasmón de Ag-1.5-ZnO-MW-20.

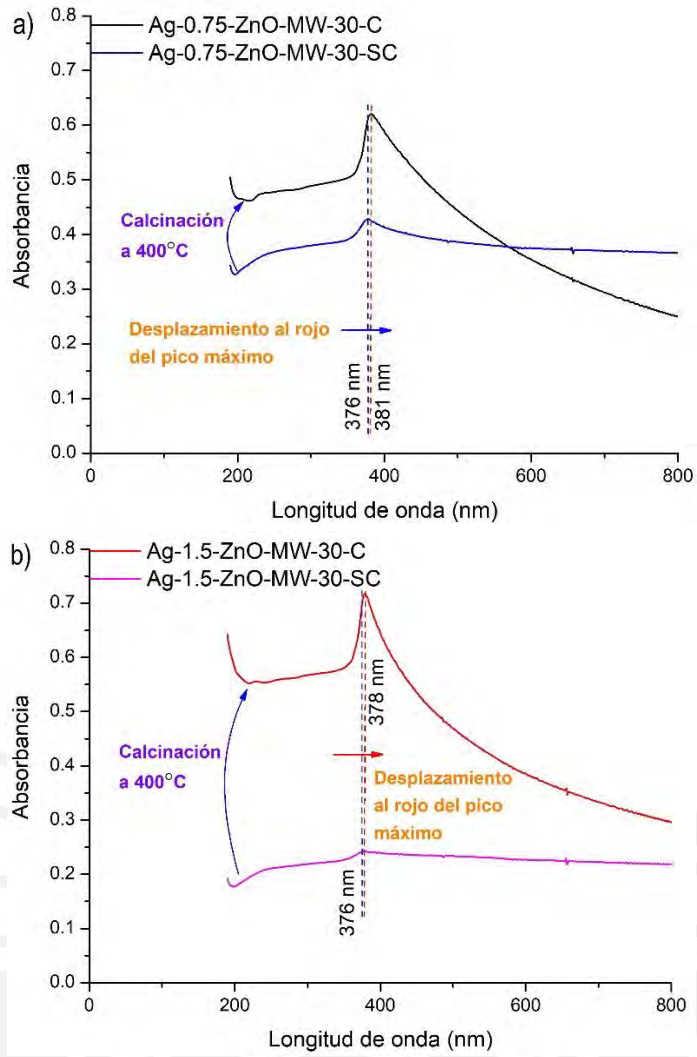


Figura 24. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con a) Ag al 0.75% w/w y b) 1.5 % w/w, preparados usando una potencia de 435 W.

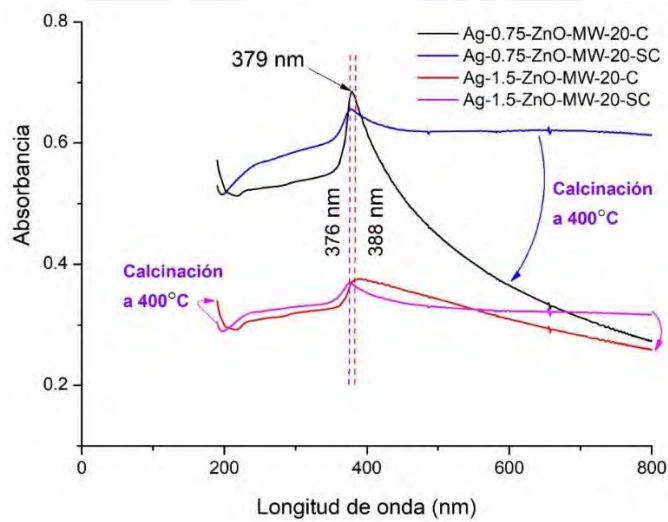


Figura 25. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con Ag al 0.75% y 1.5 %w/w preparado usando una potencia de 290 W.

Por otro lado, la moderada intensidad del pico de absorción de las nanopartículas de ZnO no permitió observar la presencia del pico de absorción asociado a partículas de Ag en caso se formasen. La longitud de onda máxima tanto para las partículas de ZnO y como para las de Ag depende de su tamaño y su aparición se observaría cada vez más a la derecha y con menor intensidad al incrementarse su tamaño. Entonces se posible también que se formasen partículas de Ag de tamaños mayores a 100 nm, para los cuales el efecto de confinamiento cuántico ya no sería relevante.

Por el contrario, los óxidos dopados de la serie Zr-ZnO-MW (Tabla 16) preparados por precipitación asistida con microondas no presentaron efecto plasmón, lo cual reveló que sus dimensiones no se encontraban en la escala nanométrica.

Los óxidos de zinc preparados por medio de una síntesis hidrotérmal en autoclave presentaron efecto plasmón con picos de mayor intensidad que en el caso de los preparados usando microondas. Este reveló que las partículas de ZnO formadas en autoclave presentaban dimensiones en la escala nanométrica. En el caso del dopaje del ZnO con Zr (Figura 26), se observó que el efecto plasmón se amplificó por causa del dopaje. El pico máximo de absorción para estos materiales fue menor que para los ZnO dopados con Ag usando microondas y sus intensidades fueron aproximadamente 2 veces mayor que el de los ZnO-Ag-MW. Por otro lado, la calcinación de los AT-Zr-ZnO generó un ligero desplazamiento hacia la derecha de la longitud de onda de absorción máxima (Figura 27), debido a que el calentamiento pudo llevar a la fusión de los granos, lo cual habría incrementado su tamaño.

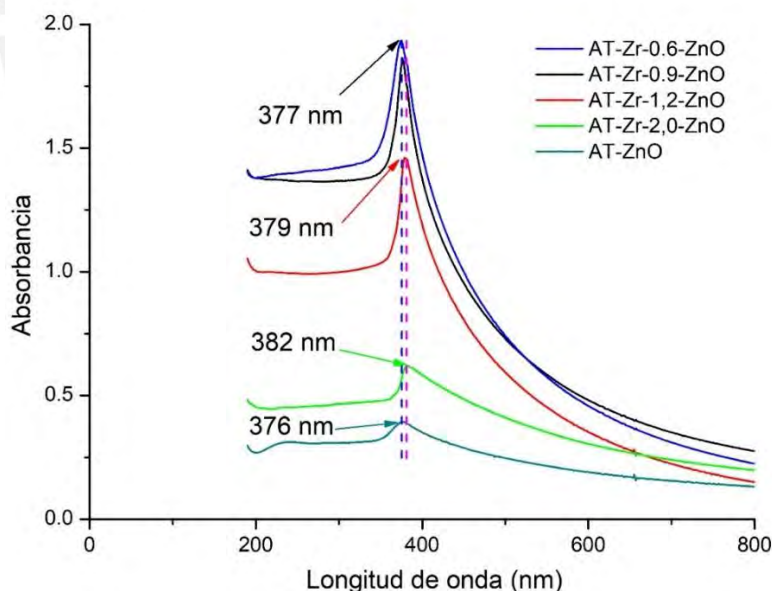


Figura 26. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con Zr al 0.6%, 0.9%, 1.2% y 2.0% w/w, calcinadas a 400°C.

En la Figura 27 se evidenció que el incremento en el porcentaje en peso de Zr de 0.6 a 0.9% w/w favoreció el efecto plasmón asociado al tamaño nanométrico de las nanopartículas. Mientras que un incremento adicional del %Zr w/w generó una reducción en la intensidad del pico de absorción máxima y su desplazamiento al rojo desde 377 nm

hasta 382 nm. Por ello, la introducción de Zr en cantidades mayores a 1.2% w/w podría estar incrementando el tamaño de las nanopartículas respecto al ZnO sin dopaje. Este incremento de tamaño podría explicar la ausencia del efecto plasmón en la muestra de ZnO dopado con Zr al 3.0 % w/w, llamado AT-Zr-3.0-ZnO en la Tabla 18.

En el caso de las muestras de ZnO dopadas con Ag, se observó que el efecto plasmón se redujo significativamente al incrementar el porcentaje en peso de Ag (Figuras 28 y 29). Además, el proceso de calcinación produjo un desplazamiento significativo hacia la derecha de la longitud de onda de máxima absorción, desde 379 nm hasta incluso 453 nm (Figura 28). Mientras que el cambio en el perfil del pico de absorción podría deberse a una contribución del pico de absorción de nanopartículas de Ag.

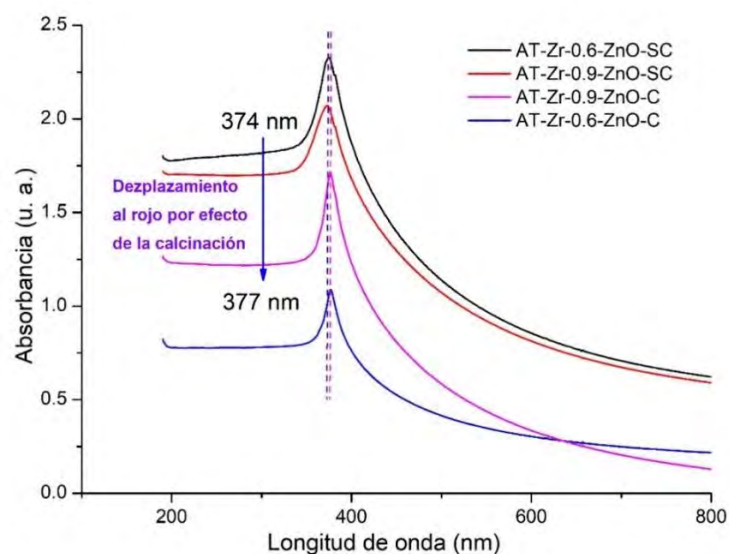


Figura 27. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con Zr al 0.6% y 0.9%w/w, antes y después de calcinar a 400°C.

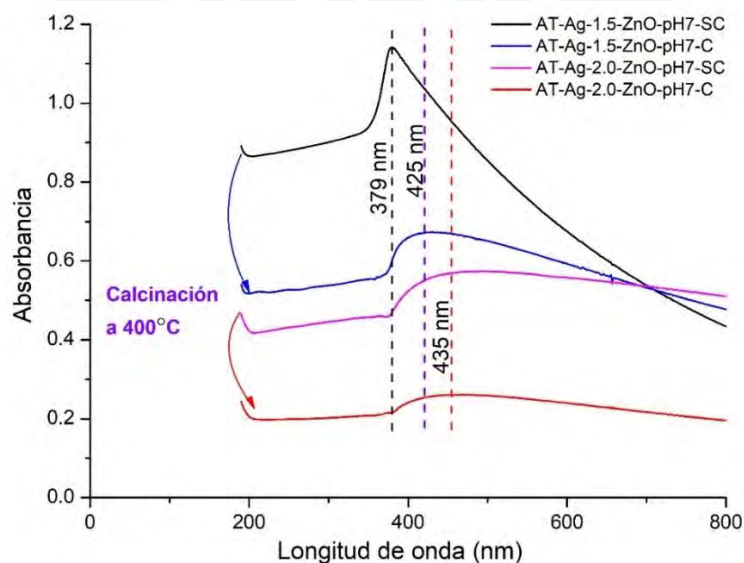


Figura 28. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con Ag al 1.5% y 2.0%w/w, antes y después de calcinar a 400°C.

Las muestras de ZnO dopadas con Ag a pH 9 presentaron picos de absorción máxima menores al del ZnO sin dopar, esta reducción se incrementó con el porcentaje en peso de Ag (Figura 29). Se observó un desplazamiento mayor del pico máximo de absorción, hacia la región visible, para las muestras dopadas a pH 9 respecto a las preparadas a pH 7. El incremento en la absorción en la región visible para Ag-ZnO se ha reportado en la literatura⁷². Además, los hallazgos de Saoud et. al.⁷³ relacionaron los cambios de perfil del pico de absorción del ZnO en la región visible con la introducción de nanopartículas Ag en la superficie.

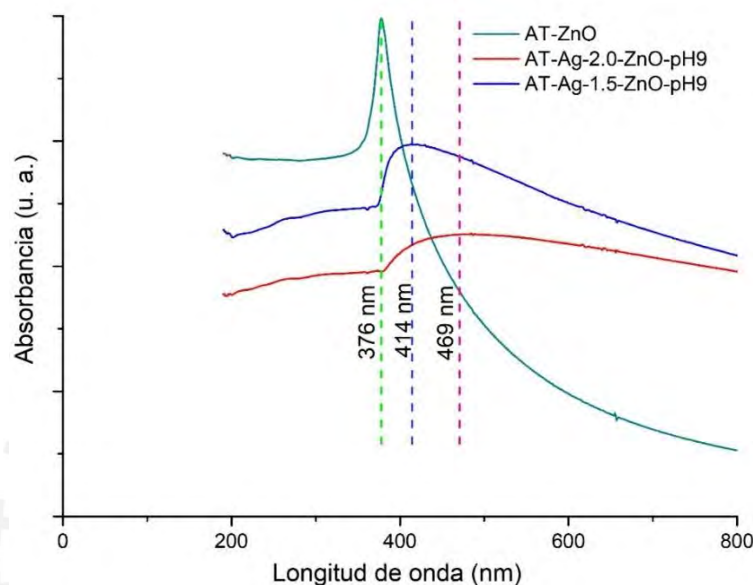


Figura 29. Espectro de absorción UV-VIS de ZnO dopado con Ag al 0%, 1.5% y 2.0% w/w preparado a pH 9 y calcinado a 400°C.

5.2.2 Análisis Estructural

Se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras preparadas por el método hidrotérmal asistida por microondas. Se analizaron las muestras de ZnO dopadas con Ag y Zr con ángulos de difracción 2θ entre 22 a 75° obtenido con una velocidad de paso de 0.25° por segundo. Los patrones de difracción para las cinco muestras preparadas con microondas a una potencia de 435 W (ZnO-HM7, Ag-0.75-ZnO-MW-30, Ag-1.5-ZnO-MW-30, Zr-2.0-ZnO-MW-30 y Zr-3.0-ZnO-MW-30) mostraron un grado de cristalinidad moderada y similar entre sí. Los picos obtenidos coincidieron con los reportados para la estructura wurtzita del ZnO (JCPDS 36-1451⁷⁴), los planos encontrados fueron: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201). En la Figura 30 se observó que los planos más intensos de la muestra ZnO-HM7 fueron (100) y (101), y presentaron intensidades similares. No se detectaron picos de impurezas presentes. Mientras que el efecto del dopaje de ZnO tanto con Ag como con Zr (Figuras 32, 33, 35 y 36) generó la predominancia de la señal de reflexión del plano (101). Ambos casos indicaron la preferencia por formar estructuras con bordes prismáticos (Figura 31). Esto se verificó para la muestra de Zr-2.0-ZnO-MW-30 por microscopía electrónica de barrido (SEM), mostrado en la sección 5.2.4. Esto concordó con la propiedad del HMTA

para promover el crecimiento longitudinal de las partículas de ZnO al rodearlas en las caras laterales, lo cual pudo prevenir el crecimiento lateral⁷⁵.

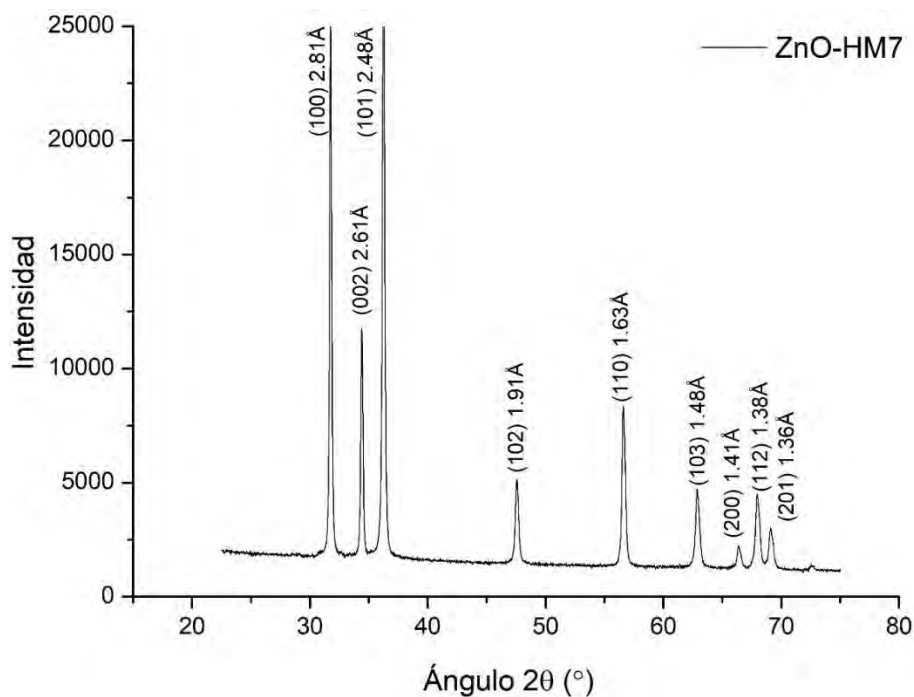


Figura 30. Patrón de difracción de rayos X de la muestra ZnO-HM7 preparada en microondas y calcinada a 450°C.

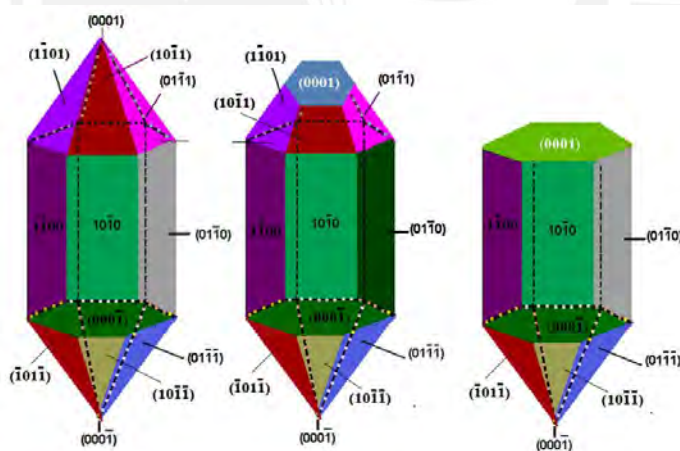


Figura 31. Esquema de las estructuras de ZnO con bordes prismáticos⁷⁶.

Es importante notar que los patrones de difracción de rayos X (DRX) no presentaron picos característicos de otras fases. En las Figuras 32 y 33 se muestran los patrones DRX de las muestras Ag-0.75-Ag-ZnO-MW-30 y Ag-1.5-Ag-ZnO-MW-30, respectivamente. Ninguno de estos materiales presentaron picos Ag^0 en fase cúbica (JCPDS N°04-0783)⁷⁷, cuyo pico máximo debería haber aparecido en el ángulo de reflexión 2θ de 38.37°, correspondiente al plano de reflexión (111)⁷⁸. Tampoco se identificó la presencia de Ag_2O al no observarse sus picos de reflexión característicos. Estos ángulos de reflexión 2θ fueron reportados por Patiño-Herrera⁷⁹ a 32.90° y 38.10°, lo cuales se asociaron a los planos (111) y (200), respectivamente.

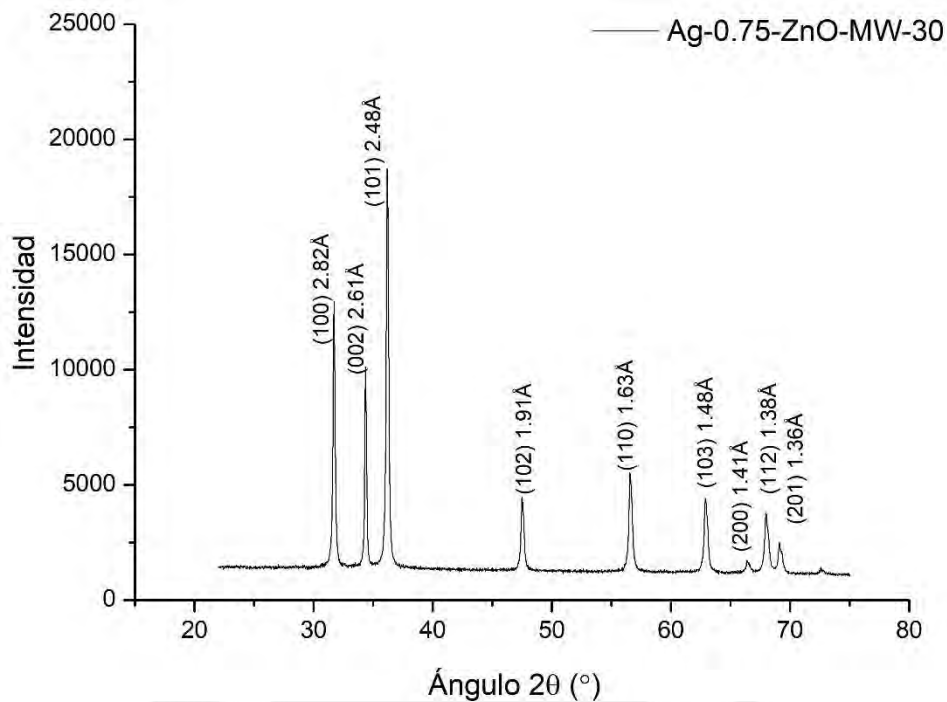


Figura 32. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Ag-0.75-ZnO-MW-30 preparada en microondas y calcinada a 400°C.

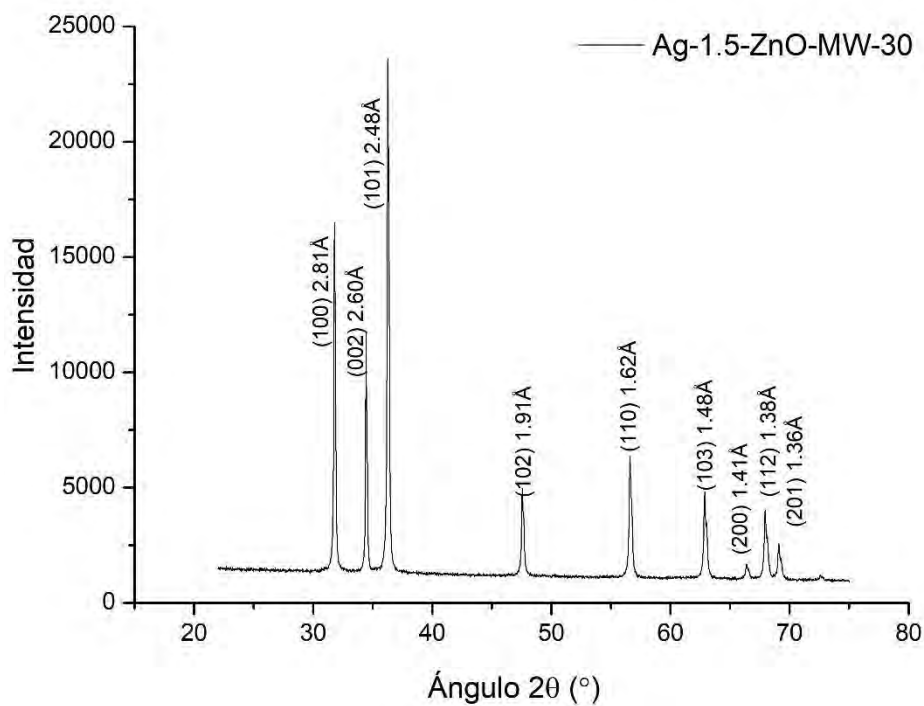


Figura 33. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Ag-1.5-ZnO-MW-30 preparada en microondas y calcinada a 400°C.

El incremento en el porcentaje en peso de Ag en ZnO (Figuras 32 y 33), preparadas por precipitación asistida por microondas, resultó en un incremento en la cristalinidad del ZnO dopado con Ag, lo cual se observó con picos de reflexión de mayor intensidad para los planos (100), (002) y (101).

La comparación de los tres primeros picos en el patrón de difracción (Figura 34) reveló una reducción en la cristalinidad de los ZnO dopados con Ag respecto al ZnO-HM7 debido a una menor intensidad en los picos más intensos correspondientes a los planos (100) y (101). Se observó también un pequeño desplazamiento en los ángulos de difracción de los picos mostrados en la Figura 34, lo cual sugirió que los iones Ag^+ lograron distorsionar la red hexagonal del ZnO. Esta distorsión podría haber ocurrido de manera sustitucional o intersticial. El mayor radio iónico del Ag^+ (1.15 Å), respecto al del Zn^{+2} (0.74 Å), sugiere que la sustitución es menos probable que la ubicación intersticial, lo cual fue reportado en la literatura por Tsai et. al.⁸⁰, cuyo estudio también indicó que las energías de formación para la introducción de los iones Ag^+ en la red mediante sustitución son mayores respecto al de la introducción de estos a posiciones intersticiales.

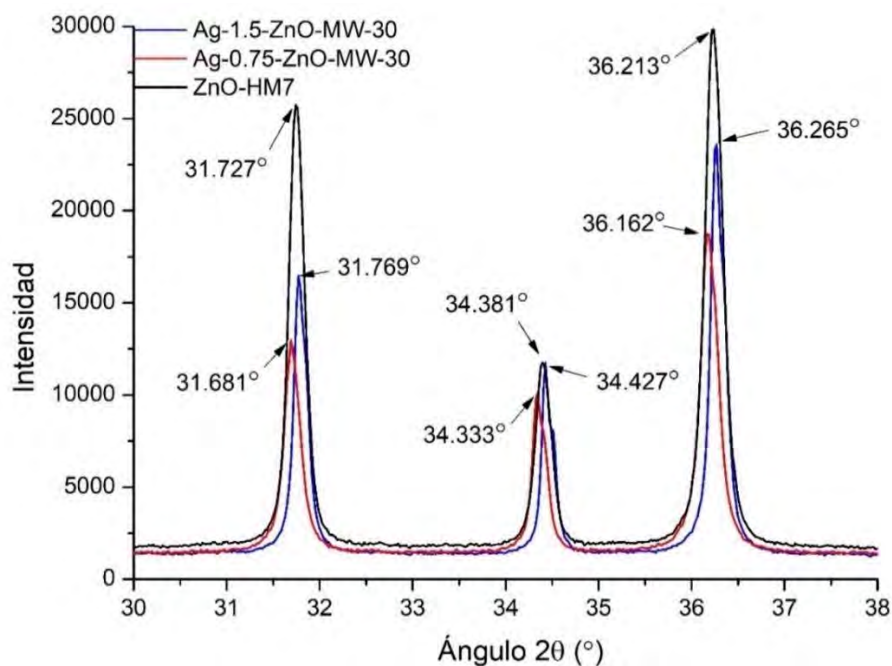


Figura 34. Comparación de los tres primeros picos en los patrones de difracción de rayos X de las muestras ZnO-HM7, Ag-0.75-ZnO-MW-30 y Ag-1.5-ZnO-MW-30.

Los patrones de difracción de las muestras de ZnO dopado con Zr presentaron patrones de difracción que se asociaron a la estructura wurtzita del ZnO, como ya se había mencionado al inicio de esta sección. En las Figuras 35 y 36 se pudo observar una pequeña variación en las intensidades de los picos asociados a los planos de reflexión (100) y (101) respecto al ZnO-HM7, mientras que la intensidad del pico asociado al plano (002) se redujo a la mitad aproximadamente. Esta reducción significativa en la intensidad de reflexión del plano (002) se puede asociar a una menor cristalinidad en el eje c.

En la Figura 37 se compararon los tres primeros picos de los patrones de difracción de las muestras dopadas respecto al ZnO-HM7, y se encontró que la cristalinidad del ZnO se redujo ligeramente debido al dopaje ya que la intensidad de sus picos se redujo en la quinta parte aproximadamente. Adicionalmente, no se observaron picos de impurezas en ninguno de los materiales. Tampoco se observaron picos asociados al ZrO_2 , estos debieron

aparecer en los ángulos de reflexión 2θ de 32° y 55° según lo reportado por Sultana et. al.⁸¹

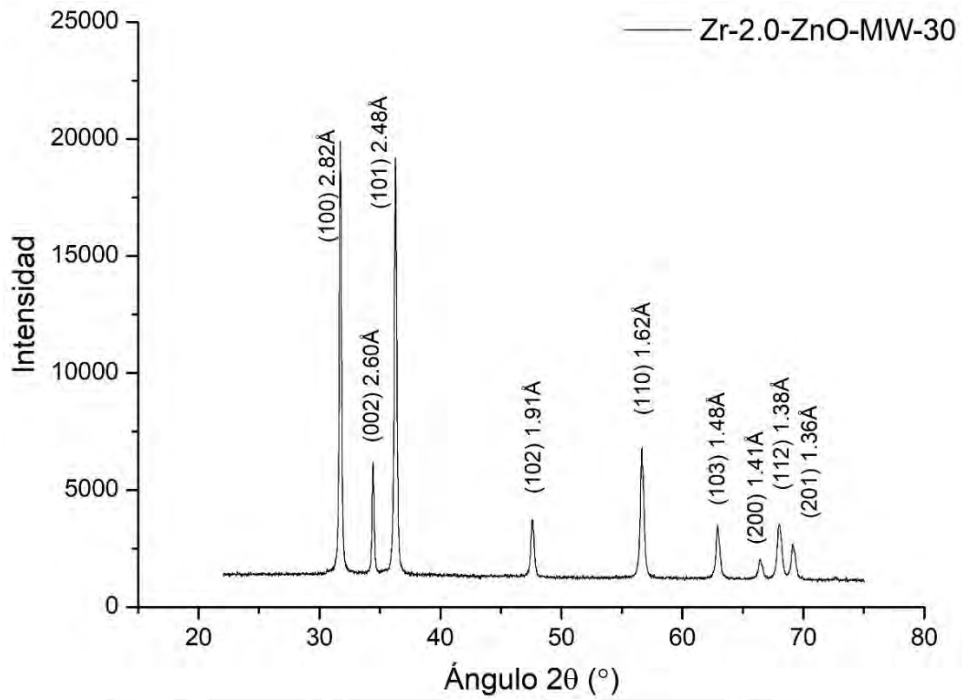


Figura 35. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Zr-2.0-ZnO-MW-30 preparado en microondas y calcinada a 400°C .

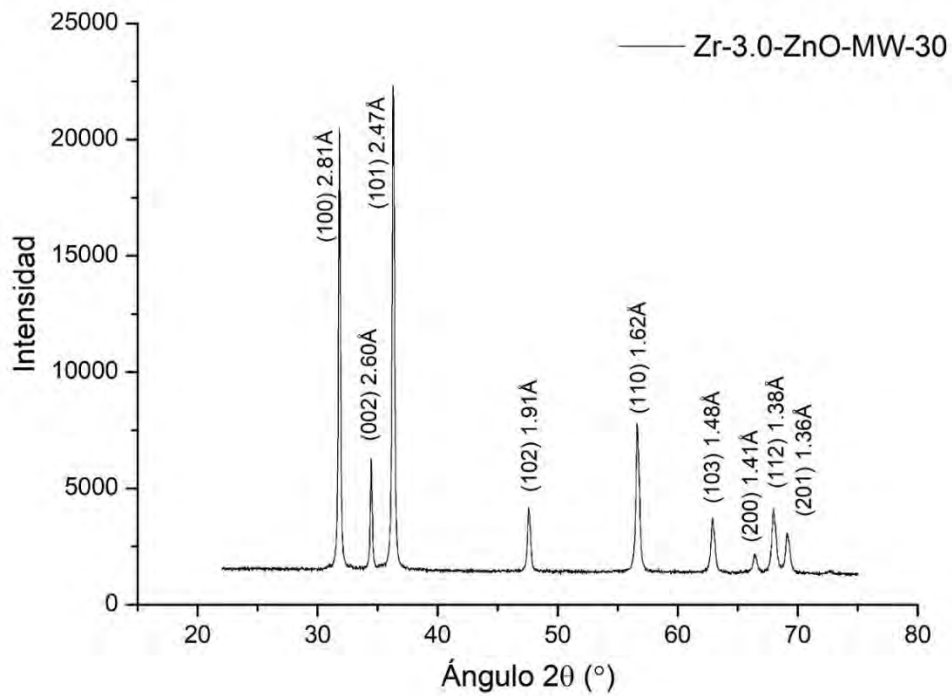


Figura 36. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Zr-3.0-ZnO-MW-30 preparado en microondas y calcinada a 400°C .

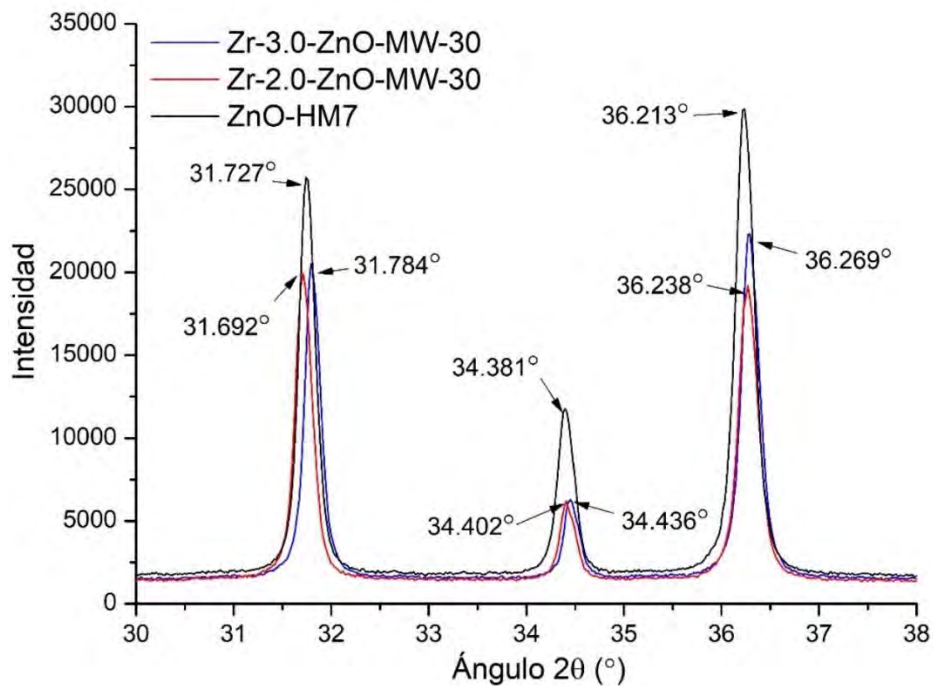


Figura 37. Comparación de los tres primeros picos en los patrones de difracción de rayos X de las muestras Zr-2.0-ZnO-MW-30, Zr-3.0-ZnO-MW-30 y ZnO-HM7.

En el caso de las muestras preparadas mediante síntesis hidrotérmica por autoclave, estas presentaron una mayor cristalinidad que las preparadas con microondas ya que presentaron picos con intensidades significativamente más altas (Figuras 38-43). En el Anexo 2 se muestra el patrón de difracción para la muestra AT-Zr-3.0-ZnO. Es resaltante el efecto del dopaje con Zr en el incremento significativo de la cristalinidad cuando se aplica un dopaje bajo de 0.3% w/w. En contraste, un incremento del dopaje con Zr a mayores porcentajes en peso resultó en una reducción de la cristalinidad respecto a la muestra AT-Zr-0.3-ZnO, pero mantuvo una mayor cristalinidad que el material de referencia, AT-ZnO. Además, no se observaron picos de impurezas en ninguno de los materiales analizados. Tampoco se observaron picos asociados al ZrO_2 , cuyos picos característicos deberían haber aparecido a ángulos de reflexión 2θ de valores 32° y 55° según lo reportado por Sultana et. al.⁸¹

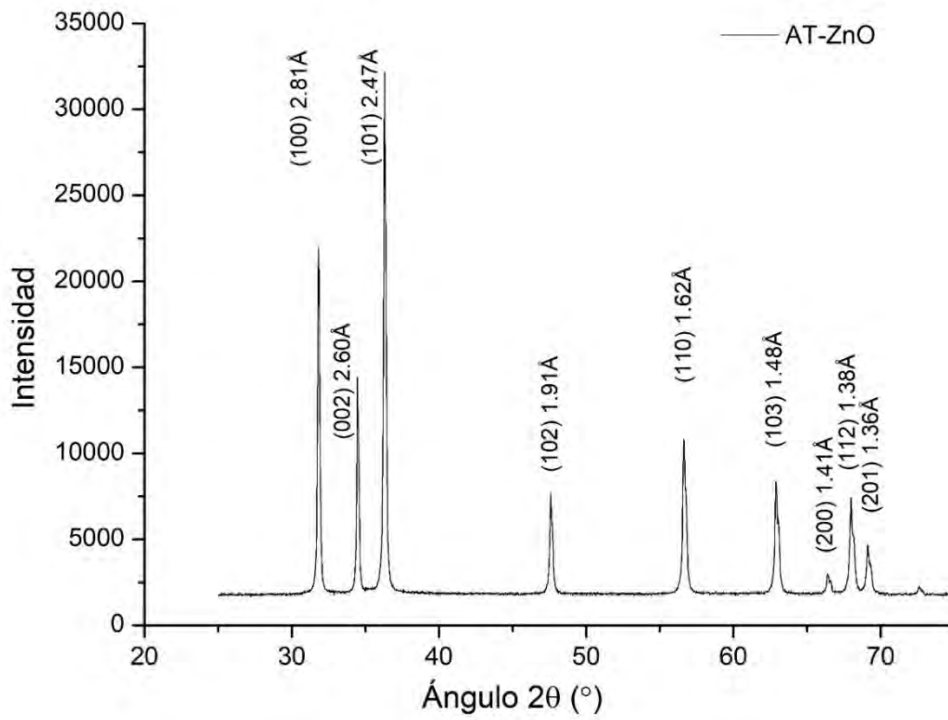


Figura 38. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-ZnO, calcinada a 400°C.

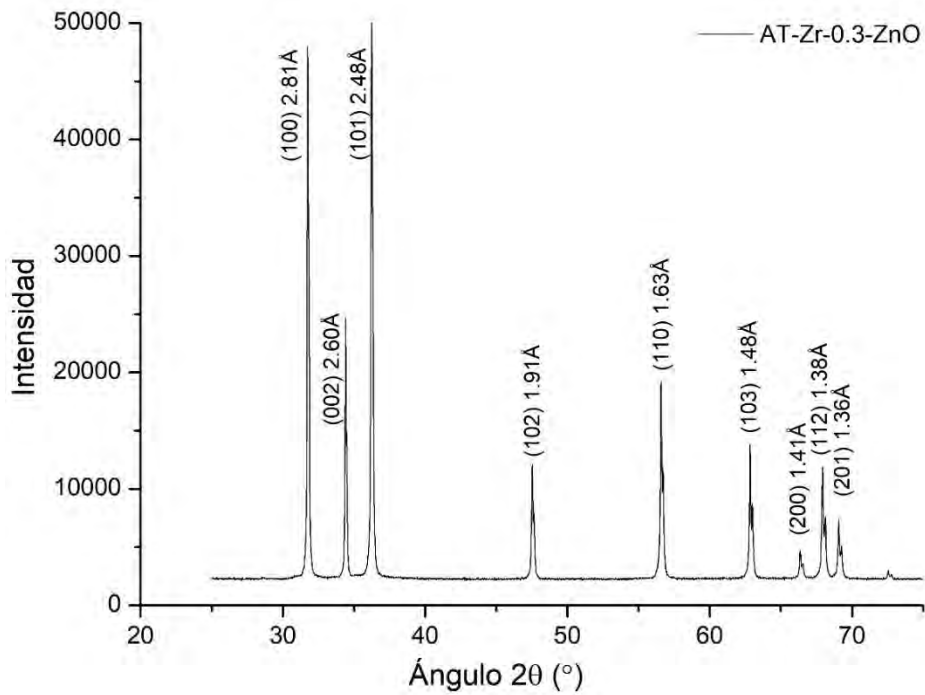


Figura 39. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-0.3-ZnO, calcinada a 400°C.

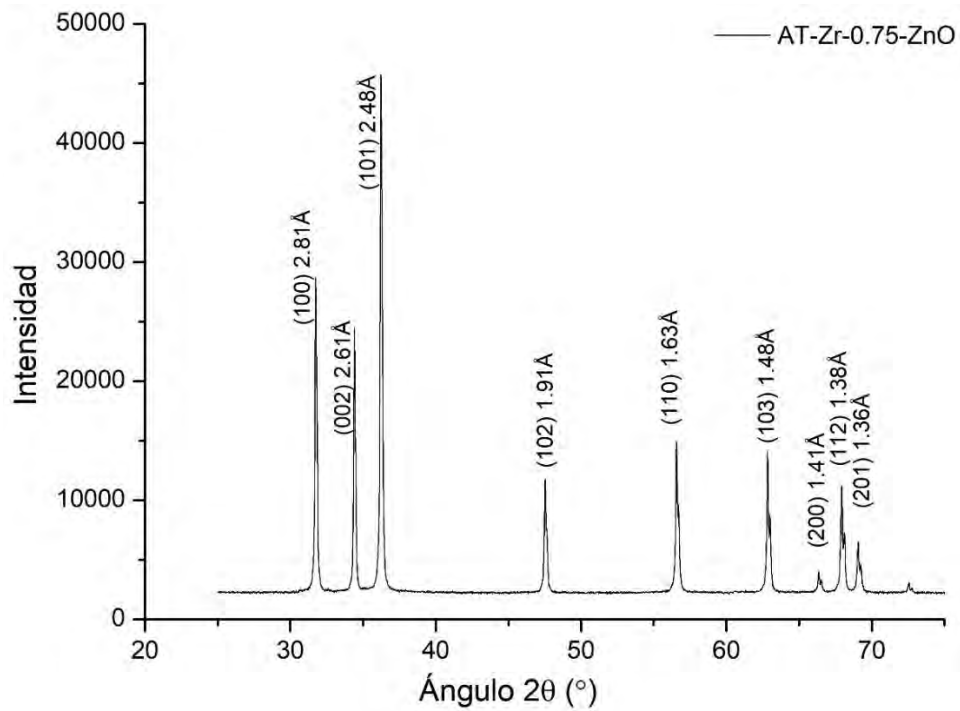


Figura 40. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-0.75-ZnO, calcinada a 400°C.

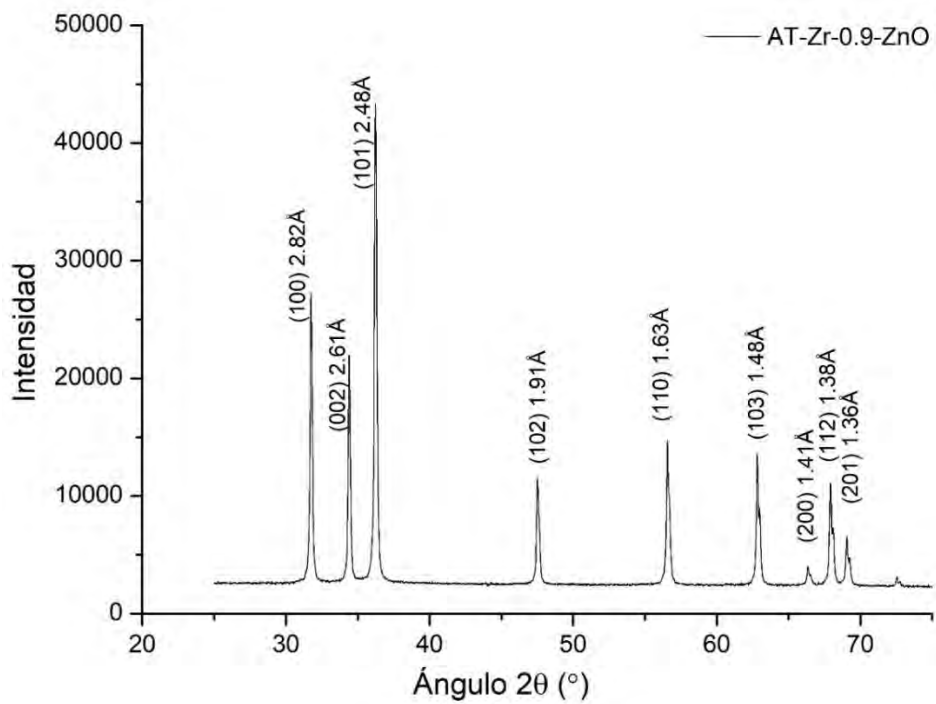


Figura 41. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-0.9-ZnO, calcinada a 400°C.

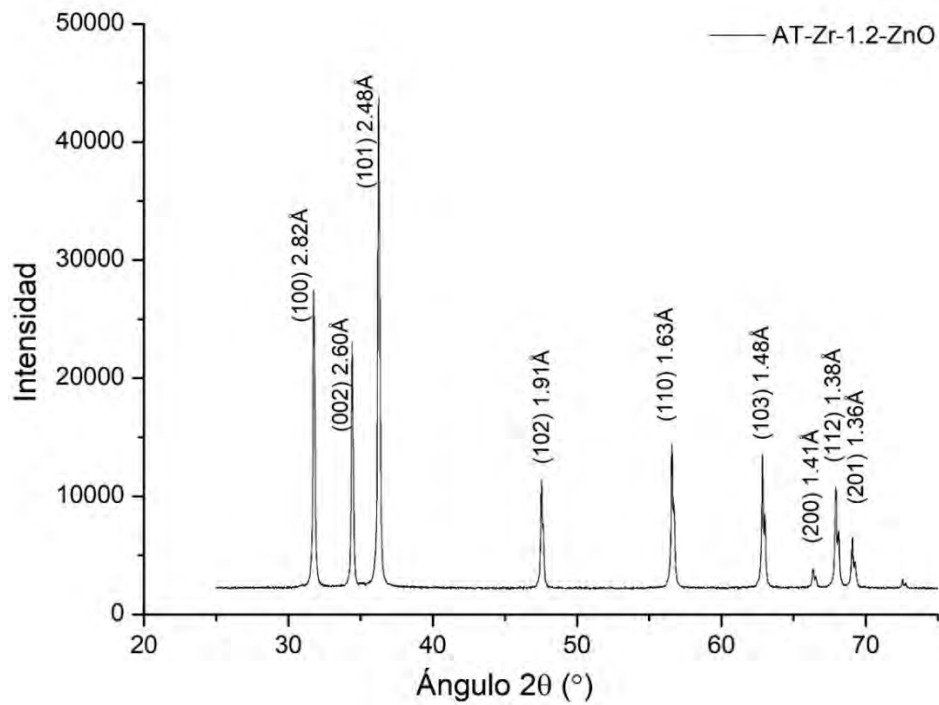


Figura 42. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-1.2-ZnO, calcinada a 400°C.

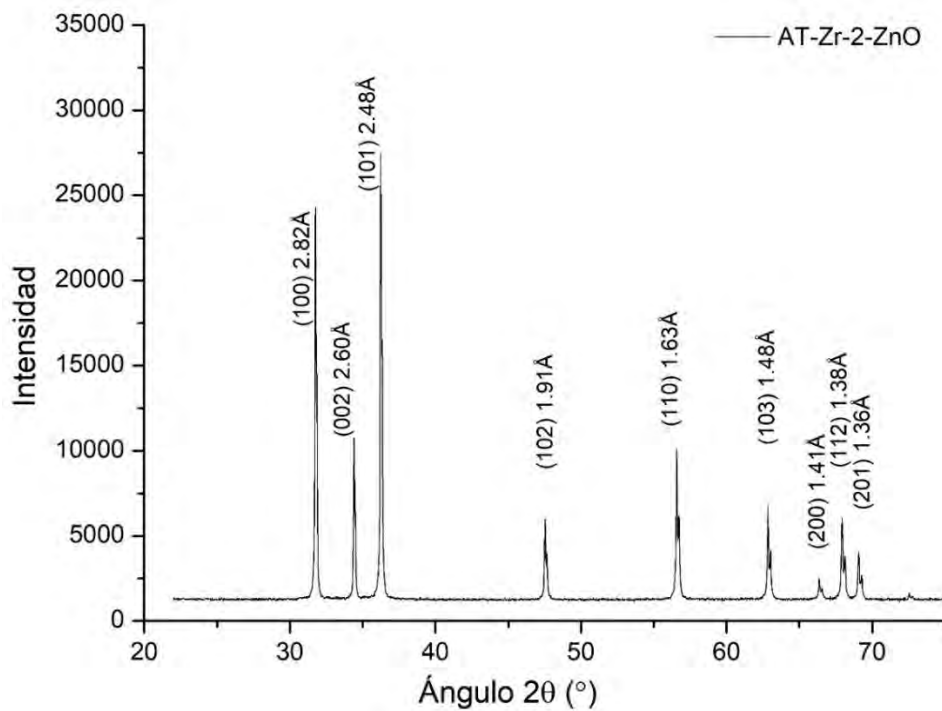


Figura 43. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-2.0-ZnO, calcinada a 400°C.

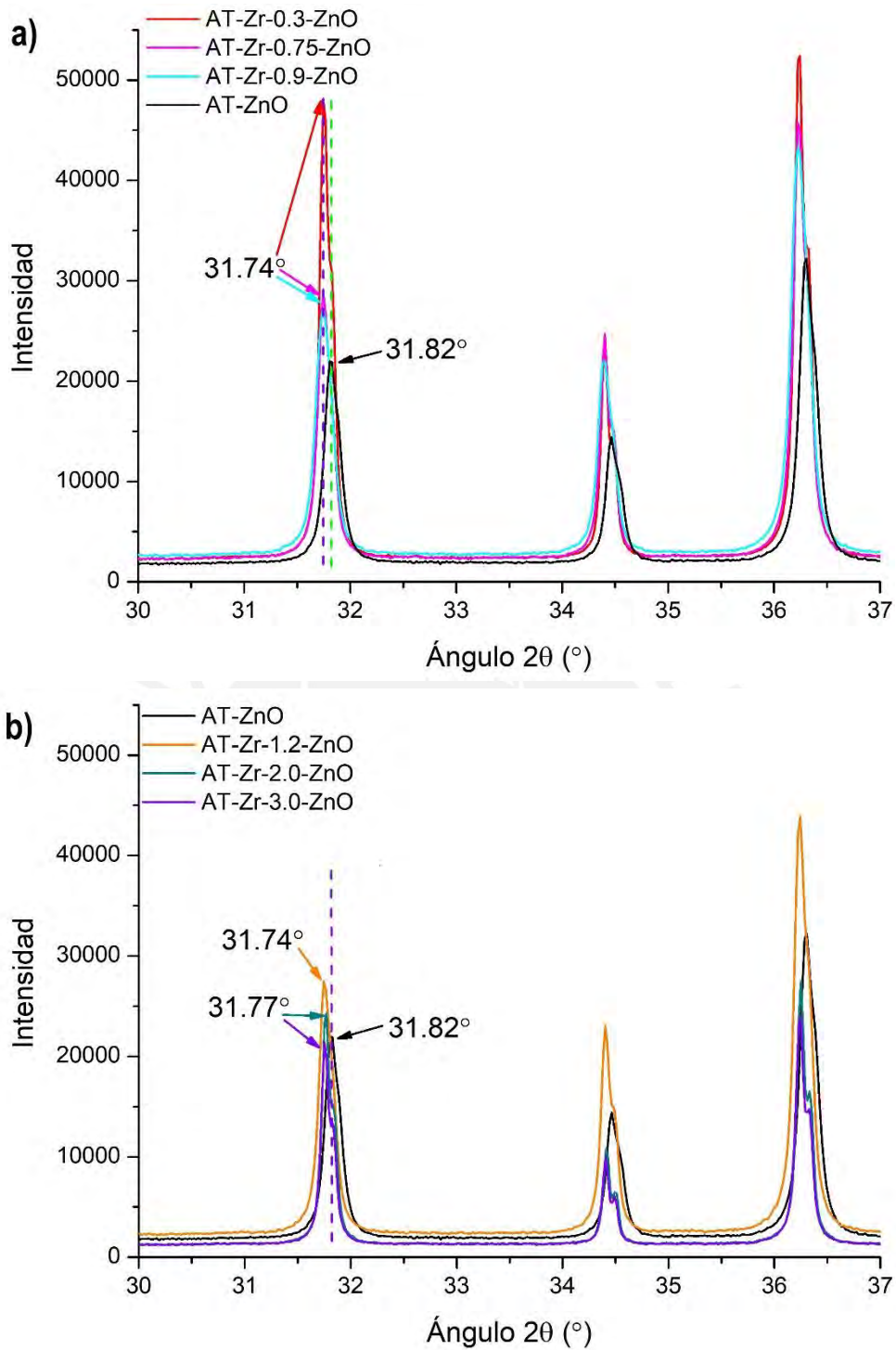


Figura 44. Comparación de los tres primeros picos en los patrones de difracción de a) AT-ZnO, AT-Zr-0.3-ZnO, AT-Zr-0.75-ZnO, AT-Zr-0.9-ZnO y b) AT-ZnO, AT-Zr-1.2-ZnO, AT-Zr-2.0-ZnO y AT-Zr-3.0-ZnO, calcinadas a 400°C.

En la Figura 44 se compararon los tres primeros picos de los patrones de difracción de las muestras de la serie AT-Zr-ZnO, y se observó un ligero desplazamiento a la izquierda en referencia a la muestra AT-ZnO. Se verificó que los ángulos de reflexión 2θ mostrados para los porcentajes en peso de Zr entre 0.3 % y 0.9 % fueron menores (Figura 44a), mientras

que el desplazamiento a la izquierda con respecto a la muestra AT-ZnO fue menor para contenidos mayores de Zr (Figura 44b).

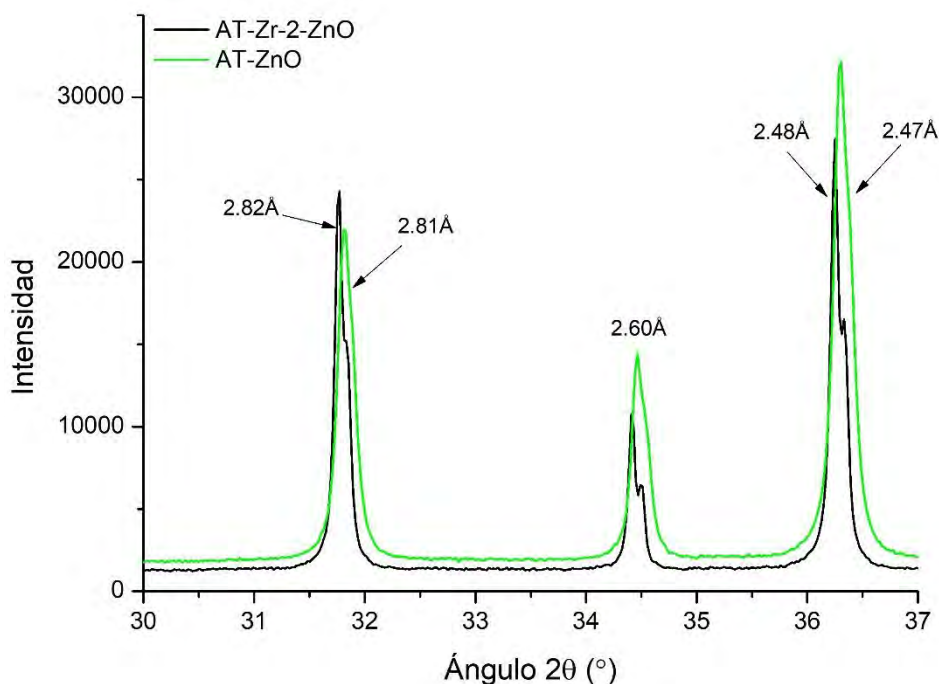


Figura 45. Patrón de difracción de rayos X comparativo de las muestras calcinadas a 400°C de AT-Zr-2.0-ZnO y AT-ZnO.

En la Figura 45, se identificó un ligero incremento en la distancia interplanar del plano (100) a 2.82 Å, el cual se asoció a la primera señal del patrón de difracción del ZnO. Este cambio en la distancia interplanar indicó una mayor distorsión de la red hexagonal del ZnO respecto al resto de ZnO dopados con Zr, incluyendo el AT-Zr-3.0-ZnO, cuya distancia interplanar para el plano (100) fue de 2.81 Å.

Para una mejor comprensión de la distorsión de la red hexagonal del ZnO por efecto del dopaje con Zr, se realizaron los cálculos de los parámetros de red para las muestras preparadas en autoclave (Tabla 20), así como los valores de la longitud del enlace Zn-O.

Tabla 20. Resumen de los parámetros de red cristalina para las muestras AT-Zr-X-ZnO.

| Muestra | a (Å) | c(Å) | V(Å ³) | c/a | Zn-O L(Å) |
|----------------|-------|-------|--------------------|--------|-----------|
| AT-ZnO | 3.248 | 5.204 | 47.56 | 1.6022 | 1.9769 |
| AT-Zr-0.3-ZnO | 3.249 | 5.206 | 47.59 | 1.6022 | 1.9773 |
| AT-Zr-0.75-ZnO | 3.249 | 5.206 | 47.59 | 1.6021 | 1.9774 |
| AT-Zr-0.9-ZnO | 3.249 | 5.206 | 47.59 | 1.6022 | 1.9773 |
| AT-Zr-1.2-ZnO | 3.249 | 5.206 | 47.59 | 1.6021 | 1.9774 |
| AT-Zr-2.0-ZnO | 3.244 | 5.195 | 47.36 | 1.6012 | 1.9741 |
| AT-Zr-3.0-ZnO | 3.249 | 5.203 | 47.55 | 1.6017 | 1.9768 |

En la Tabla 20 se muestran los cambios en la longitud de enlace Zn-O, que se asocian a la sustitución parcial del Zn por Zr en la red hexagonal⁸². El ligero aumento de los parámetros a y c se relaciona al incremento en la sustitución de iones Zn⁺² (0.74 Å) por Zr⁺⁴

(0.84 Å)⁴⁸. Se observó una ligera distorsión de la red para los porcentajes en peso de Zr en el rango de 0.3 a 2 %w/w. Además, la reducción de los parámetros de red de la muestra AT-Zr-2.0-ZnO indicó que la introducción de una mayor cantidad de Zr a la mezcla de síntesis no logró introducir más Zr⁺⁴ por sustitución del Zn⁺², esto podría deberse a que se alcanzó una máxima solubilidad del Zr en el ZnO para las condiciones de síntesis aplicadas para AT-Zr-2.0-ZnO. Sin embargo, existen reportes de que la solubilidad del Zr en ZnO alcanza hasta valores de un 4% atómico antes de que se observe la formación de ZrO₂⁸³. Por otro lado, se debe considerar que los parámetros de red también pueden ser afectados por otros factores como la concentración de defectos, vacancias de oxígeno, entre otros.

Los cálculos del tamaño del cristalito para las muestras de ZnO dopado con Zr (Tabla 21) se realizaron respecto al pico asociado a plano de reflexión más intenso (101)⁸⁴, el cual es la principal señal de la estructura wurtzita del ZnO. Se observó un incremento inicial del tamaño del cristalito para el dopaje del ZnO con Zr más bajo (0.3 % w/w) y luego una reducción del tamaño del cristalito que fue consistente con lo reportado en la literatura^{54,85}. Rajkumar et. al.⁸⁶ reportó una reducción de 34 nm a 24 nm por efecto del dopaje de ZnO con Zr al 1% atómico, el cual es equivalente el 0.88 % w/w. Mientras que los dopajes mayores al 0.9 % w/w mostraron una tendencia a volver a incrementar el tamaño del cristalito, lo cual se podría explicar con el proceso de maduración de Ostwald, en la cual se favorece la fusión de granos, esto fue congruente con la reducción del efecto plasmón para estas muestras, mostrado en la Figura 26. El resumen de la tendencia de la variación del tamaño del cristalito para las muestras de ZnO dopadas con Zr en autoclave se muestra en el Anexo 3.

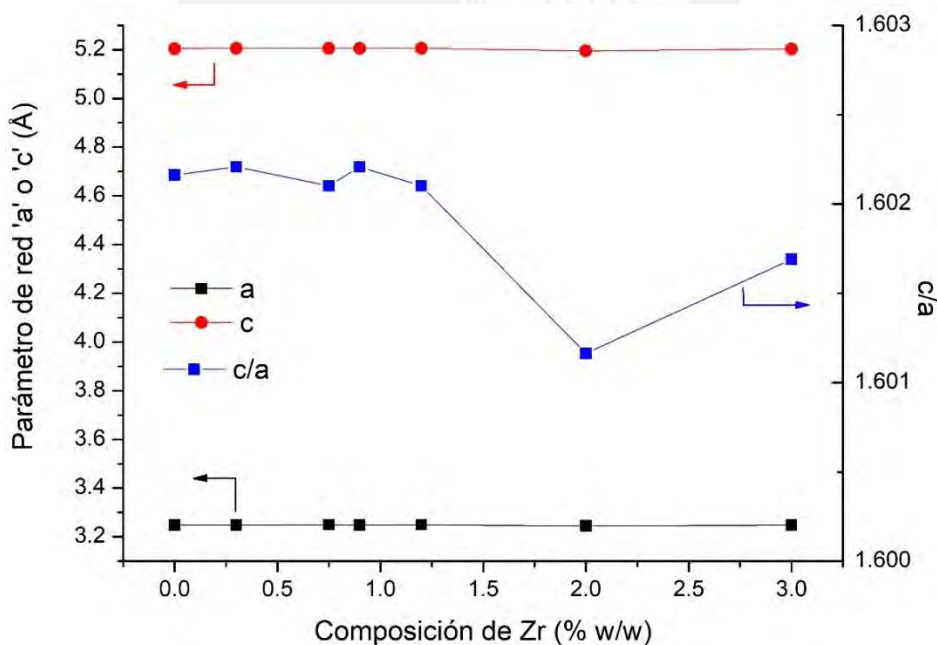


Figura 46. Comparación de los parámetros de red de las muestras AT-Zr-X-ZnO calcinadas a 400°C.

Tabla 21. Resumen de los datos para la obtención del tamaño del cristalito en las muestras de AT-Zr-X-ZnO calcinadas a 400°C.

| Muestra | Ancho medio del pico (101) | Ángulo θ (°) | d (nm) |
|-----------------|----------------------------|---------------------|--------|
| AT - ZnO | 0.1808 | 18.16 | 45.71 |
| AT-Zr-0.3- ZnO | 0.1522 | 18.12 | 54.29 |
| AT-Zr-0.75- ZnO | 0.1630 | 18.11 | 50.69 |
| AT-Zr-0.9- ZnO | 0.1834 | 18.11 | 45.05 |
| AT-Zr-1.2- ZnO | 0.1659 | 18.12 | 49.80 |
| AT-Zr-2.0- ZnO | 0.1462 | 18.12 | 56.51 |
| AT-Zr-3.0- ZnO | 0.1487 | 18.12 | 55.57 |

Los patrones de difracción de rayos X del ZnO dopado con Ag a pH 7 (Figura 47 y Anexo 4a y 4b) mostraron picos de baja intensidad correspondientes a la red cúbica centrada en las caras de Ag^0 (JCPDS N° 04-0783)⁷⁷, cuyas señales más intensas aparecieron en los ángulos de reflexión 2θ de 38.98°, 44.17° y 64.32° correspondientes a los planos de reflexión (111), (200) y (220). Además, no se observaron impurezas ni señales asociadas a otras fases como, por ejemplo, AgO o Ag_2O . Por el contrario, los patrones de difracción de los óxidos de zinc dopados con Ag a pH 9 (Anexo 4c y 4d) mostraron picos asociados a la estructura wurtzita del ZnO exclusivamente, no se observaron picos correspondientes a otras fases.

También se realizaron cálculos de los parámetros de la red hexagonal del ZnO dopado con Ag, así como el de la longitud del enlace Zn-O (Tabla 22). Se observó que solo los dopajes al 2% w/w lograron una distorsión significativa de la estructura hexagonal del ZnO. Esto debido a que una mayor cantidad de Ag introducida pudo generar un incremento de los parámetros de celda y, con ello, la longitud de enlace Zn-O también se incrementó.

El mayor radio iónico del Ag^+ (1.15 Å) respecto al del Zr^{+4} (0.84 Å), ambos mayores que el radio iónico del Zn^{+2} (0.74 Å), es coherente con una mayor distorsión de la red hexagonal del ZnO dopado con Ag mostrada en la Tabla 22. Esto se evidenció con el incremento de los valores para los parámetros a y c principalmente, y también con el aumento de la longitud de enlace Zn-O.

Tabla 22. Resumen de los parámetros de red cristalina para las muestras AT-Ag-ZnO.

| Muestra | a (Å) | c(Å) | V(Å ³) | c/a | Zn-O L(Å) |
|-------------------|-------|-------|--------------------|--------|-----------|
| AT-ZnO | 3.248 | 5.204 | 47.56 | 1.6022 | 1.9769 |
| AT-Ag-1.5-ZnO-pH7 | 3.248 | 5.203 | 47.53 | 1.6021 | 1.9765 |
| AT-Ag-2.0-ZnO-pH7 | 3.251 | 5.206 | 47.64 | 1.6022 | 1.9781 |
| AT-Ag-1.5-ZnO-pH9 | 3.248 | 5.206 | 47.55 | 1.6021 | 1.9768 |
| AT-Ag-2.0-ZnO-pH9 | 3.249 | 5.206 | 47.58 | 1.6022 | 1.9772 |

La diferencia entre los materiales preparados a distintas condiciones de pH se puede deber a la forma en que se logró introducir los iones Ag^+ en el ZnO. Los patrones de difracción

para el dopaje al 2% w/w de Ag en ZnO mostró que la síntesis a pH 7 promovió la formación de partículas de Ag, con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), esto se puede apreciar en el patrón de difracción de rayos X mostrado en la Figura 47. Estas señales de Ag⁰ también se observaron en menor intensidad para las muestras dopadas al 1.0% y 1.5% w/w a pH 7, sus patrones de difracción se muestran en el Anexo 4a y 4b. Mientras que las señales de difracción de Ag con estructura fcc no se observaron en las muestras preparadas a pH 9 (Anexo 4c y 4d), esto sugirió que en este material la introducción de la Ag ocurrió por sustitución principalmente; sin embargo, es posible que la técnica de DRX no sea suficientemente sensible para detectar cantidades pequeñas de Ag en la superficie. Además, el dopaje con menor porcentaje en peso de Ag (Tabla 22) no logró distorsionar la estructura hexagonal, probablemente debido a la baja cantidad de Ag que se logró introducir en la estructura del ZnO (Figura 48).

Adicionalmente, se calcularon los tamaños del cristalito (Tabla 23) para las muestras de ZnO dopadas con Ag, en donde se observó un incremento en los tamaños del cristalito debido al dopaje con Ag. Esto pudo haber sido causado por el efecto de maduración de Ostwald⁸⁷, en la cual las nanopartículas más pequeñas se disuelven y se fusionan a las más grandes. De esta manera se pudieron haber formado estructuras micrométricas a diferencia de las estructuras pequeñas aglomeradas que se observaron en la muestra de AT-ZnO sin dopar. Se ha reportado en la literatura⁸⁸ que la introducción de Ag a la red de ZnO produce un incremento en el tamaño del cristalito para muestras de ZnO con bajo porcentaje en peso de Ag, alrededor del 1% w/w, mientras que el efecto opuesto se reportó al incrementar aún más el contenido de Ag en la síntesis. Esta tendencia se observó en el presente estudio para las muestras de ZnO dopado con Ag, preparadas a pH 7. Por el contrario, las preparadas a pH 9 mostraron solo un pequeño incremento en el tamaño del cristalito sin llegar a generar una reducción de este parámetro incluso para la muestra AT-Ag-2.0-ZnO-pH9, lo cual es congruente con el hecho de que estas muestras no lograron introducir cantidades significativas de Ag en su estructura.

Se observó un incremento significativo en la cristalinidad de las muestras dopadas con Ag respecto al óxido de zinc sin dopar ya que la intensidad de los picos de los primeros fue mayor, esto también pudo originarse del efecto de maduración de Ostwald⁸⁹. En el caso de la síntesis a pH 7, se observó un incremento en el tamaño del cristalito para el dopaje al 1% w/w, este incremento fue menor para los dopajes al 1.5% y 2.0 % w/w de Ag. Es posible que al alcanzarse la máxima solubilidad de Ag⁺ en la red, el exceso de Ag se ubique en los intersticios y en los bordes de grano, lo cual podría inhibir parcialmente el crecimiento de las partículas de ZnO.

Tabla 23. Resumen de datos para la obtención del tamaño del cristalito en muestras de AT-Ag-X-ZnO preparadas a pH 7 o pH 9, y calcinadas a 400°C.

| Muestra | Ancho medio del pico (101) | Ángulo θ (°) | d (nm) |
|-------------------|----------------------------|---------------------|--------|
| AT - ZnO | 0.1808 | 18.16 | 45.71 |
| AT-Ag-1.5-ZnO-pH9 | 0.1814 | 18.15 | 45.56 |
| AT-Ag-2.0-ZnO-pH9 | 0.1704 | 18.11 | 48.23 |
| AT-Ag-1.0-ZnO-pH7 | 0.1445 | 18.13 | 57.19 |
| AT-Ag-1.5-ZnO-pH7 | 0.1479 | 18.14 | 55.87 |
| AT-Ag-2.0-ZnO-pH7 | 0.1494 | 18.06 | 55.29 |

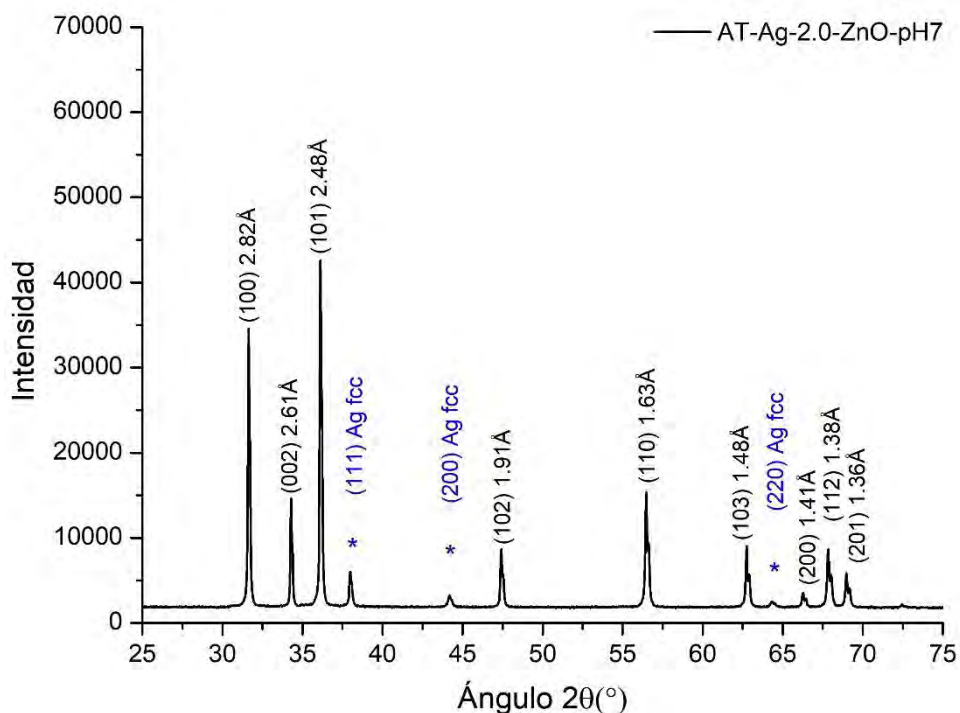


Figura 47. Patrón de difracción de rayos X de la muestra AT-Ag-2.0-ZnO, calcinada a 400°C.

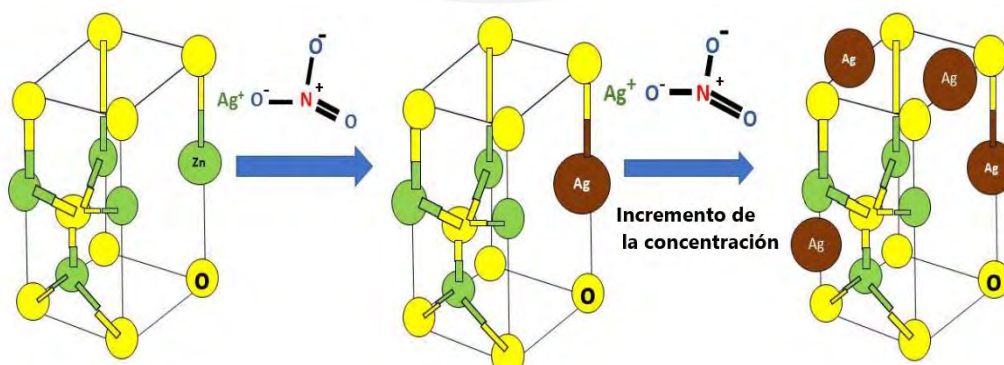


Figura 48. Esquema del efecto de distorsión al introducir Ag^+ en la red hexagonal de ZnO^{90} .

En el caso de los óxidos de estaño dopados con Pt, se pudo identificar el patrón de difracción de la estructura tetragonal del rutilo, característica del SnO_2 (Figura 49). Los

picos obtenidos para todos los casos coincidieron con el patrón de referencia reportado en la ficha JCPDS N° 41-1445⁹¹, los planos encontrados fueron: (110), (101), (200), (210), (211), (220), (002), (310), (112) y (301). Se observaron alteraciones en la red debido a desplazamientos de los picos de los materiales dopados respecto del SnO₂ precursor (Figura 49). Se pudo observar una ligera reducción en el espaciamiento de los planos del SnO₂ dopado con 0.1% w/w de Pt (Figura 50), esta reducción en el espaciamiento fue menor para el caso del 0.2 %w/w de Pt (Figura 51). Esto se podría explicar por un efecto de agregación del Pt en el caso de mayor dopaje, mientras que para el menor dopaje el Pt se podría haber introducido en la red. Sin embargo, no fue posible identificar la presencia de estos agregados de Pt en la muestra de 0.2% w/w posiblemente debido a que la sensibilidad de la técnica de difracción de rayos X podría no ser suficiente para la detección de cantidades tan bajas de Pt.

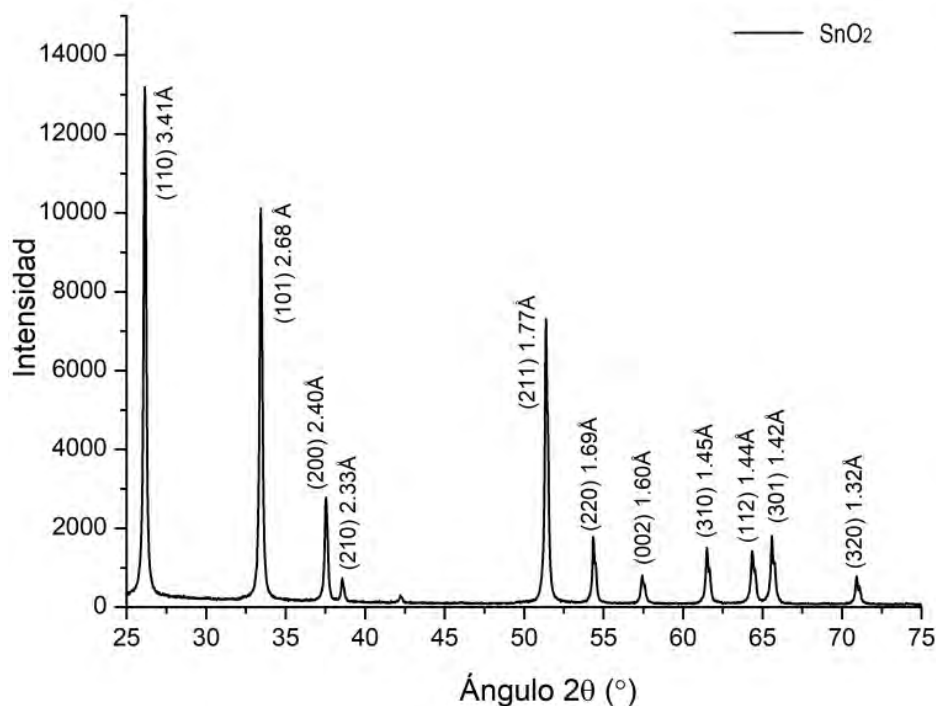


Figura 49. Patrón de difracción de rayos X de la muestra comercial de SnO₂, calcinada a 400°C.

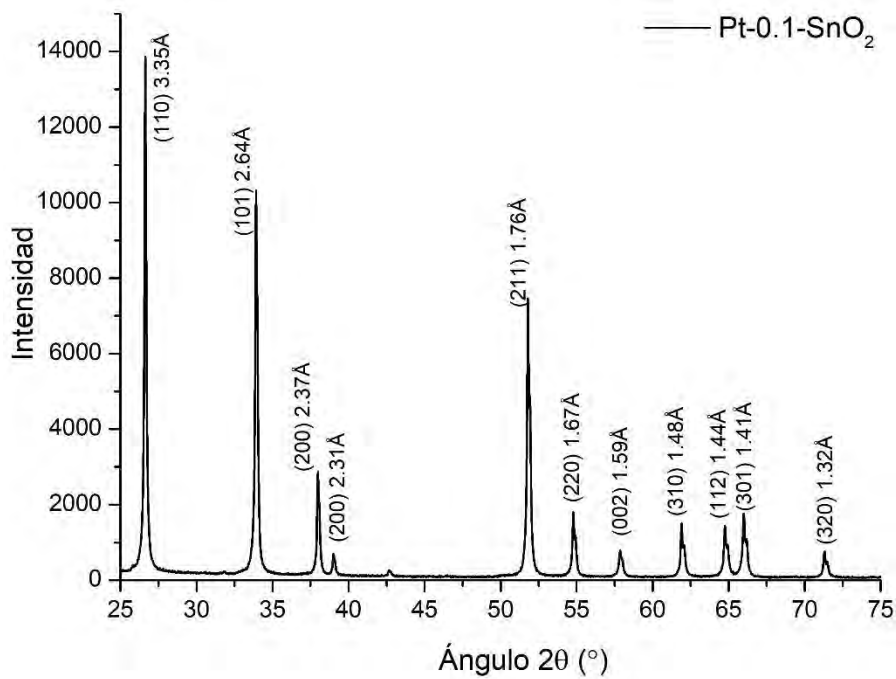


Figura 50. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Pt-0.1-SnO₂, calcinada a 400°C.

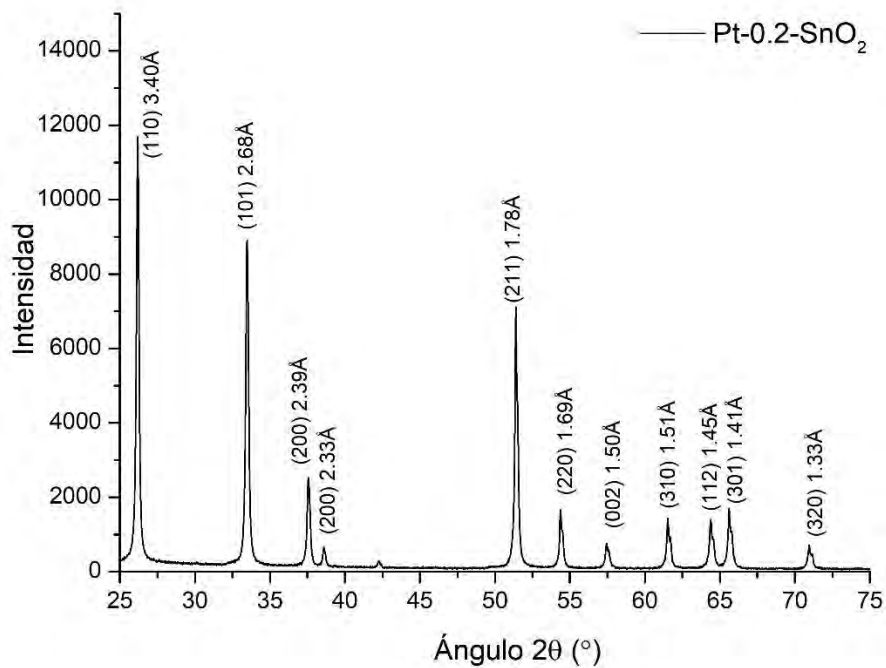


Figura 51. Patrón de difracción de rayos X de la muestra Pt-0.2-SnO₂, calcinada a 400°C.

Los radios iónicos para el Pt⁺² y el Pt⁺⁴ fueron 0.86Å y 0.77Å, respectivamente^{64,92}. Debido a que el radio iónico de Pt⁺⁴ es menor al del Sn⁺⁴ (0.83 Å), la sustitución del ion Sn⁺⁴ por el Pt⁺⁴ en la red tetragonal produce una contracción en la red, lo cual se reflejó con un desplazamiento de los picos de difracción a mayores ángulos⁹² (Figura 52).

El cálculo de los parámetros de celda usando las ecuaciones cristalográficas de la red tetragonal (Ecuaciones 11-13) permitió confirmar el efecto de distorsión en la red para los dopajes con Pt. Se observó una contracción del tamaño de la celda tetragonal debido al dopaje del SnO₂ con Pt en el caso de las muestras Pt-0.05-SnO₂ y Pt-0.1-SnO₂. Entonces se puede afirmar que la síntesis con bajos contenidos de Pt conllevó a un dopaje por sustitución de los iones de Sn⁺² con iones Pt⁺⁴ (Figura 53 a). Estas muestras también presentaron un incremento en la tensión de la red. Mientras que la muestra Pt-0.2-SnO₂ no presentó una contracción de la red, pero si un incremento en la tensión de la red, lo cual sugiere que la introducción del Pt para esta muestra ocurrió formando aglomerados pequeños, los cuales no pudieron detectarse en el patrón de difracción. Además, el proceso de calcinación pudo haber promovido la formación de agregados más grandes⁹³.

El proceso de reducción del ácido cloroplático debido a la reacción con el sulfato de estaño (Ecuación 30) pudo haber ocurrido de manera parcial a Pt⁺² por ejemplo. Tanto los iones remanentes Pt⁺⁴ como los reducidos Pt⁺² pudieron haberse quedado atrapados en la red de SnO₂ formada durante la reacción de reducción del platino. Según lo reportado por Cabot et. al.⁹⁴ la relación del contenido de iones de Pt⁺⁴/ Pt⁺² se incrementa debido al proceso de calcinación a 400°C. Por ello, se tendría una predominancia de iones Pt⁺⁴ ocupando el espacio del Sn⁺⁴ en la red tetragonal luego de la calcinación, lo cual produciría una mayor reducción del tamaño de la celda tetragonal del SnO₂.

Por otro lado, la síntesis de Pt-0.2-SnO₂ no presentó un dopaje por sustitución de Sn⁺⁴, debido que el desplazamiento de los picos de difracción respecto a los ángulos de difracción del SnO₂ fue mínimo. Los principales indicios de la formación de agregados de Pt son el incremento en la tensión (ϵ) de la red tetragonal (Tabla 24) y la reducción del tamaño del cristalito (Tabla 25). Según lo reportado por Martyla et. al.⁹⁵, las bajas cantidades de Pt como dopante del SnO₂ no fueron observadas por la técnica DRX incluso luego de incrementar la temperatura de calcinación hasta 500°C, estos investigadores indicaron que podría deberse a una buena dispersión de las partículas de Pt formadas.

Tabla 24. Resumen de los parámetros de la red cristalina para las muestras de Pt-SnO₂.

| Muestra | a (Å) | c(Å) | V(Å ³) | c/a | ϵ (x10 ⁻⁴) |
|--------------------------|-------|-------|--------------------|-------|---------------------------------|
| SnO ₂ | 4.774 | 3.217 | 73.33 | 0.674 | 17.27 |
| Pt-0.05-SnO ₂ | 4.765 | 3.211 | 72.92 | 0.674 | 17.44 |
| Pt-0.1-SnO ₂ | 4.764 | 3.211 | 72.89 | 0.674 | 17.38 |
| Pt-0.2-SnO ₂ | 4.774 | 3.217 | 73.30 | 0.674 | 17.66 |

Tabla 25. Resumen de datos para la obtención del tamaño del cristalito en muestras de Pt-SnO₂, calcinadas a 400 °C.

| Muestra | Ancho medio del pico (110) | Ángulo θ (°) | d (nm) |
|--------------------------|----------------------------|---------------------|--------|
| SnO ₂ | 0.1859 | 13.08 | 43.37 |
| Pt-0.05-SnO ₂ | 0.1904 | 13.25 | 42.37 |
| Pt-0.1-SnO ₂ | 0.1904 | 13.29 | 42.37 |
| Pt-0.2-SnO ₂ | 0.1904 | 13.09 | 42.34 |

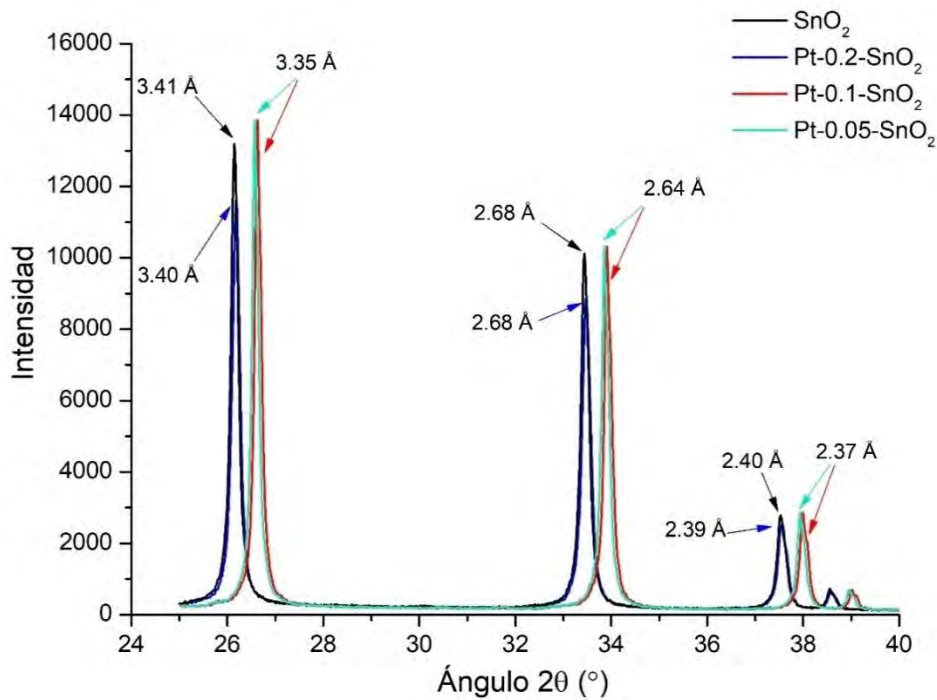


Figura 52. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de las muestras SnO₂, Pt-0.05-SnO₂, Pt-0.1-SnO₂ y Pt-0.2-SnO₂, calcinadas a 400°C.

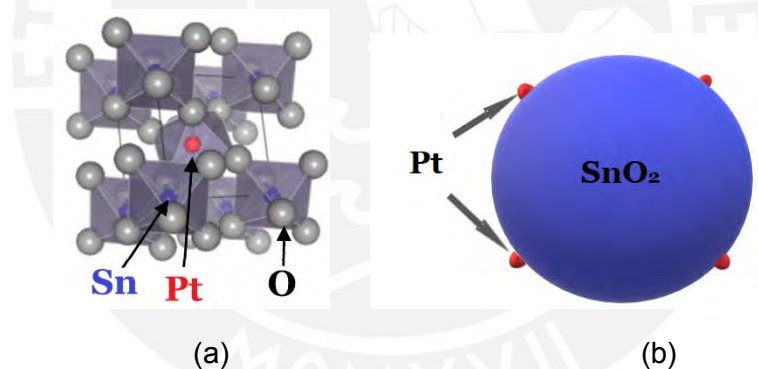


Figura 53. Esquema comparativo de la estructura de la red cristalina de SnO₂ dopada con Pt: (a) sustitución⁹² del Sn⁺⁴ por el Pt⁺⁴ y (b) formación de agregados de Pt en la superficie.

En el caso de las muestras de SnO₂ que se doparon con ZrO₂ mediante una mezcla mecánica y luego se doparon con Pt al 0.5% w/w, también se observó un desplazamiento en el pico de difracción que se atribuyó principalmente a la alteración de la red debido al dopaje del Pt por sustitución del Sn. Esto se dedujo en base a la observación de que el incremento en el contenido de Zr no originó desplazamientos significativos adicionales (Figura 54), pero si se observó una reducción en la intensidad de los picos debido al incremento de Zr.

Por otro lado, no se observaron picos asociados al ZrO₂ monoclinico, lo cual sugirió que la mezcla con el SnO₂ formó una solución homogénea y fue probable que el Zr también ingresara a la red del SnO₂ mediante una sustitución. Adicionalmente, para las muestras ZrO₂-0.7-Pt-0.05-SnO₂ se observó por los resultados de DRX que se produjo una pérdida

de la cristalinidad del material debido a la reducción de la intensidad del pico a 26.6° , en la Figura 54.

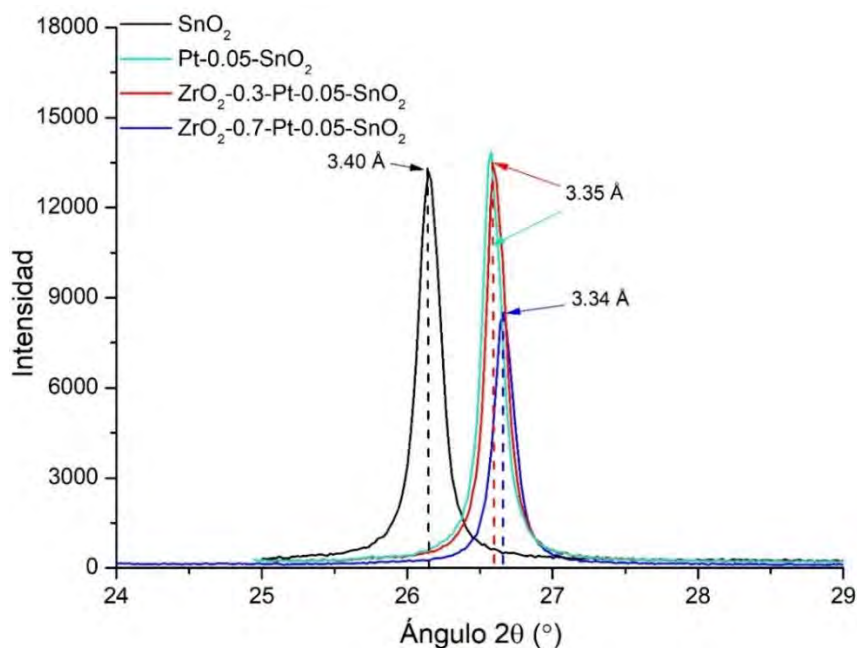


Figura 54. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de las muestras SnO₂, Pt-0.05-SnO₂, ZrO₂-0.3-Pt-0.05-SnO₂ y ZrO₂-0.7-Pt-0.05-SnO₂.

5.2.3 Análisis de los grupos funcionales

Este estudio se realizó mediante el análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica permitió identificar la vibración de los enlaces presentes en los materiales sintetizados.

Para los materiales de ZnO dopados con Ag en autoclave, se observó que en la zona de infrarrojo entre 4000 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} se registraron las mismas señales de vibración (Figura 55), estas se asociaron a los grupos funcionales que se introdujeron debido al método de síntesis. Se pudieron identificar las señales de la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace O-H del agua a 3460 cm^{-1} debido a su forma ancha⁹⁶. Esto concuerda con la tendencia de los óxidos metálicos por absorber humedad en su superficie. Además, la presencia de agua quimisorbida⁹⁶ en la superficie del ZnO se pudo verificar con la señal de vibración de flexión del H-O-H, que aparece a 1632 cm^{-1} . Se observó también la presencia de una señal débil a 880 cm^{-1} y 1110 cm^{-1} asociada a los modos de vibración de flexión y estiramiento de los grupos nitro adsorbido en la superficie del ZnO⁹⁷, los cuales previenen del precursor de zinc usado, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Además, la señal a 1381 cm^{-1} se asocia a la vibración de estiramiento del enlace Zn-N⁹⁸.

Por otro lado, la banda que apareció entre 400 y 750 cm^{-1} está correlacionada con el enlace de óxido metálico O-M (Figura 56). En muestras dopadas con Ag, se observó un ligero cambio en la posición de pico que se asocia a la alteración en las longitudes de enlace debido a la presencia de Ag, la cual distorsiona la red. En la literatura, las bandas observadas por debajo de 700 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces metal-oxígeno

(Ag-O y Zn-O)⁸². Sin embargo, se debe resaltar que la diferencia más significativa en los espectros mostrados para los AT-Ag-ZnO se da en la aparición de la señal a 464 cm^{-1} , la cual se puede asociar a la presencia de agregados de Ag, que se identificaron por DRX en las muestras preparadas a pH 7, pero no se observaron en las preparadas a pH 9. El estudio de Habeeb et. al. asoció la vibración del enlace Ag-O a la señal que aparece a 464 cm^{-1} , mientras que la señal para el Zn-O apareció a 470 cm^{-1} . Por ello, se puede afirmar que la presencia de agregado de plata coincidió con lo encontrado en los análisis por DRX. De acuerdo a la teoría de modos de vibración, el hecho de que el átomo de Ag sea más pesado que el del Zn coincidió con la aparición del modo de vibración del enlace Ag-O a un menor valor de número de onda^{82,83}.

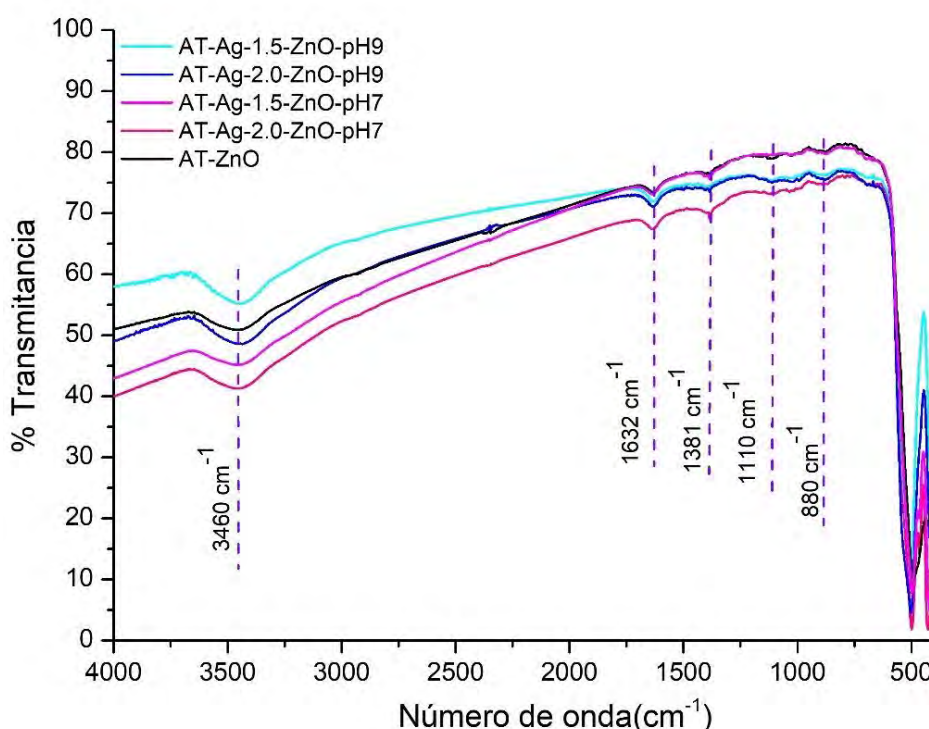


Figura 55. Comparación de los espectros FTIR para AT-Ag-1.5-ZnO-pH7, AT-2.0-ZnO-pH7, AT-Ag-1.5-ZnO-pH9 y AT-2.0-ZnO-pH9.

Para los materiales de ZnO dopados con Zr en autoclave, se observaron señales similares a las observadas con los materiales de ZnO dopados con Ag. Se pudieron identificar las señales de la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace O-H del agua a 3446 cm^{-1} debido a su forma ancha⁹⁶ (Figura 57). También se pudo identificar la presencia de agua quimisorbida⁹⁶ en la superficie del ZnO debido a la señal de vibración de flexión del H-O-H, a 1632 cm^{-1} . En la Figura 58 se observó un desplazamiento a la izquierda de la señal de O-ZnO, que apareció a 490 cm^{-1} , con el incremento del contenido de Zr en el ZnO, lo cual estuvo de acuerdo con lo reportado por Murtaza et. al.⁸³

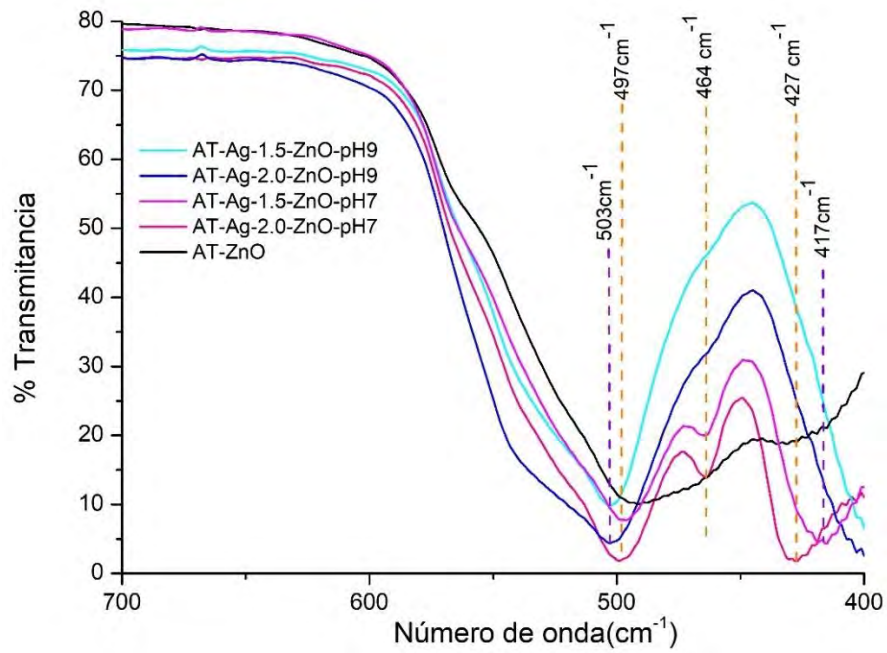


Figura 56. Comparación de los espectros FTIR ampliados para AT-Ag-1.5-ZnO-pH7, AT-2.0-ZnO-pH7, AT-Ag-1.5-ZnO-pH9 y AT-2.0-ZnO-pH9.

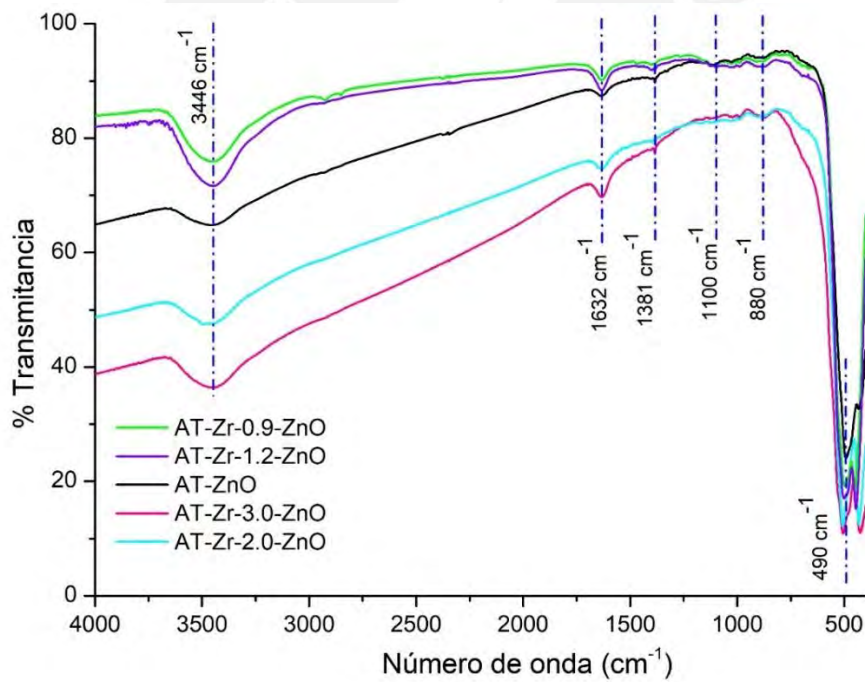


Figura 57. Comparación de los espectros FTIR para AT-ZnO, AT-Zr-0.9-ZnO, AT-Zr-1.2-ZnO, AT-Zr-2.0-ZnO y AT-Zr-3.0-ZnO.

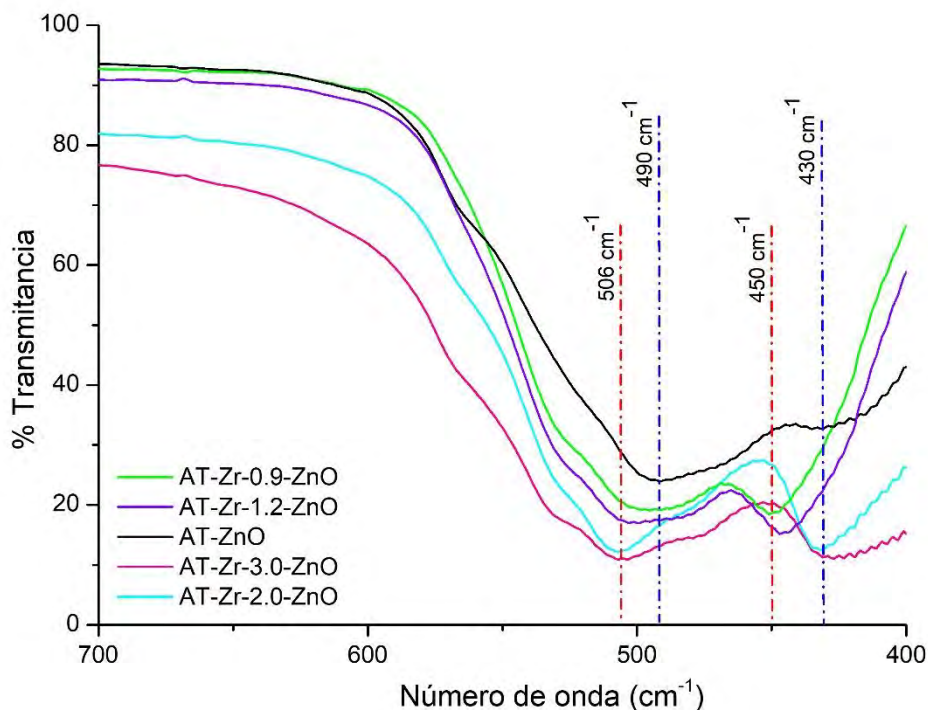


Figura 58. Comparación de los espectros FTIR ampliados para AT-ZnO, AT-Zr-0.9-ZnO, AT-Zr-1.2-ZnO, AT-Zr-2.0-ZnO y AT-Zr-3.0-ZnO.

En el caso de los óxidos de estaño dopados con Pt y Zr (Figuras 59-62), se observaron algunas señales de vibración similares a las observadas en el ZnO. Se identificó la señal de la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace O-H del agua a 3440 cm^{-1} debido a su forma ancha⁹⁶. Además, la presencia de agua quimisorbida⁹⁶ en la superficie se pudo confirmar con la señal de vibración de flexión del H-O-H, que apareció a 1636 cm^{-1} . La banda ancha de vibración entre 500 y 700 cm^{-1} se asoció al estiramiento del enlace Sn-OH, mientras que la banda compleja alrededor de 1300 cm^{-1} se asoció en la literatura con señales de vibración de enlaces C-H residuales del ácido cloroplátinico usado⁹⁵. Estas señales se redujeron significativamente con la calcinación adicional a 450°C que se aplicó a la muestra dopada con Pt y ZrO_2 (Figuras 61-62) para la preparación del sensor. Además, la señal de baja intensidad a 1060 cm^{-1} se debió a la vibración de flexión de dos posibles enlaces Sn-OH o Sn-O⁹⁹.

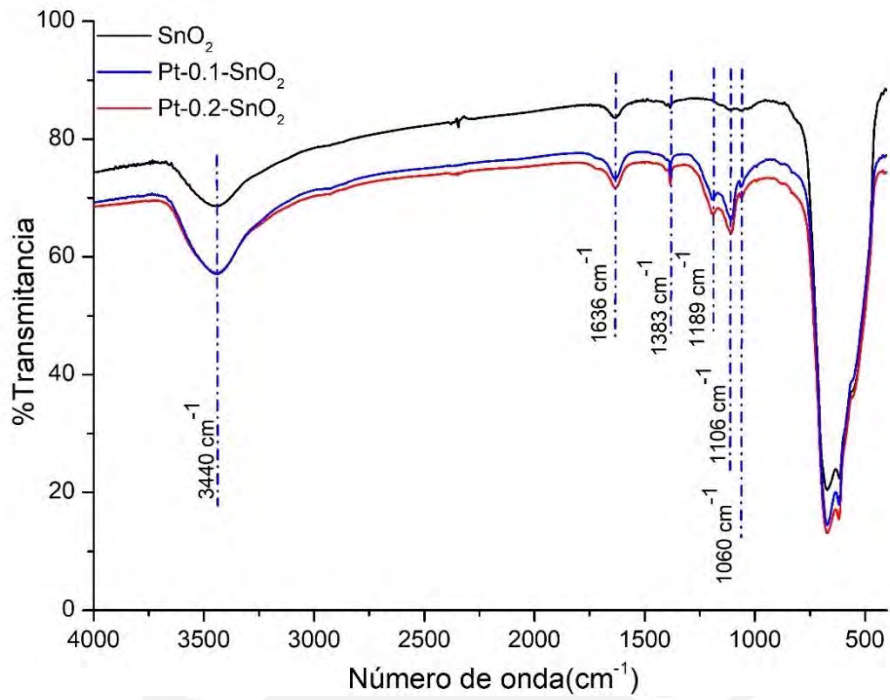


Figura 59. Comparación de los espectros FTIR para Pt-0.1-SnO₂ y Pt-0.2-SnO₂.

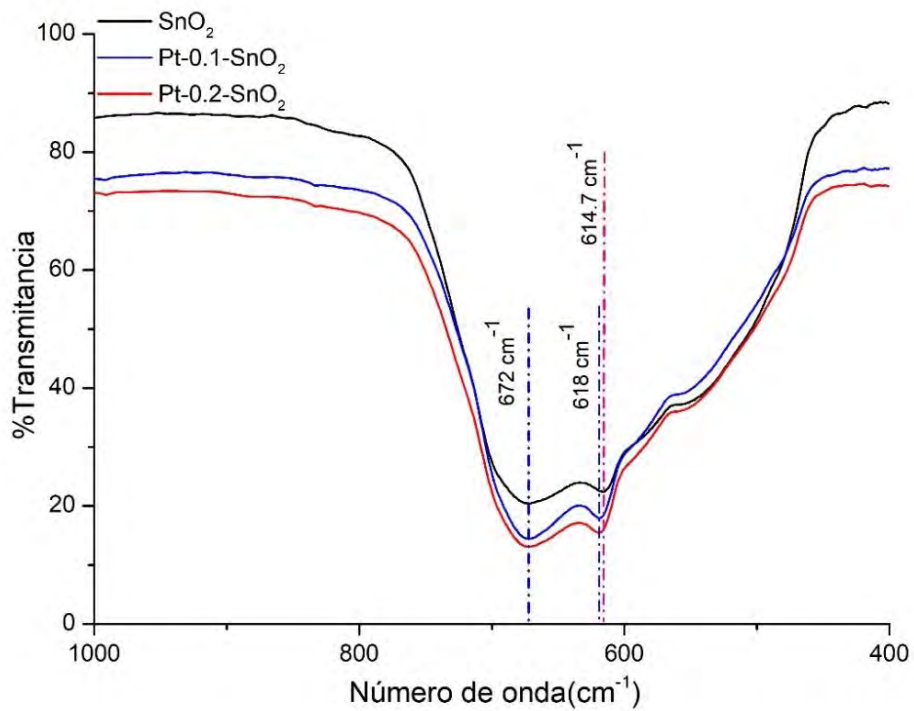


Figura 60. Ampliación de los espectros FTIR para Pt-0.1-SnO₂ y Pt-0.2-SnO₂.

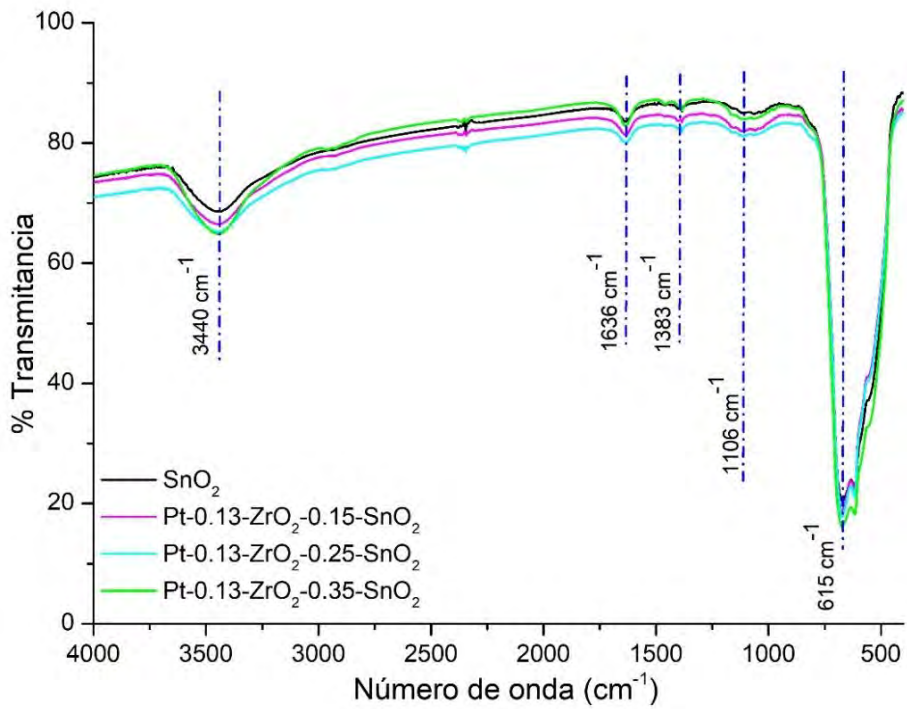


Figura 61. Comparación de los espectros FTIR para la muestra de Pt-0.13-SnO₂ dopada con ZrO₂ al 0.15 y 0.35 % w/w, calcinadas a 450°C para conformar el sensor.

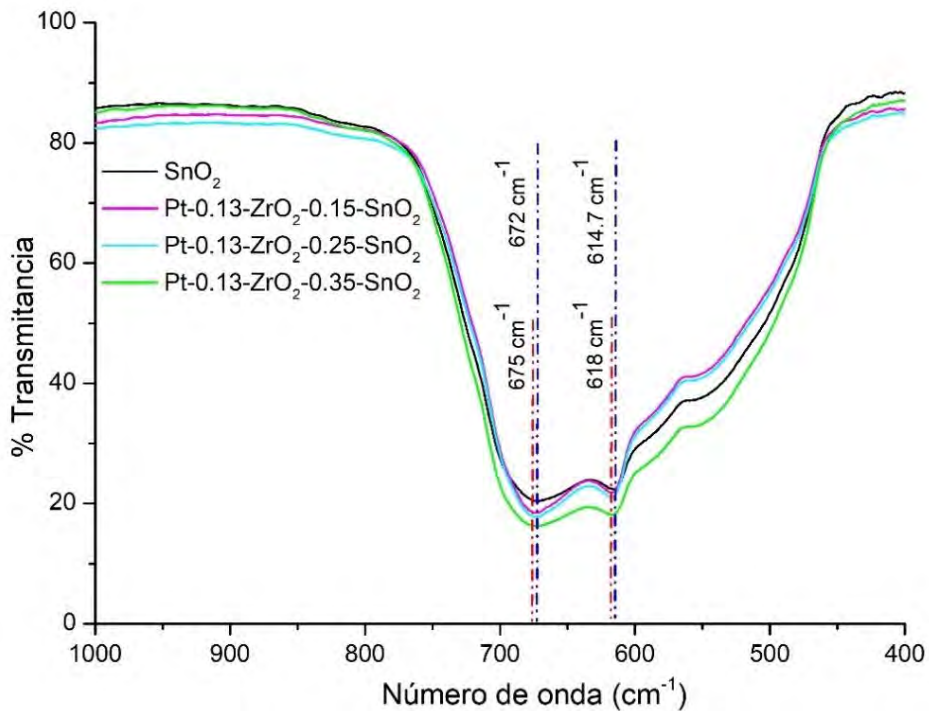


Figura 62. Comparación de los espectros FTIR ampliados para la muestra de Pt-0.13-SnO₂ dopada con ZrO₂ al 0.15 y 0.35 % w/w, calcinadas a 450°C para conformar el sensor.

5.2.4 Análisis Morfológico

Se analizaron las morfologías de las estructuras formadas de ZnO mediante síntesis hidrotermal asistida por microondas. Estas estructuras presentaron una morfología a nivel micrométrico, en la cual se observaron partículas de tamaños variados. Se observó que el dopaje con Zr promovió el crecimiento del tamaño de las partículas (Figura 63), lo cual llevó a la desaparición del efecto plasmón en las muestras Zr-ZnO-MW-30.

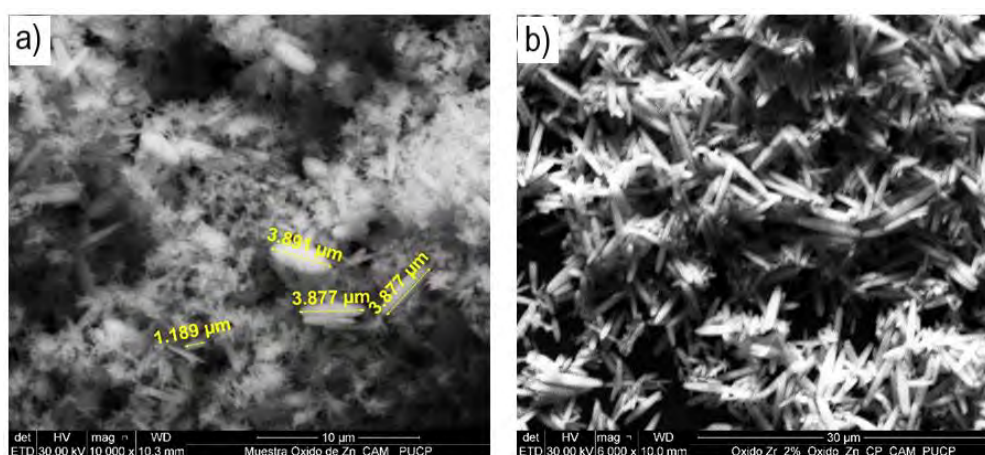


Figura 63. Micrografía electrónica de barrido de nanopartículas de a) ZnO-HM7-1 y b) Zr-2.0-ZnO-MW con aumentos a 10000X y 6000X, respectivamente.

También se analizaron las morfologías de las estructuras formadas de ZnO mediante síntesis hidrotermal en autoclave. Se observó que el ZnO presentó una estructura heterogénea mixta (Figura 64) formando aglomerados de partículas muy pequeñas sin una forma claramente definida, esto debido a que su síntesis se realizó a pH neutro. En esta misma Figura, se pudo apreciar que en las muestras AT-ZnO, algunos rods se formaron de un tamaño micrométrico y se encontraron cubiertos por las nanopartículas de ZnO, cuya estructura no se pudo apreciar claramente. Estas estructuras nanométricas originaron el intenso efecto plasmón en el espectro de absorción por UV-VIS del AT-ZnO a 376 nm.

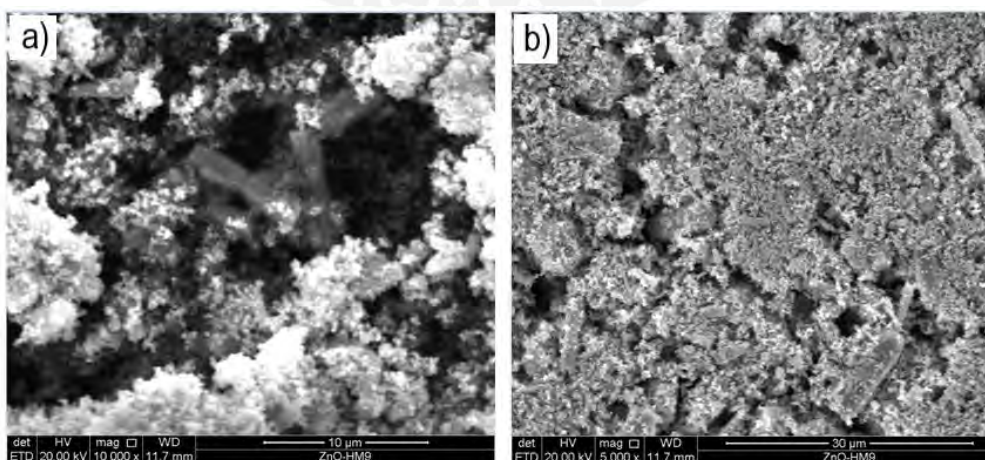


Figura 64. Micrografía electrónica de barrido de nanopartículas de AT-ZnO con magnificación a) 10000X y b) 5000X.

Al realizar el dopado mediante el mismo procedimiento de síntesis, pero agregando cantidades adecuadas de AgNO_3 para obtener % w/w teóricos de 1 % y 2% a pH 7, estos materiales presentaron Ag superficial en cantidades similares a las estimadas teóricamente, lo cual reveló que la Ag agregada no se introdujo en la estructura del ZnO. El análisis composicional por EDS mostró que la Ag se depositó en la superficie de los óxidos de zinc dopados en la síntesis a pH 7; sin embargo, la introducción de la Ag no se pudo detectar en el caso del ZnO dopado con Ag dopaje a pH 9. Esto también se confirmó con la presencia de señales de Ag fcc en el patrón de difracción de los óxidos dopados a pH 7. Según los resultados del análisis composicional por EDS, el contenido de Ag en la muestra Ag-1.0-ZnO-pH7 presentó un valor de 0.84 % w/w, que fue menor al esperado, mientras que la muestra Ag-2.0-ZnO-pH7 presentó una composición de Ag mucho más cercana a la teórica (2% w/w) al obtenerse un valor de 1.92 % w/w (Tabla 26).

Tabla 26. Resumen de análisis composicional por EDS de muestras de AT-Ag-ZnO preparadas a pH 7 y pH9.

| Muestra | % Zn w/w | % O w/w | %Ag w/w |
|--------------------|----------|---------|---------|
| AT-Ag-1.0- ZnO-pH7 | 79.79 | 19.37 | 0.84 |
| AT-Ag-2.0- ZnO-pH7 | 83.75 | 14.33 | 1.92 |
| AT-Ag-1.5- ZnO-pH9 | 80.52 | 19.48 | 0.0 |

En la Figura 65 se muestran las morfologías encontradas para los óxidos de zinc dopados con Ag a pH 7. Se observaron estructuras en forma de rods y prismoides con dimensiones en la escala micrométrica, esto coincidió con la reducción significativa del efecto plasmón a 379 nm y su desplazamiento a mayores longitudes de onda, lo cual se relaciona al mayor tamaño de las partículas. Este desplazamiento de la longitud de onda máxima pudo haberse favorecido también por la contribución del efecto plasmón de nanopartículas de Ag en la superficie de AT-Ag-1.0-ZnO-pH7 y AT-Ag-2.0-ZnO-pH7¹⁰⁰.

Las Figuras 66 y 67 muestran las distribuciones de tamaños de las partículas de las muestras AT-Ag-1.0-ZnO-pH7 y AT-Ag-2.0-ZnO-pH7. Se observó que el incremento en el contenido de Ag en el ZnO dopado resultó en estructuras micrométricas de menor tamaño longitudinal y transversal. El incremento de tamaño de las partículas dopadas respecto al óxido de zinc sin dopar se verificó anteriormente con las estimaciones del tamaño del cristalito. El favorecimiento de las estructuras en forma de rods debido al dopaje de ZnO con Ag se reportó en el estudio de Fan et. al.¹⁰¹ Por otro lado, las partículas del AT-Ag-1.5-ZnO-pH9 (Figura 65c) presentaron dimensiones micrométricas, cuya longitud promedio (1.69 μm) fue menor al del AT-Ag-1.0-ZnO-pH7 (3.69 μm mostrado en la Figura 66). Esto coincide con su menor cristalinidad, asociado a picos de menor intensidad en el patrón de difracción de rayos X (Anexo 4c).

En la Figura 65 se pudieron identificar estructuras aglomeradas en forma de estrellas, las cuales se suelen formar debido a la maduración de Ostwald⁸⁷. Por el contrario, estas no se observaron en la muestra de AT-Ag-2.0-ZnO-pH7, lo cual sugirió que la fusión de granos mediante la maduración de Ostwald fue menos frecuente que en la muestra AT-Ag-1.0-ZnO-pH7. Esto concuerda con las dimensiones más pequeñas de las partículas

de AT-Ag-2.0-ZnO-pH7. Además, el mayor tamaño de las partículas de AT-Ag-1.0-ZnO-pH7 coincide también con su mayor cristalinidad, que se evidenció con las altas intensidades de sus picos de difracción de rayos X (Anexo 4a).

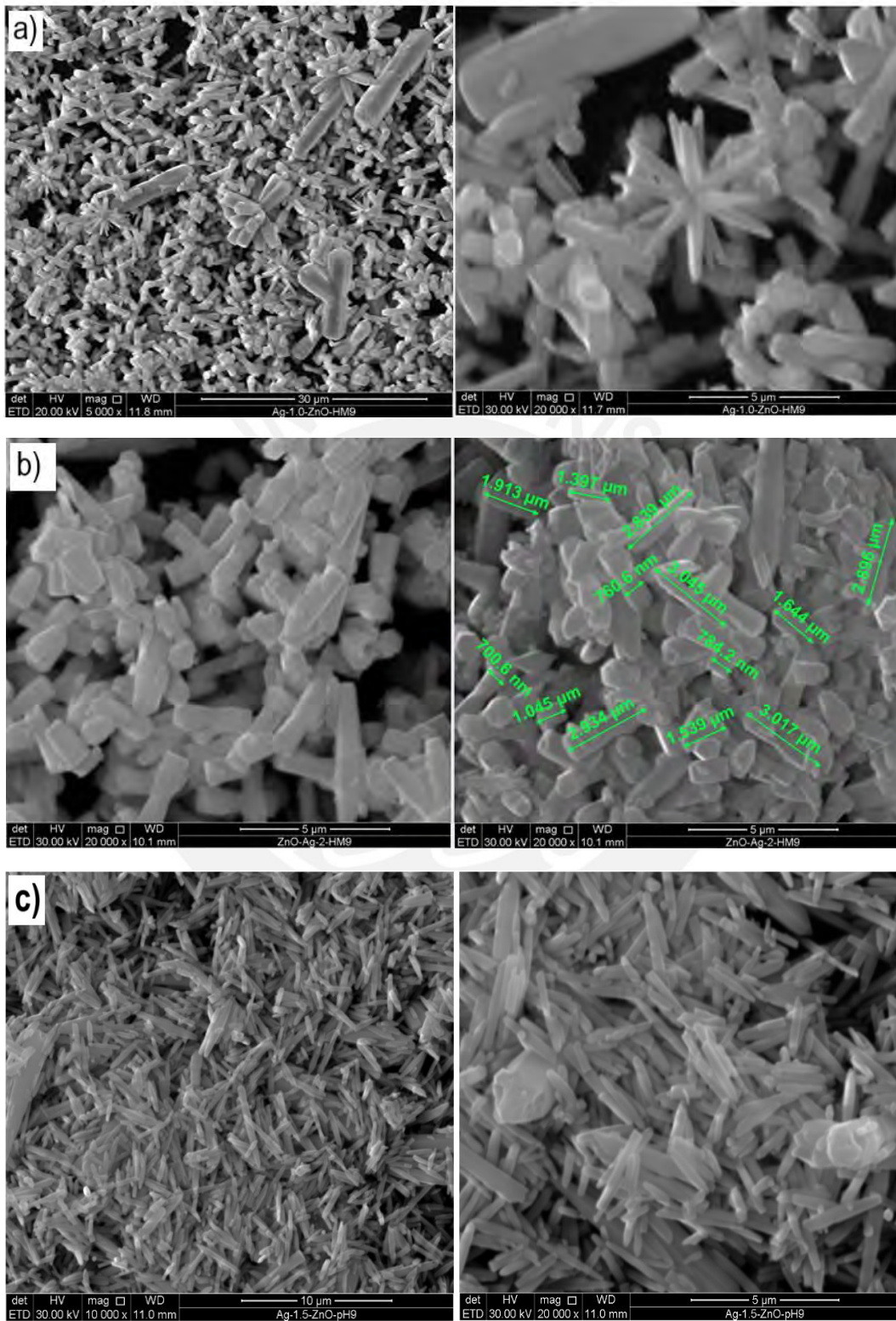


Figura 65. Micrografía SEM de nanopartículas de ZnO dopado con Ag: a) AT-Ag-1.0- ZnO-pH7 con aumentos de 5000X y 20000X, b) AT-Ag-2.0- ZnO-pH7 con aumento de 20000X, y c) AT-Ag-1.5- ZnO-pH9 con aumento de 10000X y 20000X.

Por otro lado, se ha reportado en la literatura¹⁰² que cuando se alcanza la máxima solubilidad de Ag en ZnO, el exceso de Ag se ubica los intersticios. Por ello, los óxidos de zinc dopados con Ag a pH 7 presentaron dos tipos de dopaje: sustitucional, verificado anteriormente con los resultados del análisis de DRX, e intersticial formando partículas de Ag^0 , verificado por EDS y DRX.

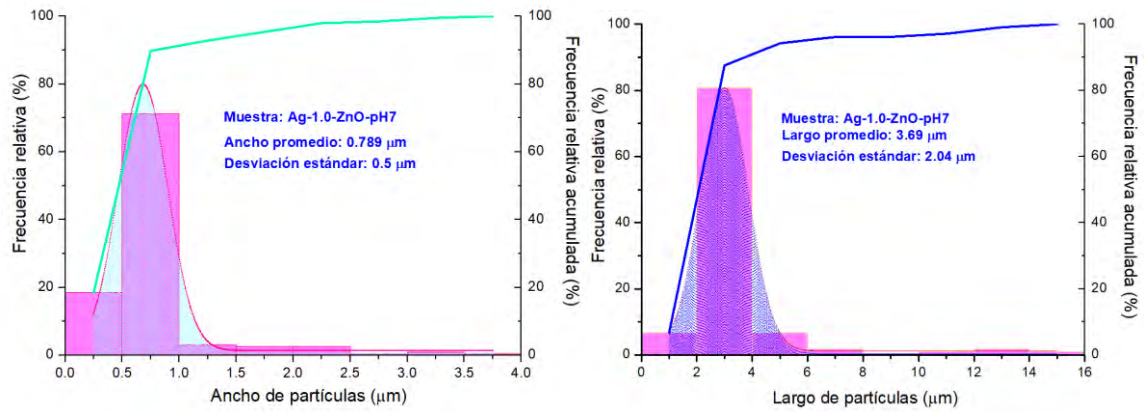


Figura 66. Distribución del ancho (izquierda) y largo (derecha) de las estructuras micrométricas de Ag-1.0-ZnO-pH7 en forma de rods y prismoides.

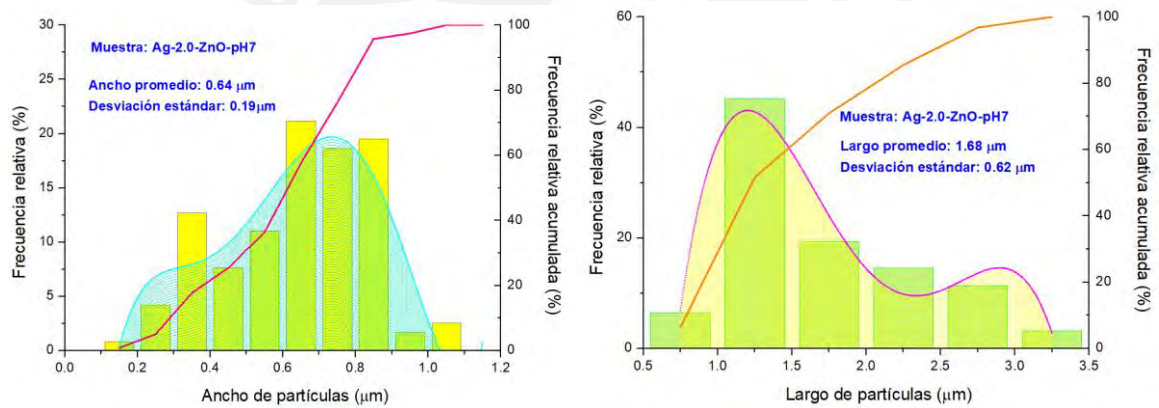


Figura 67. Distribución del ancho (izquierda) y largo (derecha) de las estructuras micrométricas de Ag-2.0-ZnO-pH7 en forma de rods y prismoides.

En el caso del dopado de ZnO con Zr (Figura 68), se verificó mediante las micrografías TEM que las nanopartículas de ZnO dopado con Zr formaron estructuras de tamaño nanométrico, el cual es congruente con el efecto plasmón observado por espectroscopía UV-Vis (Figura 26). El ancho promedio (140 mostrado en la Figura 68) y largo promedio (203 nm) del AT-Zr-1.2-ZnO fue significativamente menor al de las muestras de ZnO dopadas con Ag (Ag-2.0-ZnO-pH7 y Ag-1.0-ZnO-pH7) ya que estas presentaron dimensiones micrométricas. Esto es congruente con la menor intensidad de los picos de del patrón de difracción de rayos X (Figura 42) respecto a la muestra Ag-1.0-ZnO-pH7 (Anexo 4a).

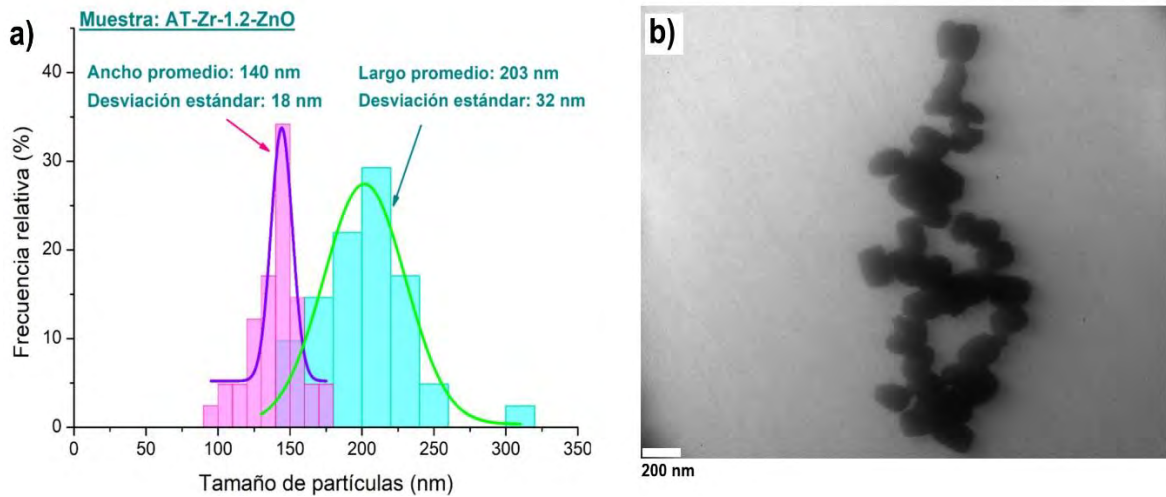


Figura 68. a) Distribución de tamaños y b) micrografía electrónica de transmisión de nanopartículas de la muestra AT-Zr-1.2-ZnO.

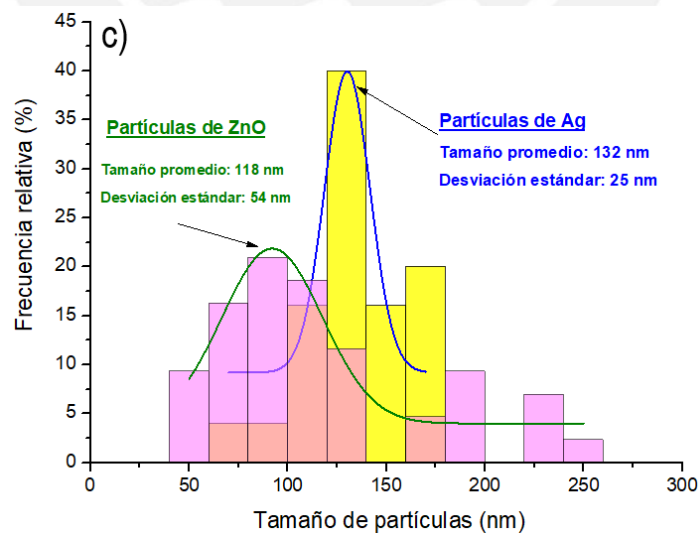
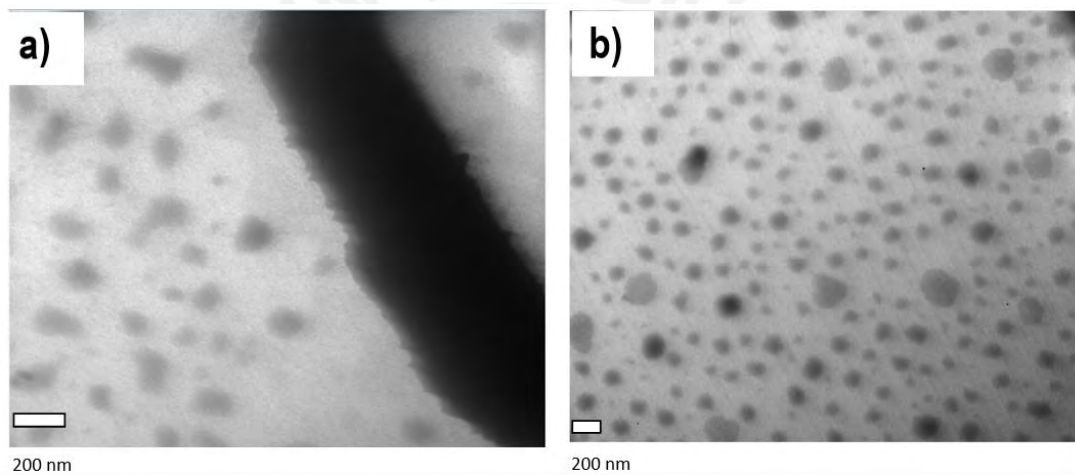


Figura 69. a) y b) Micrografías TEM y c) distribución de tamaños de nanopartículas de Ag-1.0-ZnO-pH7.

También se realizó el análisis TEM de la muestra AT-Ag-1.0-ZnO-pH7, con lo cual se observó la presencia de partículas de Ag nanométricas que originaron el afecto plasmón.

Estas partículas se asociaron tanto a nanopartículas de ZnO como de Ag. Estas partículas se pueden diferenciar por sus densidades: la densidad del Ag fcc es 10.6 g.cm^{-3} , mientras que la densidad del ZnO wurtzita es 7.13 g.cm^{-3} . Entonces, se pudo diferenciar partículas más densas (oscuras) y esféricas que se relacionaron a las nanopartículas de Ag fcc. En la Figura 69a, se observó una superficie rugosa debido a que los rods presentaron estructuras que crecieron en su superficie, las cuales pudieron ser tanto partículas de Ag como de ZnO.

En el caso de las muestras de AT-Zr-ZnO (Figura 70), se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido y EDS para las muestras preparadas al 1.2 y 2.0 %w/w. Se pudo observar un cambio de morfología al incrementar el contenido de Zr en la muestra, lo cual resultó en la aparición de estructuras en forma de rods con una geometría hexagonal. Además, se verificó con el análisis composicional EDS, la presencia de Zr en ambos materiales (Tabla 27).

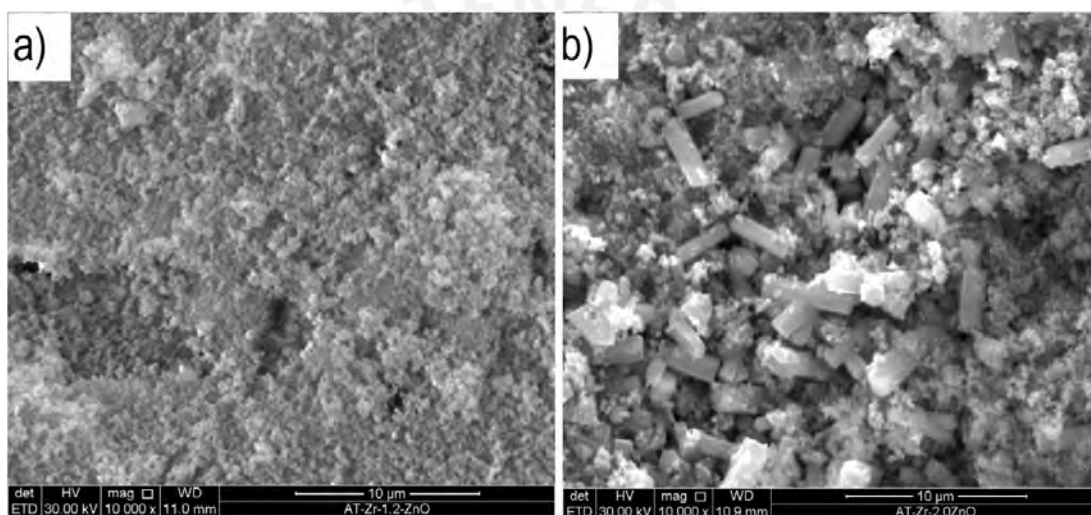


Figura 70. Micrografía electrónica de barrido de nanopartículas de ZnO dopado con Zr: a) AT-Zr-1.2- ZnO y b) AT-Zr-2.0- ZnO a 10000X de aumento en ambos casos.

Tabla 27. Resumen de análisis composicional por EDS para las muestras AT-Zr-X-ZnO.

| Muestra | % Zn w/w | % O w/w | %Zr w/w |
|----------------|----------|---------|---------|
| AT-Zr-1.2- ZnO | 78.49 | 21.07 | 0.44 |
| AT-Zr-2.0- ZnO | 82.21 | 15.89 | 1.9 |

5.2.5 Análisis Textural

Las isothermas de sorción de N_2 tanto de las muestras de ZnO dopadas con Ag o Zr, como de las muestras de SnO_2 dopado con Pt se clasificaron como isothermas del tipo IV (Figuras 71, 74 y 75) de acuerdo a la clasificación de la International Union Pure and Applied Chemistry (IUPAC)⁹⁰. Todas las isothermas presentaron histéresis tipo H1, lo cual concordó con su predominancia en tener áreas pequeñas, mostradas en la Tabla 28, con un mayor contenido de mesoporosidad. Entre las muestras de ZnO dopado con Ag o con Zr, el material con mayor porosidad fue el AT- Zr-0.75-ZnO comparado con sus homólogas dopadas con Ag. Esto pudo deberse al hecho de que el dopaje con Ag conllevó a la formación de partículas de Ag en la superficie, las cuales podrían bloquear la adsorción de N_2 en la superficie del material. Otra explicación para la mayor porosidad del óxido de zinc dopado con Zr es su tamaño de partículas en el rango nanométrico, mientras que las de ZnO dopado con Ag presentaron estructuras en el rango micrométrico.

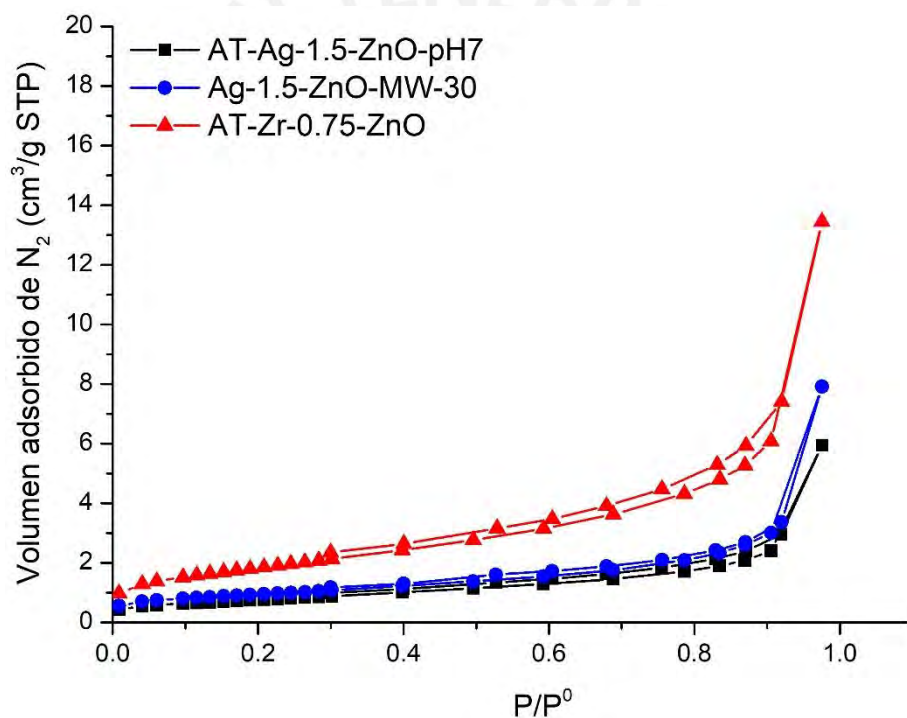


Figura 71. Isotherma de Adsorción de N_2 de las muestras AT-Ag-1.5-ZnO, Ag-1.5-MW-30 y AT-Zr-0.75-ZnO.

El modelo BJH es usado en la literatura¹⁰³ para la estimación de los tamaños de poros y la obtención de la distribución de poros se obtiene al graficar la derivada del volumen de poros por gramo de muestra vs el tamaño de los poros. La distribución de poros para los óxidos de zinc dopados con Ag y Zr (Figura 72 y 73) en el presente trabajo se caracterizó por tener mayor abundancia de mesoporos, tamaño menor a 50 nm (500Å). Esto se cumplió para los tres óxidos de zinc analizados, los cuales presentaron un ancho de poro promedio menor a 20 nm según el modelo BJH. Sin embargo, la porosidad de estos óxidos de zinc dopados (Tabla 27) alcanzó un máximo de $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para la muestra AT-Zr-0.75-ZnO, el cual fue bastante menor al reportado por Ismail et. al. ¹⁰³, que tuvo un valor de $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. También

reportó que la porosidad de los óxidos de zinc se reducía con facilidad por efecto de la calcinación a temperaturas relativamente bajas, incluso a partir de 400°C.

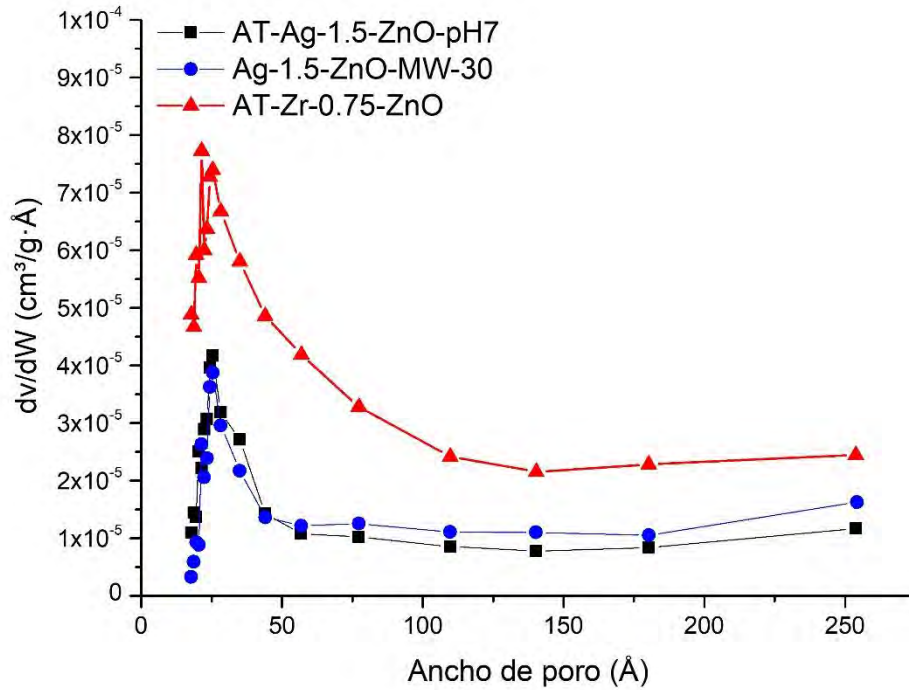


Figura 72. Distribución de tamaño de poros de las muestras AT-Ag-1.5-ZnO, Ag-1.5-MW-30 y AT-Zr-0.75-ZnO.

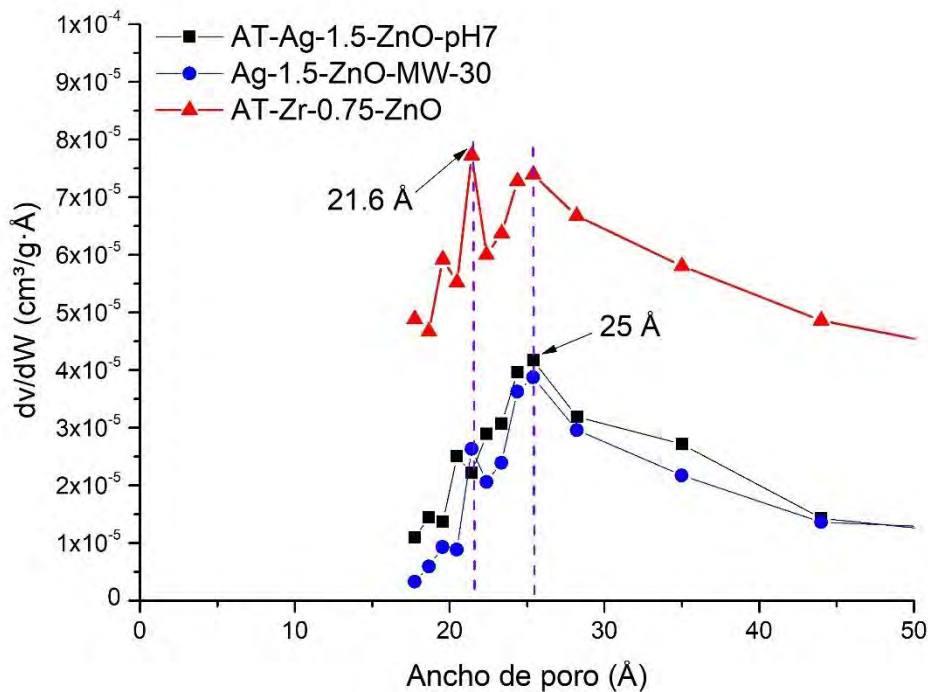


Figura 73. Distribución de tamaño de poros ampliado de las muestras AT-Ag-1.5-ZnO, Ag-1.5-MW-30 y AT-Zr-0.75-ZnO.

Tabla 28. Resultados del análisis textural de las muestras de óxido de estaño dopado con Pt y óxidos de zinc dopado con Zr y con Ag.

| Muestra | S _{BET} (m ² /g) | V poros (cm ³ /g) | BJH- Ancho de poro promedio (nm) |
|-------------------------|--------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| AT-Ag-1.5-ZnO | 3 | 0.0091 | 13.5 |
| Ag-1.5-ZnO-MW-30 | 3 | 0.0121 | 15.6 |
| AT-Zr-0.75-ZnO | 7 | 0.0206 | 12.5 |
| Pt-0.1-SnO ₂ | 10 | 0.0455 | 18.2 |
| Pt-0.2-SnO ₂ | 9 | 0.0341 | 15.5 |

Por otro lado, se pudo apreciar que el volumen de adsorción de N₂ disminuyó ligeramente al aumentar el contenido de Pt en el SnO₂, esto ocurrió debido a que el material dopante pudo haber inhibido la adsorción de las moléculas de N₂ en la superficie del óxido de estaño.

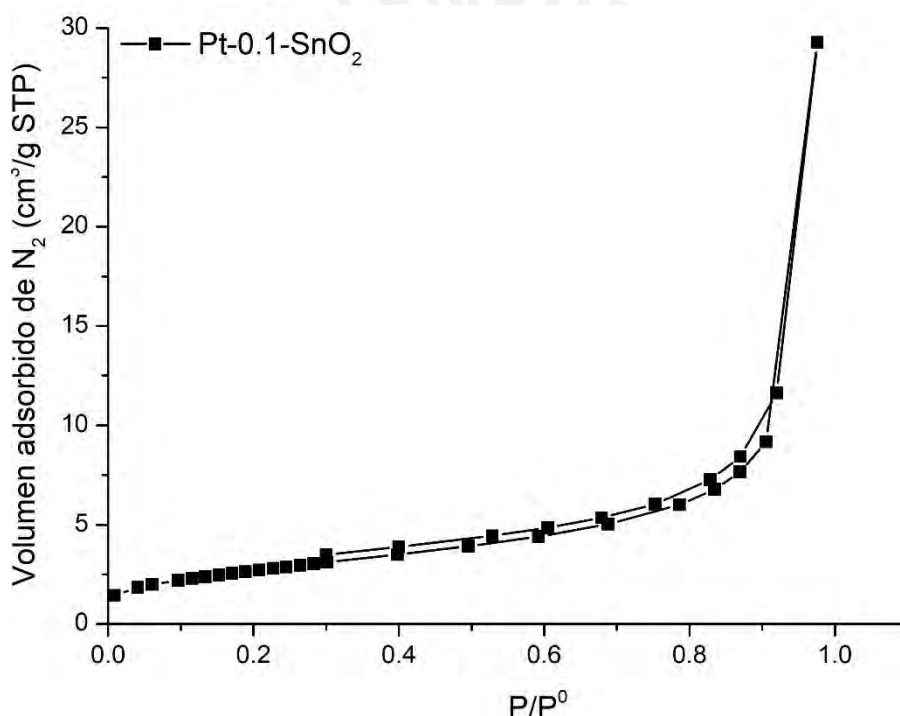


Figura 74. Isotherma de Adsorción de N₂ de la muestra Pt-0.1-SnO₂.

Se hizo el análisis de la distribución de poros del SnO₂ dopado con Pt (Figura 76 y 77), se observó que su ancho de poro promedio también se encontró en el rango de los mesoporos (aproximadamente 2.2 nm), presentando un perfil similar al de la Figura 73.

El contenido adicional de Pt en la muestra Pt-0.2-SnO₂ no alteró significativamente la distribución de poros, pero se observó que hubo una menor proporción de poros en el rango de 10 a 25 nm, lo cual resultó en un tamaño promedio de poro menor.

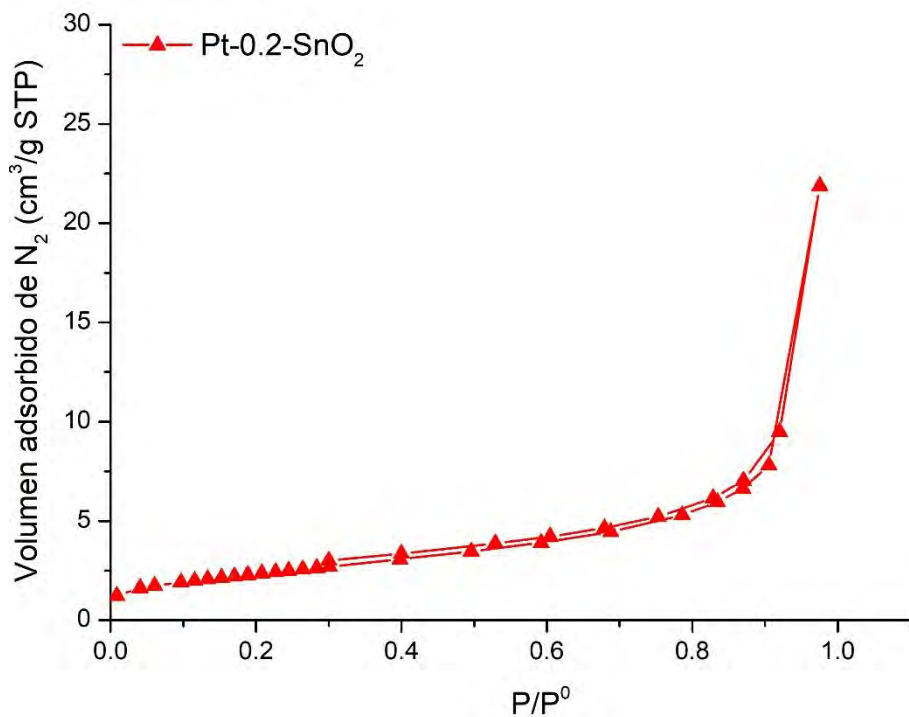


Figura 75. Isotherma de Adsorción de N₂ de la muestra Pt-0.2-SnO₂.

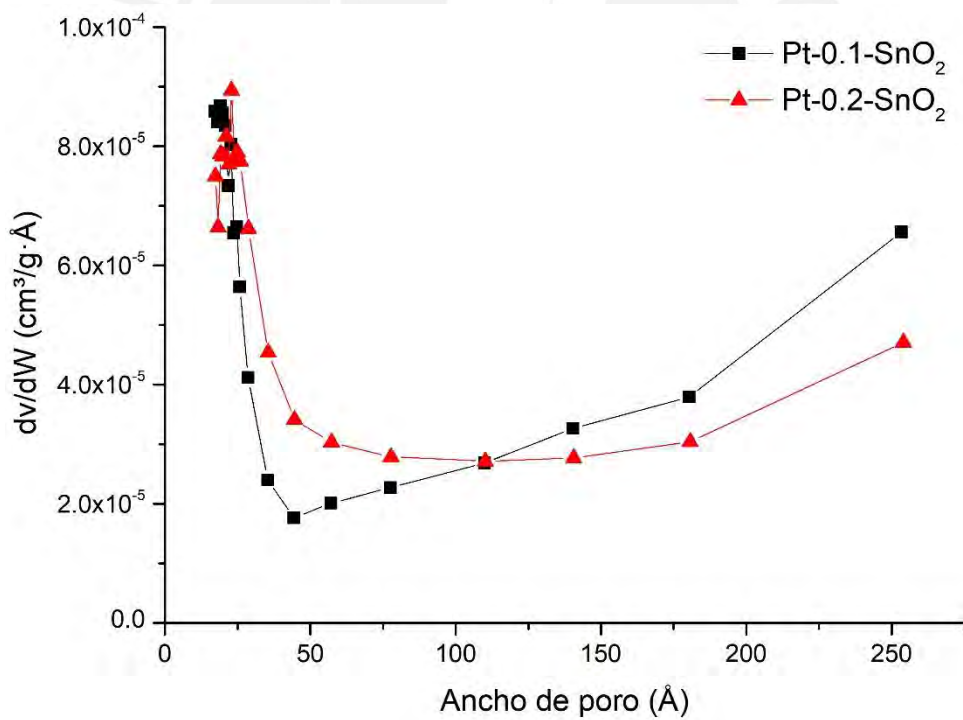


Figura 76. Distribución de poros de las muestras Pt-0.1-SnO₂ y Pt-0.2-SnO₂.

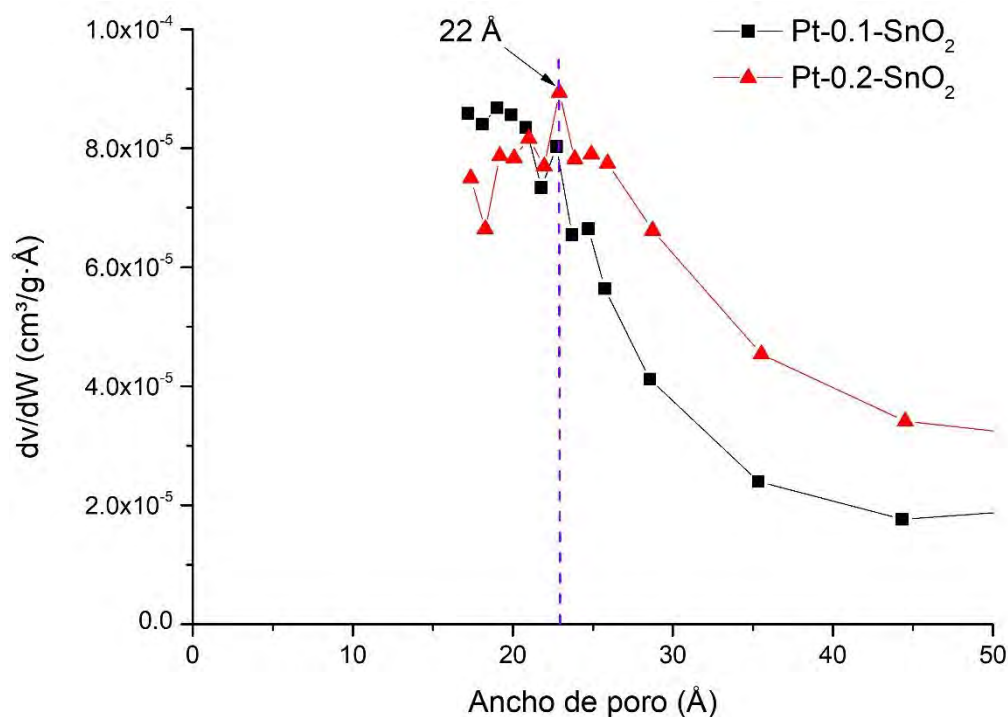


Figura 77. Distribución de poros ampliado de las muestras Pt-0.1-SnO₂ y Pt-0.2-SnO₂.

5.3 Análisis de pesticidas comerciales por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC)

Los tiempos de retención en el análisis HPLC fueron 5.43 min y 3.60 min para los estándares de Clorpirifós y Malatión, respectivamente (Figura 78). Mientras que las muestras comerciales de Clorpirifós y Malatión presentaron tiempos de retención de 5.43 min y 3.58 min, respectivamente. En ambos casos se realizó el cálculo de la relación lineal entre el área bajo la curva de las señales en los cromatogramas respecto a la concentración (ppm) de ambos pesticidas.

La preparación de las soluciones de pesticidas para las curvas de calibración se realizó a partir de soluciones concentradas de Malatión y Clorpirifós en 1.5 mL de acetonitrilo (Merck, grado HPLC) y los cálculos de concentración se muestran en la Tabla 29. Se obtuvieron alícuotas de estas soluciones concentradas para diluirlas en la fase móvil usada para cada ensayo. Las concentraciones usadas para la curva de calibración del Clorpirifós fueron 5, 10 y 20 ppm (Figura 78a), mientras que para el Malatión fueron 10, 20 y 40 ppm (Figura 78b). Esta diferencia en los rangos se debió a que la intensidad de absorción en el rango electromagnético del UV fue mayor para el Clorpirifós que para el Malatión por ser un compuesto aromático, esto permitió su cuantificación a concentraciones más bajas.

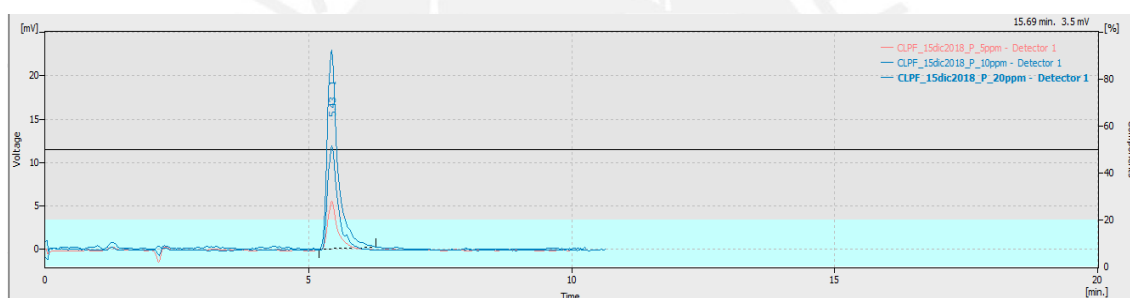
Tabla 29. Resumen de la preparación de soluciones concentradas estándar de Malatión y Clorpirifós.

| Pesticida | Pureza (%) | V _{solución} (L) | masa (mg) | Concentración (ppm) |
|-----------|------------|---------------------------|-----------------|---------------------|
| MLTN | 99.2 | 0.00151 | 0.0120 ± 0.0001 | 7883 ± 66 |
| CPFS | 99.3 | 0.0015 | 0.0127± 0.0001 | 8407 ± 66 |

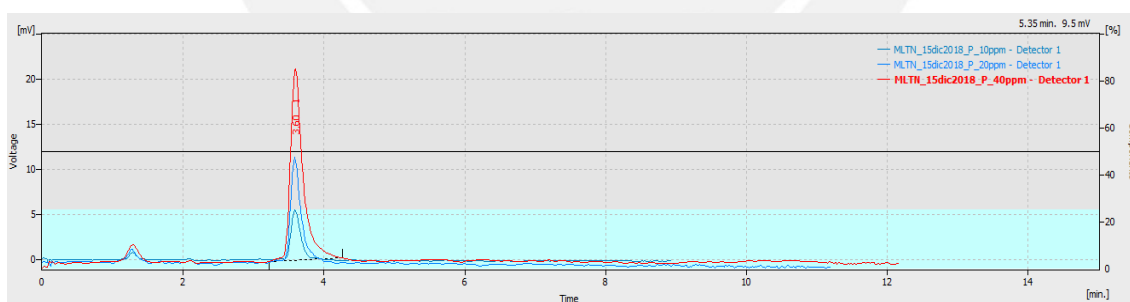
La preparación de las soluciones de pesticidas comerciales (Tabla 30) se realizó de manera similar, usando acetonitrilo como solvente para preparar una solución concentrada que luego se diluyó usando la fase móvil de cada ensayo.

Tabla 30. Resumen de la preparación de soluciones concentradas de las muestras comerciales de Malatión y Clorpirifós.

| Pesticida | Pureza (%) | V _{solución} (L) | masa (mg) | Concentración teórica (ppm) |
|-----------|------------|---------------------------|-----------------|-----------------------------|
| MLTN | 58.2 | 0.002 | 0.0198 ± 0.0001 | 5762 ± 29 |
| CPFS | 45.1 | 0.002 | 0.0221± 0.0001 | 4983 ± 23 |



(a)



(b)

Figura 78. Cromatogramas HPLC para las muestras de la curva de calibración del (a) Clorpirifós y (b) Malatión, preparadas con los estándares.

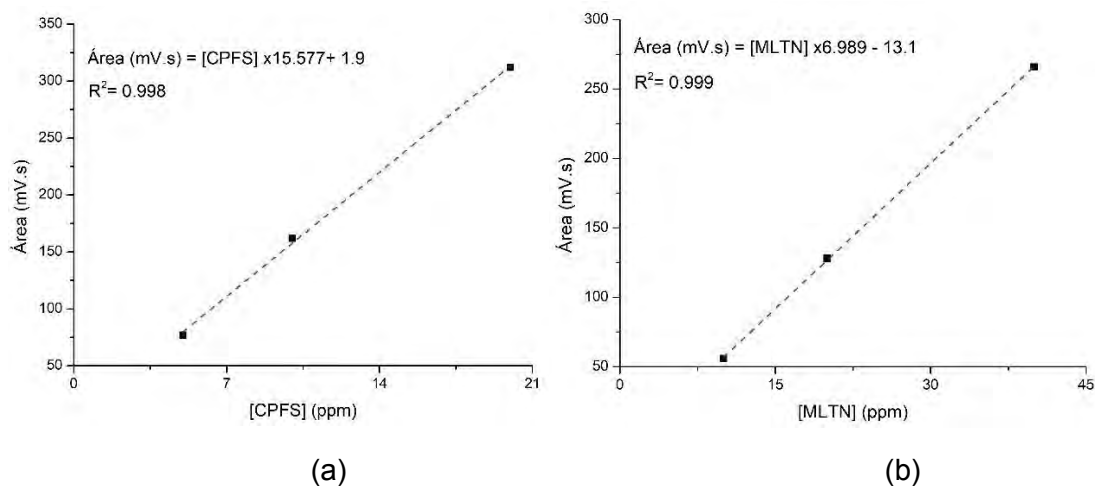


Figura 79. Ajuste lineal de las áreas bajo la señal del cromatograma de los pesticidas para la curva de calibración preparada con los estándares de (a) Clorpirifós y (b) Malatión.

Se usó acetonitrilo (Merck, grado HPLC) para realizar las diluciones de las muestras de pesticidas comerciales (Tabla 31) y ajustar sus concentraciones dentro del rango de la curva de calibración de cada pesticida.

Tabla 31. Detalles de la preparación de diluciones de las muestras comerciales de pesticidas.

| Pesticida | V _{alicuota} (μL) | V _{final} (μL) | Factor de dilución | Concentración teórica final (ppm) |
|-----------|----------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| MLTN | 6.94 | 2000 | 288 | 19.99 ± 0.1 |
| CPFS | 4.01 | 2000 | 499 | 9.99 ± 0.1 |

Tabla 32. Resumen de los cálculos de estimación de la concentración de los pesticidas en muestras comerciales.

| Muestra | Área (mV.s) | Concentración estimada (ppm) | Concentración del concentrado (ppm) | % w/w experimental |
|---------|-------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| MLTN 1 | 126.996 | 20.045 | 5776.52 | 58.35 |
| MLTN 2 | 127.131 | 20.065 | 5782.08 | 58.40 |
| CPFS 1 | 162.102 | 10.285 | 5128.97 | 46.42 |
| CPFS 2 | 163.775 | 10.392 | 5182.54 | 46.90 |

Finalmente, se usaron las ecuaciones de regresión lineal (Figura 79) y los valores de las áreas bajo las señales de las muestras problemas de pesticidas para estimar la concentración (% w/w) de los pesticidas comerciales (Tabla 32).

Las concentraciones de los pesticidas emulsificables comerciales fueron en promedio 58.37 % w/w y 46.42 % w/w para el Malatión y Clorpirifós, respectivamente.

5.4 Determinación de las respuestas del sensado de los pesticidas usando la nariz electrónica.

La nariz electrónica usada para los ensayos contenía un circuito eléctrico para la medición de los cambios de voltaje de los sensores al ser puestos en contacto con los pesticidas (Figura 80). Se debe considerar que la estimación de la resistencia real de los sensores presentó diferente grado de error según la escala a la que se encontraba la resistencia del sensor antes y después de ser expuesto a los pesticidas, la fórmula de conversión de voltaje medido a resistencia del sensor permitió el uso de sensores de resistencia cercana a los 10 K Ω . Un sistema de medición de la resistencia similar ha sido usado en estudios reportados en la literatura⁶³. La relación entre el voltaje registrado y la resistencia del sensor se derivó de la estructura del circuito mostrado en la Figura 80a al considerar que ambas resistencias experimentan la misma intensidad de corriente. Se obtuvo la siguiente expresión:

$$V_s = \frac{(10k\Omega) \times 5.0 V}{(10k\Omega + R_{sensor})}$$

Ecuación 31

Donde V_s es el voltaje registrado por el DAQ durante las mediciones de las señales de los sensores y R_{sensor} es la resistencia del sensor.

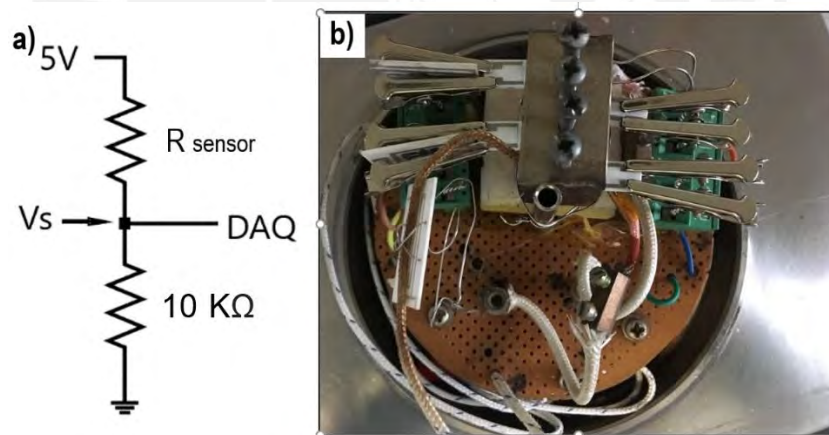


Figura 80. (a) Esquema del circuito electrónico para la medición del voltaje de los sensores y (b) arreglo de sensores dentro de la cámara de sensado.

Entonces el cálculo de la resistencia se realizó de la siguiente manera:

$$R_{sensor}(k\Omega) = \left(\frac{5V - V_{registrado}}{V_{registrado}} \right) \times 10k\Omega$$

Ecuación 32

El cálculo de la sensibilidad del sensor se realizó con la ecuación¹⁰⁴:

$$Sensibilidad\ del\ sensor = R_{aire} / R_{pesticida}$$

Ecuación 33

El sistema de control de temperatura contaba con una fuente que regulaba el voltaje de suministro a la resistencia ubicada debajo de los sensores (Tabla 33). Se observó experimentalmente que el voltaje suministrado por la fuente determinó el nivel de calentamiento dentro de la cámara y la estabilidad de la temperatura alcanzada.

Tabla 33. Relación entre el voltaje aplicado y la temperatura alcanzada en la cámara de sensado.

| Voltaje en la fuente de calentamiento (V) | Temperatura alcanzada en la cámara de sensado(°C) |
|---|---|
| 14.0 | 200 |
| 14.5 | 210 |
| 15.0 | 220 |
| 15.5 | 230 |

El arreglo de sensores a base de sensores de la serie Pt-ZrO₂-SnO₂ permitió diferenciar las muestras de aire contaminado con Malatión, las cuales se produjeron por medio del burbujeo de aire dentro de un recipiente conteniendo agua con Malatión, la preparación se realizó usando muestras comerciales (Malathion 75% EC).

La nariz electrónica conformada por el arreglo de sensores a base de SnO₂ dopado con Pt y ZrO₂ se muestra en la Figura 80b. Se realizaron ensayos con muestras de aire con diferente contenido de Malatión, según la Tabla 34. Se obtuvieron señales de sensores usando dos configuraciones de la nariz electrónica de acuerdo con las composiciones mostradas en las Tablas 35 y 36. La temperatura durante los ensayos fue regulada a 220°C.

Tabla 34. Preparación de muestras de contaminadas con Malatión.

| Muestra | V _{Malatión} (μL) | V _{agua} (mL) |
|-----------------|----------------------------|------------------------|
| M-0 μL (blanco) | 0 | 10 |
| M-10 μL | 10 | 10 |
| M-20 μL | 20 | 10 |
| M-30 μL | 30 | 10 |

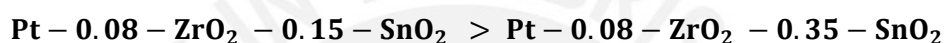
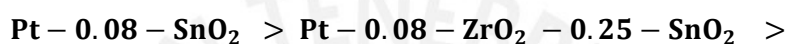
Tabla 35. Arreglo de sensores a base de SnO₂ dopado con Pt al 0.08 % w/w y con diferentes contenidos de ZrO₂.

| Sensor | Material | % ZrO ₂ teórico |
|--------|---|----------------------------|
| S1 | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ | 0.15 |
| S2 | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.25-SnO ₂ | 0.25 |
| S3 | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.35-SnO ₂ | 0.35 |
| S4 | Pt-0.08-SnO ₂ | 0.00 |

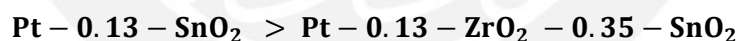
Tabla 36. Arreglo de sensores a base de SnO₂ dopado con Pt al 0.13 % w/w y con diferentes contenidos de ZrO₂.

| Sensor | Material | % ZrO ₂ teórico |
|--------|---|----------------------------|
| S1 | Pt-0.13-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ | 0.15 |
| S2 | Pt-0.13-ZrO ₂ -0.25-SnO ₂ | 0.25 |
| S3 | Pt-0.13-ZrO ₂ -0.35-SnO ₂ | 0.35 |
| S4 | Pt-0.13-SnO ₂ | 0.00 |

La Figura 81 muestra las señales de respuesta de estos sensores al ser puestos en contacto con aire contaminado con Malatión producido del burbujeo de la muestra M-30uL. Se encontró el siguiente orden de intensidad de respuesta del arreglo de sensores basado en la serie Pt-0.08-ZrO₂-X-SnO₂ (Tabla 35):



Este orden de sensibilidad reveló que el incremento del contenido de ZrO₂ produjo una reducción en la intensidad de la señal de respuesta al poner los sensores en contacto con Malatión. Los perfiles de las señales obtenidas presentaron una influencia considerable de ruido, esta influencia fue más significativa cuando la variación del voltaje del sensor era pequeña como, por ejemplo, en el caso del Pt-0.08-ZrO₂-0.35-SnO₂. Con el objetivo de incrementar la intensidad de las señales de los sensores, se estudiaron sensores con mayor contenido de Pt. Por ello, se estudió el arreglo de sensores basado en la serie Pt-0.13-ZrO₂-X-SnO₂ (Tabla 36). De acuerdo con la Figura 81b, el orden de intensidad de las señales obtenidas para estos sensores fue el siguiente:



Se observó que el sensor de Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂ presentó una intensidad de más del triple que la del sensor Pt-0.08-ZrO₂-0.15-SnO₂. En este caso el incrementar el contenido de Pt favoreció la sensibilidad del sensor Pt-0.08-ZrO₂-0.15-SnO₂. Por el contrario, las respuestas de los sensores Pt-0.08-ZrO₂-0.25-SnO₂ y Pt-0.13-ZrO₂-0.25-SnO₂ fueron similares, lo cual indicó que el platino Pt no mejoró su sensibilidad. Adicionalmente, ambos sensores con contenido de ZrO₂ al 0.35% w/w mostraron señales de respuesta pequeños. Esto podría explicarse con la reducción de la conductividad de los sensores con mayor porcentaje de dopaje de Zr, esto fue congruente con lo reportado por Han et. al.¹⁰⁵, en donde se reveló una reducción en la cantidad de portadores de carga como resultado del dopaje del SnO₂ con Zr.

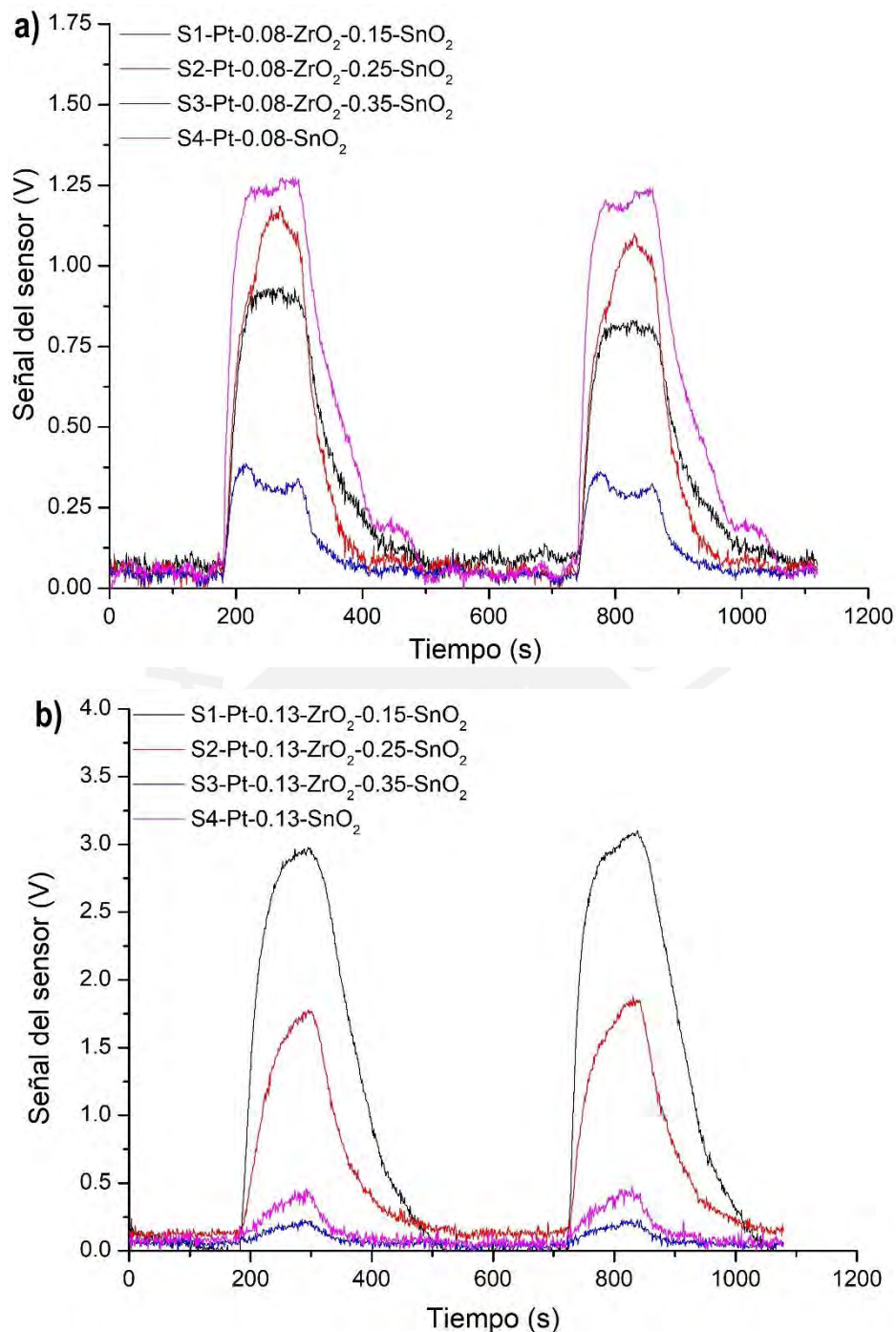


Figura 81. Comparación de las señales de respuesta de los sensores de SnO₂ dopados con ZrO₂ y Pt en las proporciones indicadas en a) la Tabla 35 y b) la Tabla 36 para la muestra M-30 μL.

Por otro lado, la intensidad del sensor Pt-0.13- SnO₂ fue aproximadamente dos veces menor que la del sensor Pt-0.08-SnO₂ (Figura 81). Esta diferencia en la sensibilidad se podría deber a un incremento excesivo de la resistencia debido al mayor % w/w de Pt.

Al comparar la intensidad de la señal de respuesta de los ocho sensores, se observó que el sensor más sensible en este grupo fue el Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂. Esto se debió a un efecto de sinergia entre la afinidad del Zr por los pesticidas organofosforados²⁰ y la

capacidad del Pt para maximizar la señal de respuesta de sensores a base de óxidos metálicos como, por ejemplo, SnO₂. Sin embargo, un mayor contenido de Zr resultó en una reducción en la señal de respuesta de los sensores debido al incremento en la resistencia que generó en los sensores.

A partir de los resultados recopilados de cada sensor, se ordenó toda la data en una nueva base de datos construida para cada nariz electrónica. Posteriormente, toda esta información fue procesada utilizando el software Rstudio, mediante el cual se obtuvieron los resultados de la Varianza Total Explicada y un gráfico biplot que permitió visualizar la relación de las variables.

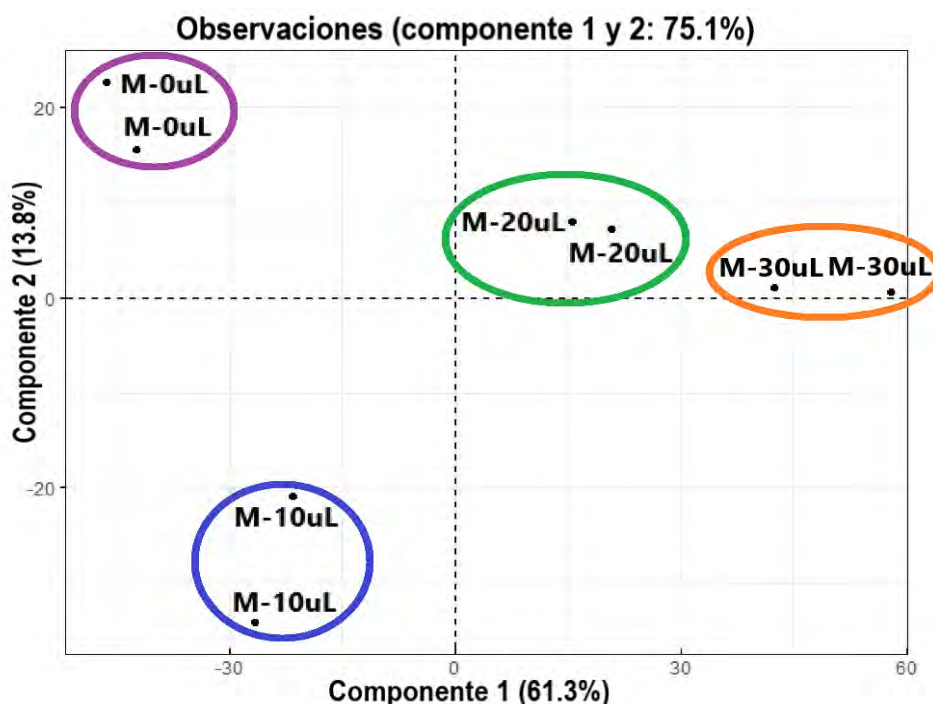


Figura 82. Distribución del PCA obtenido para muestras de aire con Malatión usando sensores de Pt-0.08-ZrO₂-X-SnO₂ mostrados en la Tabla 35.

En la Figura 82 se muestra la gráfica biplot obtenida con los primeros componentes principales (Componente 1 y Componente 2) del análisis de datos de las señales obtenidas al usar la nariz electrónica conformada con los sensores indicados en la Tabla 35. Los componentes principales considerados en la Figura 82 concentran el mayor porcentaje de varianza con respecto al total de los componentes del PCA. Esto permitió diferenciar muestras de Malatión a diferentes concentraciones. La separación de las muestras fue adecuada y se observó que el grado de Varianza Total Explicada obtenida con el PCA llegó a 75.1%. Cabe indicar que una varianza total mayor al 70%, que es lo recomendable en correlaciones cercanas a cero, indica una buena independencia de las observaciones.

Los resultados del PCA usando los sensores indicados en la Tabla 36 se muestran en la Figura 83 y fueron similares a los de la Figura 82 en cuanto a la capacidad de agrupar muestras de aire contaminado con Malatión según su concentración. La Varianza Total Explicada con el PCA llegó a un valor de 78.6 %, lo cual reveló la mayor capacidad de la nariz electrónica basada en la serie Pt-0.13-ZrO₂-X-SnO₂ para diferenciar entre sí las

muestras denominadas M-0 μL , M-10 μL , M-20 μL y M-30 μL (Tabla 34). Otra ventaja de esta nariz electrónica es la mayor capacidad para diferenciar las muestras M-20 μL y M-30 μL según el gráfico biplot mostrado en la Figura 83.

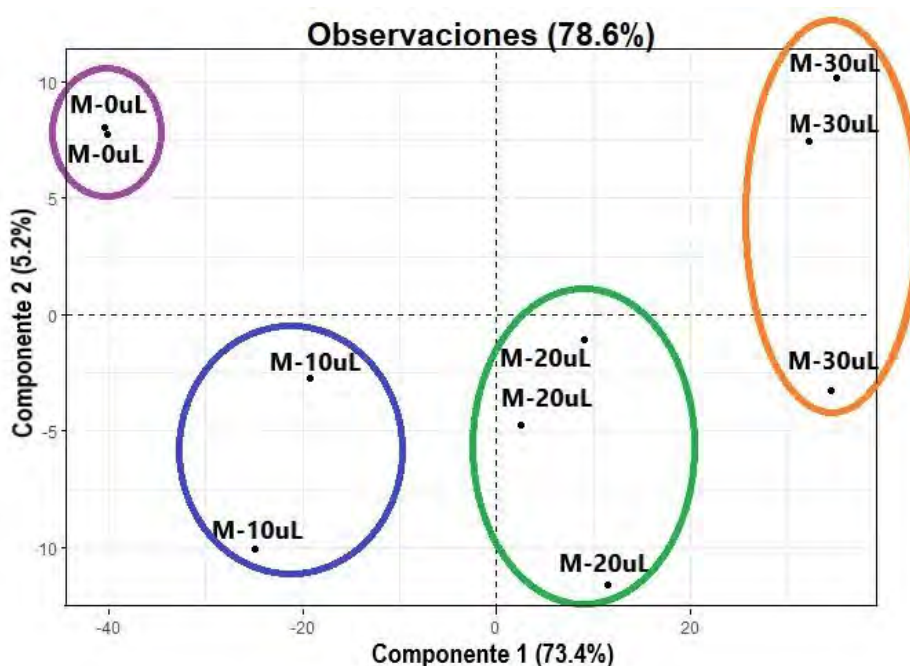


Figura 83. Distribución del PCA obtenido para muestras de aire con Malatión usando sensores de $\text{Pt-0.13-ZrO}_2\text{-X-SnO}_2$ mostrados en la Tabla 36.

La distribución del PCA en las Figuras 82 y 83 reveló que muestras con concentraciones similares de Malatión se encontraron agrupados más cerca entre sí, lo que permitió establecer que los sensores a base de SnO_2 dopados con Pt y ZrO_2 son bastante sensibles a las muestras de aire contaminado con Malatión.

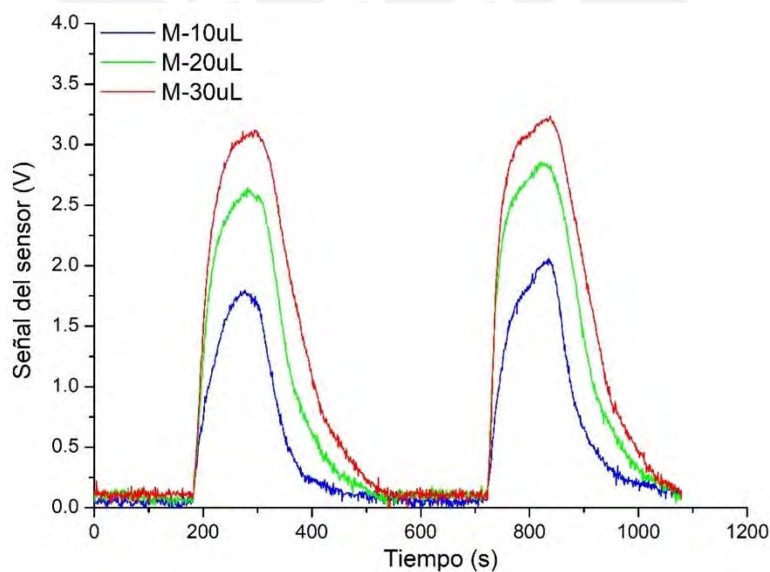


Figura 84. Comparación de las señales de respuesta del sensor $\text{Pt-0.13-ZrO}_2\text{-0.15-SnO}_2$ para las muestras M-10 μL , M-20 μL y M-30 μL .

En la Figura 84 se pudo apreciar la buena diferenciación en las intensidades de las señales que logró el sensor Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂ para muestras con diferente contenido de Malatión. Además, las intensidades de las señales fueron reproducibles y sus perfiles tuvieron una apariencia suavizada y con mejor definición. Esto sugirió que la respuesta del sensor Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂ fue estable debido a su alta afinidad por el Malatión y el incremento de la interacción entre el sensor y este pesticida al incrementar las concentraciones.

Tabla 37. Arreglo de sensores a base de ZnO dopado con Zr.

| Sensor | Material |
|--------|---------------|
| S1 | AT-Zr-0.9-ZnO |
| S2 | AT-Zr-1.2-ZnO |
| S3 | AT-Zr-2.0-ZnO |
| S4 | AT-Zr-3.0-ZnO |

Otro arreglo de sensores estudiado fue el basado en la serie AT-Zr-ZnO según las composiciones mostradas en la Tabla 37. Se observó que las intensidades de las señales obtenidas para la muestra M-30 µL (Figura 85) fueron menores a los de la serie Pt-0.13-ZrO₂-X-SnO₂, pero mayor a los de la serie Pt-0.08-ZrO₂-X-SnO₂. En base a la diferencia de intensidades de las señales obtenidas para los sensores en base a ZnO dopado con Zr, se estableció el siguiente orden de sensibilidad por el Malatión:

$$AT - Zr - 2.0 - ZnO > AT - Zr - 1.2 - ZnO > AT - Zr - 3.0 - ZnO > AT - Zr - 0.9 - ZnO$$

Adicionalmente, la diferencia en el contenido de Zr pudo afectar la pendiente con la que la señal del sensor creció al tener un mayor contenido de Zr en el sensor, pero se redujo para el caso de AT-Zr-3.0-ZnO. Los perfiles de las señales de respuesta de los sensores permitieron observar que la pendiente de subida para los cuatro sensores de la serie AT-Zr-ZnO, comparados en la Figura 86, fue mayor a la observado con los sensores a base de óxido de estaño dopado con Pt y Zr. Otro indicio de la mayor afinidad de los sensores de óxido de zinc dopado con Zr fue la presencia de una cola más ancha en el perfil de bajada de las señales mostradas en la Figura 86 respecto a las de la Figura 81b.

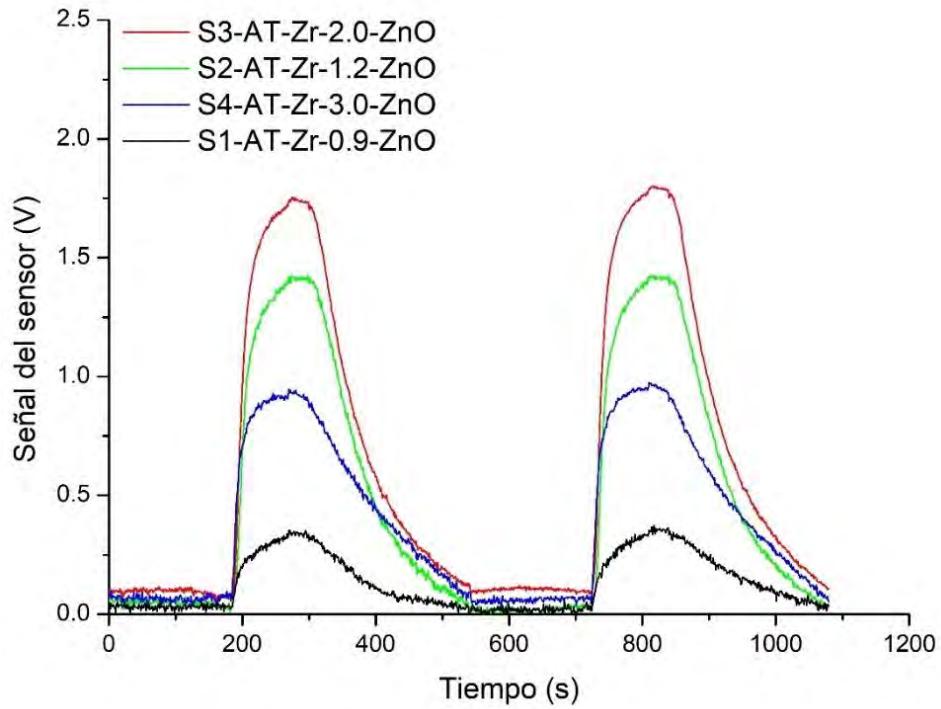


Figura 85. Respuestas de cambio de voltaje para la muestra M-30uL utilizando sensores de AT-Zr-X-ZnO a 220°C.

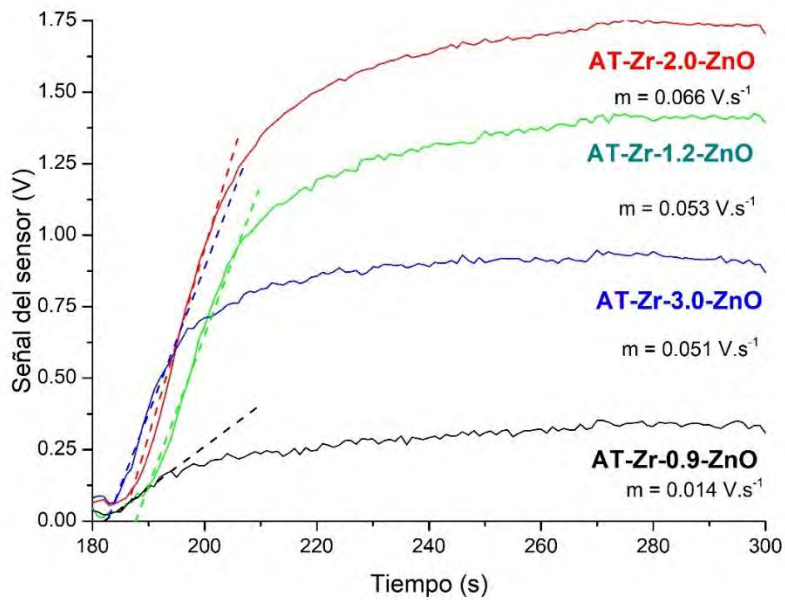


Figura 86. Comparación de las pendientes de las señales de los sensores de AT-Zr-X-ZnO indicados en la Tabla 37, donde m representa la pendiente de crecimiento inicial de la señal de cada sensor.

Se realizó el análisis PCA (Figura 87) con los datos recopilados para la serie de sensores indicada en la Tabla 37. El porcentaje de varianza explicado con el análisis de componentes principales fue de 93.5 %, lo cual sugiere que estos sensores fueron eficaces en la explicación de la varianza de las muestras analizadas. La agrupación de las muestras con contenido similar de Malatión permitió diferenciar las muestras de aire sin contaminación de las muestras contaminadas. A pesar de que las muestras M-10 μL y M-30 μL se ubicaron cercanas entre sí según el componente principal 2 del PCA, estas se pudieron discriminar con el componente principal 1. Por el contrario, en el caso de los sensores de óxido de estaño dopado con Pt y Zr, la discriminación de las muestras dependió en mayor medida del componente principal 1 y muy poco del componente principal 2.

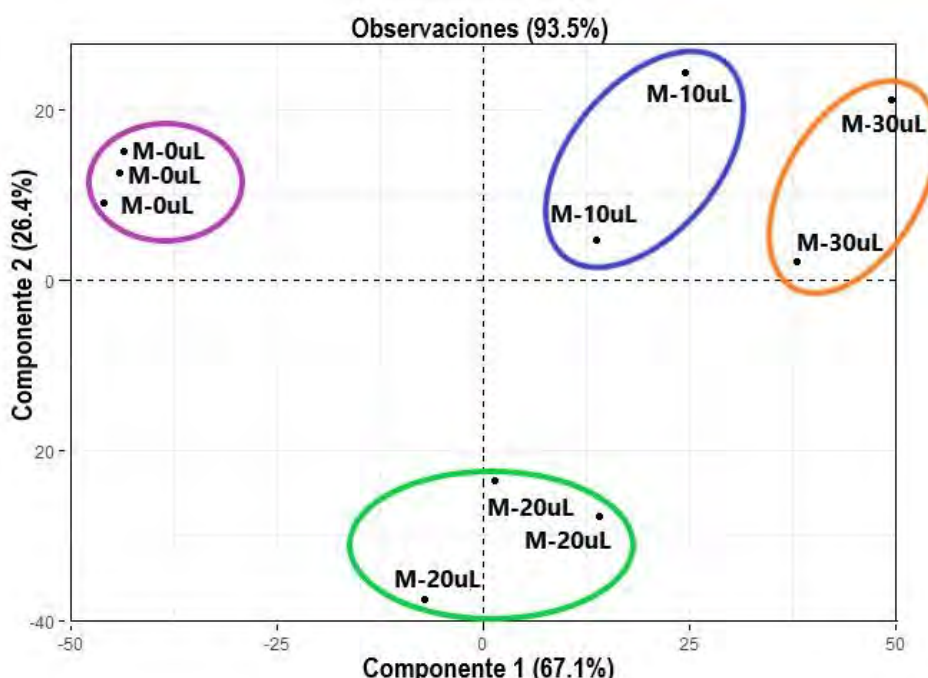


Figura 87. Resultados de PCA para muestras las muestras de aire con Malatión usando sensores de AT-Zr-X-ZnO mostrados en la Tabla 37.

Se observó que el sensor con mayor sensibilidad de la serie AT-Zr-ZnO fue el AT-Zr-2.0-ZnO (Figura 85), además de presentar en la señal de respuesta una recuperación moderada, en 10 min. Los análisis de sensado se realizaron a 220°C, dado que la sensibilidad de los sensores se incrementó a esta temperatura de trabajo. Al comparar las señales de respuesta obtenidas con este sensor expuesto a distintas concentraciones de Malatión, se evidenció que hubo una mejor capacidad de discriminación entre muestras de aire producidas a partir de M-20 μL y M-10 μL .

También es importante resaltar el incremento de la sensibilidad que se logra con la introducción del Zr a la red del ZnO se mejora hasta un máximo con el sensor que contiene 2% w/w (Figura 85). En el caso del sensor con 3% w/w de Zr en ZnO, su sensibilidad se pudo haber reducido debido a modificaciones en las propiedades del sensor, no solo debido a su composición sino también por el tamaño de sus granos y la cristalinidad de

estos, los cuales son factores que afectan la sensibilidad de sensores a base de óxidos metálicos.

Se realizaron ensayos para la detección de Clorpirifós (CPFS) usando suspensiones preparadas según los detalles indicados en la Tabla 38. Primero se realizaron ensayos de concentraciones altas de Clorpirifós usando el arreglo de sensores (Tabla 39) a base de SnO₂ y ZnO dopados con Pt y Zr, respectivamente. La temperatura de sensado aplicada para estos ensayos fue de 220°C.

Tabla 38. Preparación de muestras de aire contaminadas con Clorpirifós.

| Muestra | V _{Malatión} (μL) | V _{agua} (mL) |
|---------|----------------------------|------------------------|
| C-0 μL | 0 | 10 |
| C-1 μL | 1 | 10 |
| C-5 μL | 5 | 10 |
| C-10 μL | 10 | 10 |
| C-20 μL | 20 | 10 |
| C-30 μL | 30 | 10 |

Tabla 39. Arreglo de sensores a base de ZnO y SnO₂ dopados con Zr y Pt, respectivamente, para el análisis de muestras de aire con Clorpirifós (C-10 μL, C-20 μL y C-30 μL).

| Sensor | Material |
|--------|---|
| S1 | AT-Zr-1.2-ZnO |
| S2 | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ |
| S3 | AT-Zr-0.9-ZnO |
| S4 | Pt-0.13-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ |

Se realizó el análisis PCA con los datos recopilados para la serie de sensores mostrados en la Tabla 39. El porcentaje de varianza explicado con el análisis de componentes principales fue de 95.6% (Figura 88), lo cual sugirió que estos sensores fueron eficaces en la explicación de la varianza de las muestras analizadas. La agrupación de las muestras permitió diferenciar las muestras de aire sin contaminación de las muestras contaminadas con CPFS. Se pudo apreciar que la separación de las muestras por grupo fue mucho más efectiva que en los casos anteriores en los que se analizó Malatión. Además, se observó que la separación de las muestras en grupos se pudo lograr tanto con el componente principal 1 como con el componente principal 2. La mayor eficacia de esta nariz electrónica se pudo deber al uso de sensores con mayor sensibilidad en promedio respecto a los arreglos de sensores mostrados en las Tablas 35 y 36.

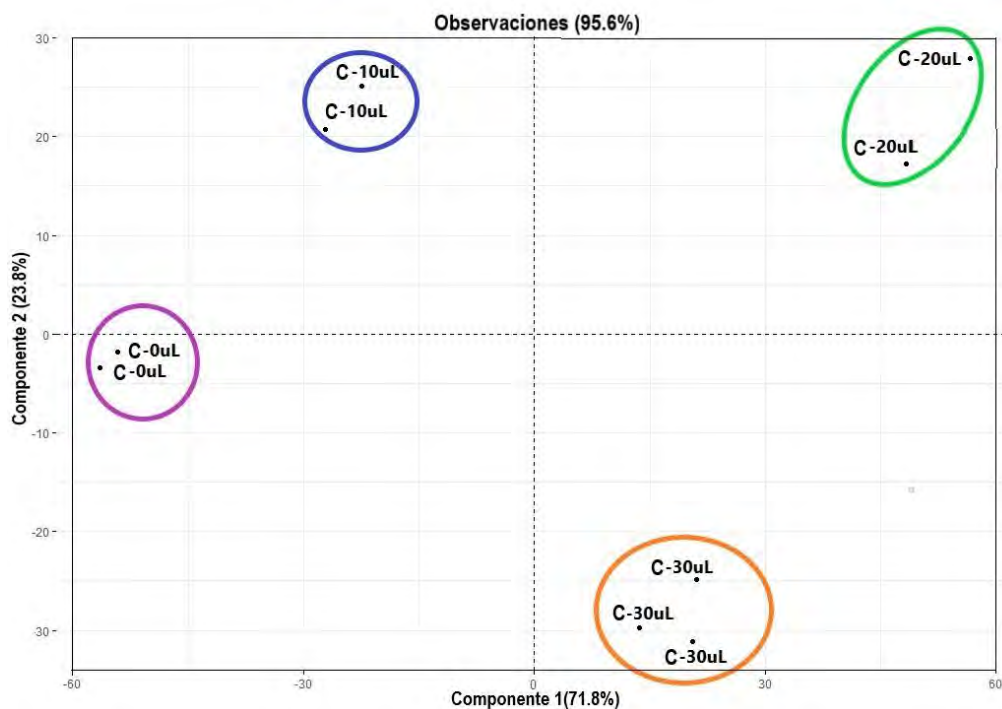


Figura 88. Resultados de PCA para muestras de aire con Clorpirifós usando el arreglo de sensores de la Tabla 39.

La baja selectividad de los sensores a base de óxidos metálicos es un problema común según lo reportado en la literatura¹⁰⁶, esto se suele mejorar mediante funcionalizaciones superficiales que favorecen la interacción de las moléculas objetivo en los sitios activos de la superficie del sensor. Por ello, la presencia de átomos de Zr en la superficie del ZnO y el SnO₂ podría haber favorecido la interacción entre los pesticidas y la superficie de los sensores logrando obtener señales de respuesta relativamente altas respecto a la de los sensores sin dopaje de Zr.

Por otro lado, se encontró que los sensores estudiados eran sensibles a la humedad y la señal obtenida por efecto de la exposición de los sensores a la humedad ambiental dependía de la temperatura de trabajo. La señal de respuesta de los sensores por efecto de la humedad del ambiente y el burbujeo en agua fue mayor a 220°C que a 210°C. Esto se observó en la Figura 89 al evaluar la respuesta de los sensores mostrados en la Tabla 40, no se mostraron los resultados del S4 debido a un problema de desconexión que generó altos niveles de ruido en su señal de respuesta.

Tabla 40. Arreglo de sensores a base de ZnO dopado con Ag o Zr y SnO₂ dopado con Pt y Zr.

| Sensor | Material |
|--------|---|
| S1 | Ag-2.0-ZnO-pH9 |
| S2 | AT-Zr-2.0-ZnO |
| S3 | Pt-0.13-SnO ₂ |
| S4 | Pt-0.13-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ |

Al analizar muestras con menor contenido de pesticida, usando solo 5 μL del pesticida comercial en 10 mL de agua, se observó que la sensibilidad de los sensores para el arreglo mostrado en la Tabla 40 se mantuvo incluso a 210°C (Figura 90). La comparación de las intensidades de las señales obtenidas para Clorpirifós y Malatión mostraron que el sensor AT-Zr-2.0-ZnO presentó una respuesta similar para ambos pesticidas, cuyos valores de sensibilidad a 220°C mostraron una afinidad ligeramente mayor por el Malatión. Mientras que el sensor Pt-0.13-Zr-0.15-SnO₂ presentó una mayor selectividad por las moléculas de Clorpirifós al presentar tres veces más sensibilidad hacia el Malatión a 220°C . Se puede apreciar en la Figura 90 que el incremento de la temperatura desde 210°C hasta 220°C permitió mejorar la sensibilidad del sensor Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂ por el Malatión, pero redujo ligeramente su sensibilidad por el Clorpirifós. En el caso del sensor AT-Zr-2.0-ZnO, el incremento de la temperatura fue favorable para la detección de ambos pesticidas.

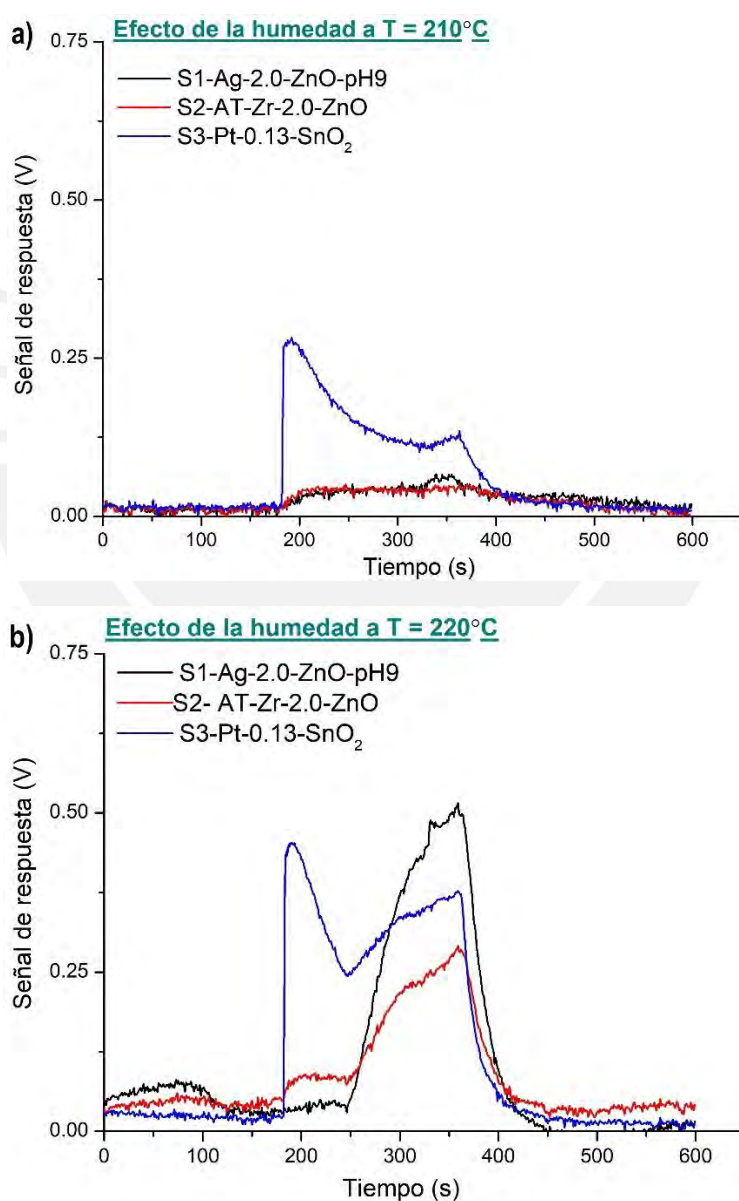


Figura 89. Efecto de la temperatura sobre la sensibilidad de sensores de Zr-ZnO, Ag-ZnO, Pt-Zr-SnO₂ y Pt-SnO₂ frente a la humedad del ambiente.

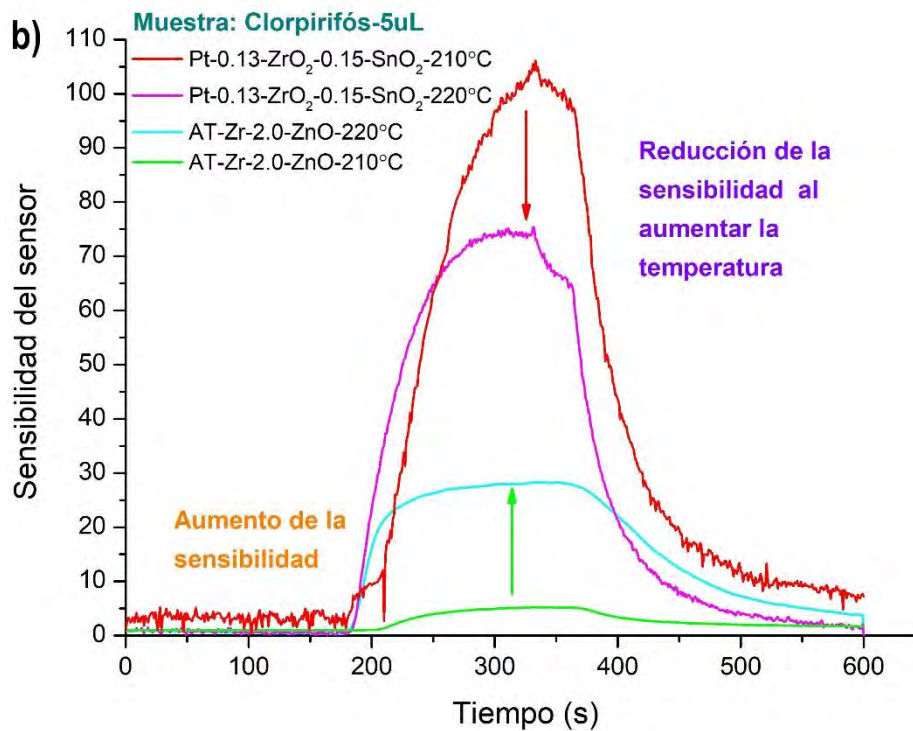
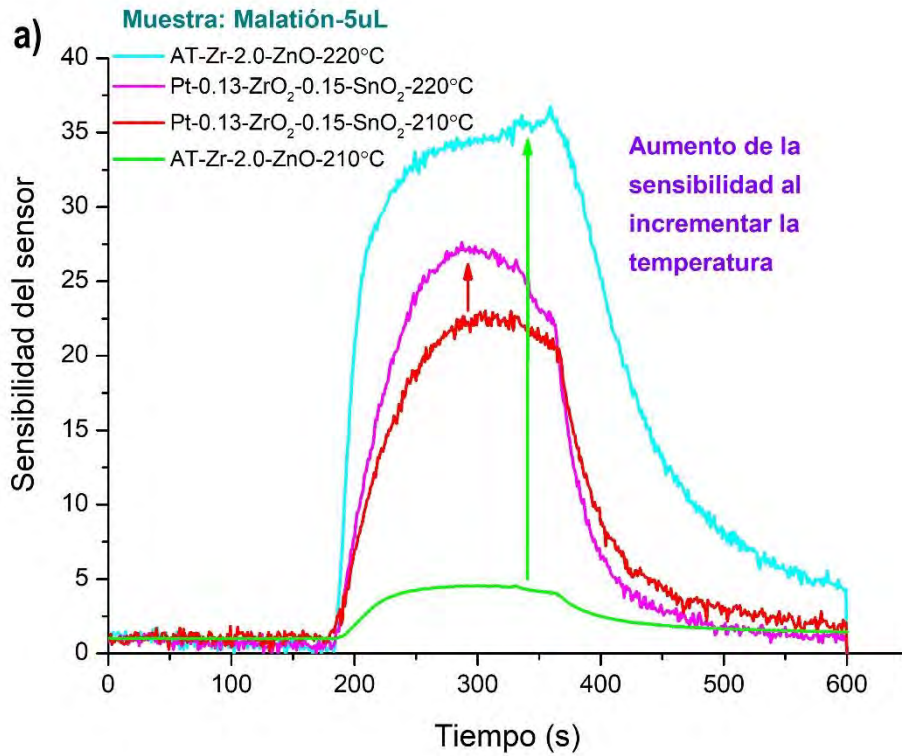


Figura 90. Resultados de la sensibilidad de los sensores S2 y S4 considerados en el arreglo mostrado en la Tabla 40 para las muestras a) M-5 μ L y b) C-5 μ L a temperaturas de 210 °C y 220 °C.

Otro factor importante en la respuesta de los sensores fue la morfología y el tamaño de las partículas. Los sensores que dieron las señales más intensas fueron los que presentaron un efecto plasmón pronunciado, esto se presentó en muestras con tamaños de partícula nanométricos. De acuerdo con esto y los resultados obtenidos experimentalmente, los mejores sensores fueron los basados en AT-Zr-ZnO y Pt-ZrO₂-SnO₂. Mientras que los sensores basados en Ag-ZnO (Anexo 5) no presentaron buenos resultados debido al tamaño micrométrico de sus partículas, lo cual redujo su sensibilidad. Esto estuvo de acuerdo con el efecto negativo de presentar tamaños de grano superiores al grosor de la capa de agotamiento ($d \gg L$).

Tabla 41. Arreglo de sensores a base de ZnO dopado con Zr y SnO₂ dopado con Pt y Zr.

| Sensor | Material |
|--------|---|
| S1 | AT-Zr-1.2-ZnO |
| S2 | AT-Zr-2.0-ZnO |
| S3 | Pt-0.13-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ |
| S4 | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ |

Adicionalmente, se realizaron los análisis de muestras de aire con Clorpirifós a concentraciones bajas (C-1 μ L, C-5 μ L y C-10 μ L), las cuales se prepararon según los detalles mostrados en la Tabla 38. La temperatura de los ensayos de sensado fue de 220°C y se usó el arreglo mostrado en la Tabla 41, la cual presentó dos sensores en común respecto al arreglo considerado en la Tabla 40.

Al comparar las intensidades de las señales de respuesta mostradas en las Figuras 91a y 91b, se observó que la señal de respuesta del sensor AT-Zr-2.0-ZnO se incrementó al exponerse a un mayor contenido de Clorpirifós en la muestra (C-10 μ L), de manera similar la señal del sensor Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂ presentó un aumento en su intensidad. Esta tendencia se presentó en menor magnitud para los sensores AT-Zr-1.2-ZnO y Pt-0.08-ZrO₂-0.15-SnO₂ debido a su menor sensibilidad por el Clorpirifós.

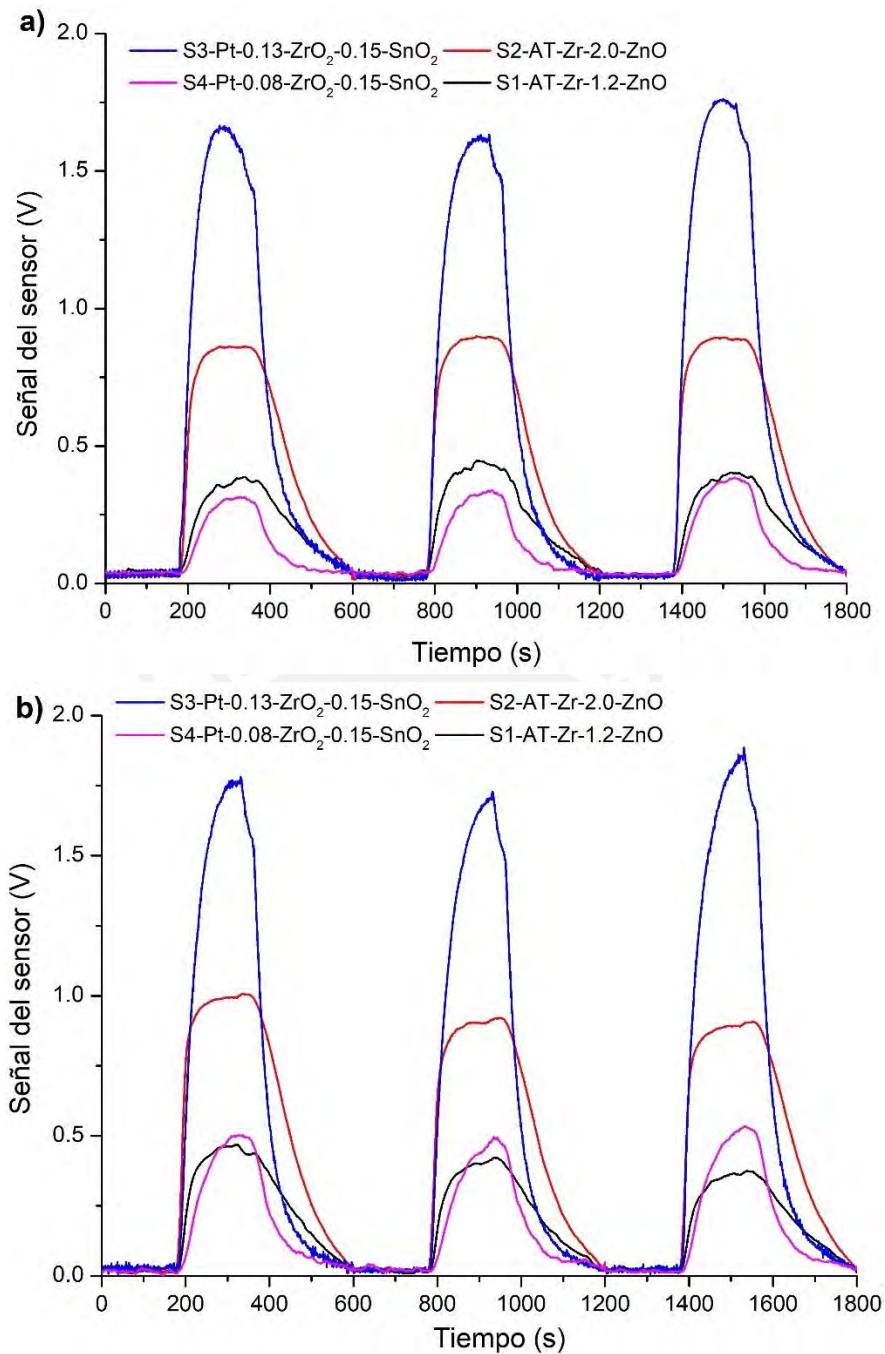


Figura 91. Señales de respuesta de los sensores más selectivos en presencia de a) C-5 μ L y b) C-10 μ L de Clorpirifós.

Se realizó el análisis PCA con los datos registrados para las muestras C-0 μ L, C-1 μ L, C-5 μ L y C-10 μ L usando las señales de los sensores más sensibles del arreglo indicado en la Tabla 41 (AT-Zr-2.0-ZnO y Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂). La Varianza Total Explicado con el análisis de componentes principales fue de 92% (Figura 92), lo cual resultó en la alta eficacia de este arreglo de sensores expuesto a Clorpirifós a bajas concentraciones.

El PCA mostrado en la Figura 92 logró una diferenciación de las muestras según el contenido de Clorpirifós, mostrando una separación de las muestras de aire sin

contaminación de aquellas muestras contaminadas con el pesticida a bajas concentraciones.

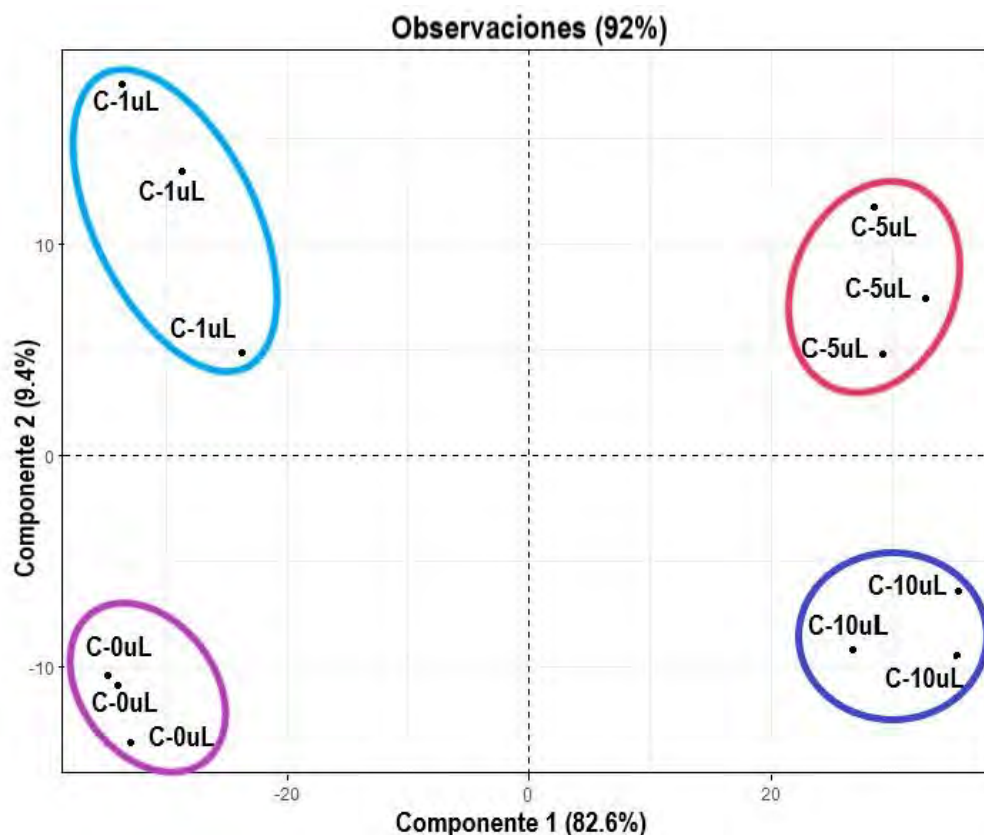


Figura 92. Resultados de PCA para muestras de aire con Clorpirifós (C-0 μ L, C-1 μ L, C-5 μ L y C-10 μ L) usando los sensores más sensibles (S2 y S3) del arreglo mostrado en la Tabla 41.

Por otro lado, el análisis PCA usando las señales de todos los sensores considerados en el arreglo mostrado en la Tabla 41 presentó una disminución en su eficacia al obtener una Varianza Total Explicada de 90.1% y no poder discriminar con claridad las muestras C-5 μ L y C-10 μ L, mostradas en la Figura 93. Esto reveló la importancia de obtener crecientes intensidades en las señales de respuesta de los sensores al incrementar el contenido del Clorpirifós en las suspensiones ensayadas. Al comparar las intensidades de las señales de respuesta de los sensores mostradas en las Figuras 91a y 91b para los sensores AT-Zr-1.2-ZnO y Pt-0.08-ZrO₂-0.15-SnO₂, no se observaron incrementos significativos asociados a un mayor contenido de Clorpirifós en la muestra C-10 μ L respecto a la muestra C-5 μ L.

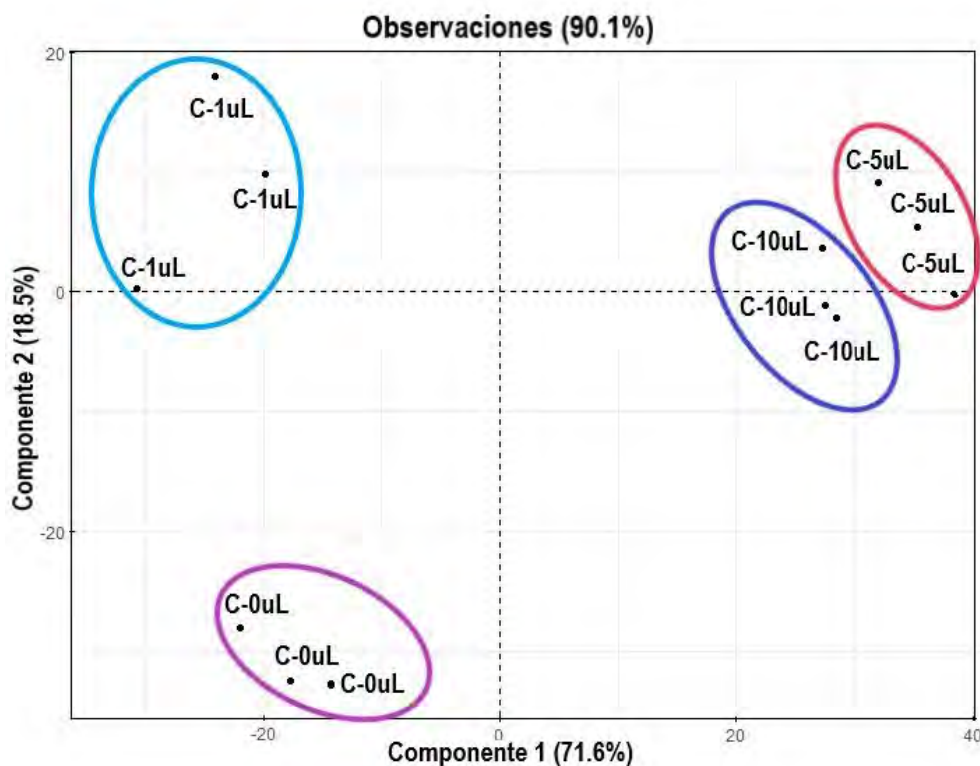


Figura 93. Resultados de PCA para muestras de aire con Clorpirifós (C-0 μ L, C-1 μ L, C-5 μ L y C-10 μ L) usando los cuatro sensores del arreglo mostrado en la Tabla 41.

Es importante resaltar que el efecto del dopante (Ag y Zr) produjo variaciones significativas en la conductividad del ZnO. Se pudo verificar que el dopaje con Zr incrementó la conductividad del ZnO, mientras que la Ag tuvo un efecto opuesto. El estudio computacional de Pala et. al.¹⁰⁷ reportó que el dopaje de ZnO por sustitución con Ag^+ ocurre preferentemente en la superficie del óxido metálico y esto reduce la energía de formación de vacancias de oxígeno (OVFE por sus siglas en inglés), mientras que el Zr^{+4} sustituye al Zn en toda la red y produce un incremento en la OVFE. El efecto del dopaje con Ag^+ y Zr^{+4} en la cantidad de portadores de carga en la red también es opuesto debido a que la sustitución de Zn^{+2} con Ag^+ produce un déficit de electrones en la red, mientras que el Zr^{+4} brinda electrones adicionales a la red⁸³.

En el caso del SnO_2 dopado con Pt, la mejor respuesta se obtuvo para el sensor Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂, el cual resultó de la mezcla sólida entre Pt-0.2-SnO₂ y Pt-0.05-ZrO₂-0.3-SnO₂. Por ello, este material presentó tanto Pt sustituido en la red como Pt en forma de agregados, que no se pudieron detectar por DRX. El efecto de los agregados de Pt se basó en su capacidad para promover la adsorción de especies de oxígeno en la superficie del sensor (efecto spill-over), lo cual potencia su sensibilidad, y en su capacidad para ser un sitio activo de las reacciones de oxidación de los pesticidas, en el caso de este estudio.

En base a lo discutido, se pudo plantear un posible mecanismo de interacción entre los sensores y los pesticidas. En el caso del sensor de ZnO dopado con Zr, según lo reportado en la literatura²⁰, se propone el reemplazo de las especies de oxígeno enlazadas al Zr por moléculas de pesticidas mediante enlaces con el oxígeno y azufre, los cuales se

encuentran enlazados al fósforo tanto en el caso del Malatión como del Clorpirifós. Luego se podría dar una reacción de oxidación¹⁰⁸ (Figuras 94 y 95), en la cual el Malaoxón se considera una de las más importantes especies finales de oxidación del Malatión. El proceso sería similar para el Clorpirifós, con el cual se podría obtener su derivado de oxidación llamado Clorpirifós-oxón.

En la Figura 94 se observa que el Zr se representó en dos puntos cercanos al exterior para fines prácticos, pero en realidad se debería encontrar en toda la red cristalina, ya que solo en la superficie podrían interactuar con los pesticidas.



Figura 94. Esquema de la posible interacción del Malatión con el sensor de AT-Zr-ZnO. Las especies de oxígeno se representaron con esferas naranjas y la capa de agotamiento de electrones con la franja blanca (entre el círculo azul y negro).



Figura 95. Esquema de la posible interacción del Clorpirifós con el sensor de Pt-Zr-SnO₂. Las especies de oxígeno se representaron con esferas naranjas y la capa de agotamiento de electrones con la franja turquesa (exterior al círculo azul).

En el caso del SnO₂ dopado con Pt se daría la misma reacción. El mecanismo podría darse de manera similar que en el Zr-ZnO mediante dos etapas, en la cual primero se formarían los enlaces con el Zr (indicado con el número 1 en la Figura 95) y luego se daría la oxidación

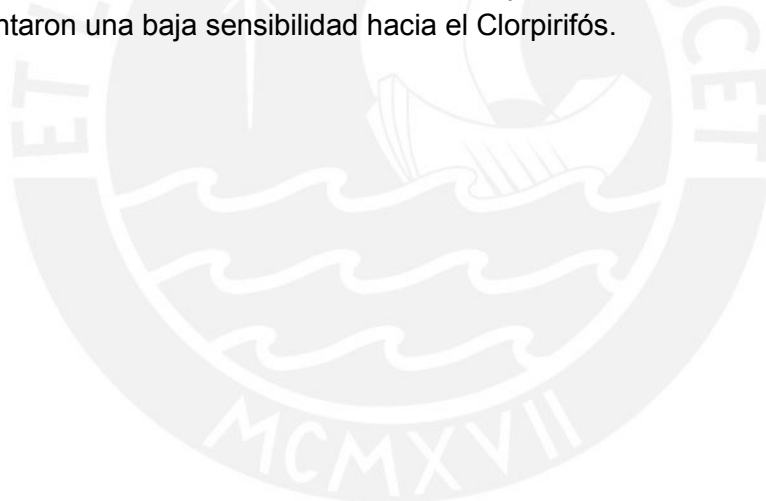
indicado con el número 3. Se puede considerar a la reacción de oxidación como proceso principal en el sentido de pesticidas y que este ocurrirá en zonas que contiene Zr. Por otro lado, se sabe que el Pt (representado como cúmulos rojos sobre la esfera exterior) también puede actuar como centro activo para reacciones de oxidación, por lo cual esta sería una ruta adicional para la reacción de oxidación del pesticida. El siguiente esquema (Figura 95) muestra el caso de la oxidación del Clorpirifós sobre el Pt-Zr-SnO₂.



6.0 CONCLUSIONES

- Se logró preparar óxidos de zinc nanoestructurados mediante la síntesis hidrotermal en autoclave con un rendimiento del 32 %. Mientras que el rendimiento varió ligeramente para los ZnO dopados con Zr (rendimiento promedio de 27.9 %) y Ag (rendimiento promedio de 41.5 %) según el contenido de estos. Se observó una tendencia de reducción del rendimiento de la síntesis del AT-Zr-ZnO al incrementar el contenido de Zr, mientras que el efecto fue opuesto para el AT-Ag-ZnO.
- Se realizó el dopaje de SnO₂ con Pt al 0.05 %, 0.1 % y 0,2 % w/w, y con Zr al 0.1 %, 0.3 % y 0.5 % w/w. La caracterización por DRX reveló alteraciones en la red debido al dopaje con Pt, en el cual la tensión de la red se incrementó a mayor contenido de Pt dopante.
- La caracterización por espectroscopia UV-Vis permitió identificar los materiales a base de ZnO nanoestructuradas. Este efecto plasmón se redujo por efecto de la calcinación de los materiales, pero se favoreció con el incremento de la concentración de los precursores en el rango entre 0.05M y 0.1M.
- La caracterización por SEM de los materiales de ZnO dopados con Zr permitió observar cambios en la morfología, confirmando el incremento en el tamaño de las partículas a dopajes del 2% w/w respecto del 1.2% w/w. El dopaje de ZnO con Ag produjo estructuras micrométricas, lo cual concordó con la reducción en el efecto plasmón.
- El análisis EDS permitió cuantificar el contenido superficial de Ag y Zr en óxidos de zinc dopados por el método hidrotermal en autoclave. Se cuantificó que las muestras AT-Ag-1.0-pH7 y AT-Ag-2.0-pH7 presentaron 0.84 y 1.92 % w/w de Ag, respectivamente. Además, las muestras AT-Zr-1.2-ZnO y AT-Zr-2.0-ZnO presentaron 0.44 y 1.9 % w/w de Zr, respectivamente.
- La caracterización por DRX permitió verificar el dopaje de ZnO con Ag y Zr, y el dopaje de SnO₂ con Pt debido a distorsiones en la red cristalina, que se identificó con la presencia de desplazamientos de los picos de difracción por efecto del dopaje. Se logró estimar los parámetros de la red hexagonal de las muestras de ZnO dopadas con Zr y Ag. El mayor radio iónico de Ag⁺ respecto al del Zr⁺⁴ resultó en distorsiones de red más significativas.
- El análisis por sorción de N₂ permitió cuantificar las áreas superficiales de las muestras AT-Ag-1.5-ZnO-pH7, Ag-1.5-ZnO-MW-30, AT-Zr-0.75-ZnO, Pt-0.1-SnO₂ y Pt-0.2-SnO₂, estas fueron 3, 3, 7, 10 y 9 m² g⁻¹, respectivamente. Se determinó la distribución de poros aplicando el método BJH, donde predominó la mesoporosidad para todas las muestras analizadas.
- Se observó que el efecto de la humedad en las respuestas de los sensores fue ligeramente mayor a 220°C respecto a 210°C. Mientras que la sensibilidad por el Malatión se potenció a 220°C para los mejores sensores (AT-Zr-2.0-ZnO y Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂). Además, el Clorpirifós se pudo detectar con mayor intensidad con el sensor Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂ a 210°C.

- Los análisis de componentes principales (PCA) mostraron la alta capacidad de los sensores de ZnO dopados con Zr para diferenciar muestras de aire con distintos contenidos de pesticidas, mientras que los sensores de SnO₂ dopados con Pt también los pudieron discriminar con una eficacia ligeramente menor según los valores de varianza total explicada obtenidas de los PCA.
- El mejor arreglo de sensores encontrado para el análisis de muestras de Malatión (M-10 μ L, M-20 μ L y M-30 μ L) se obtuvo con los sensores: AT-Zr-0.9-ZnO, AT-Zr-1.2-ZnO, AT-Zr-2.0-ZnO y AT-Zr-3.0-ZnO, cuyo PCA alcanzó una Varianza total explicada de 93.5 %. Mientras que el análisis de muestras de Clorpirifós (C-10 μ L, C-20 μ L y C-30 μ L), utilizando los sensores AT-Zr-1.2-ZnO, AT-Zr-2.0-ZnO, Pt-0.08-ZrO₂-0.15-SnO₂ y Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂, también presentó una importante capacidad de agrupación de muestras según el contenido de Clorpirifós (Varianza Total Explicada: 95.6%).
- El análisis PCA obtenido para las muestras de Clorpirifós a bajas concentraciones (C-1 μ L, C-5 μ L y C-10 μ L) con los sensores AT-Zr-2.0-ZnO y Pt-0.13-ZrO₂-0.15-SnO₂ alcanzó un alto valor en la Varianza Total Explicada de 92% y logró agrupar de manera adecuada las muestras según su contenido de Clorpirifós. La Varianza Total Explicada se redujo a un valor de 90.1% al analizar las señales de los sensores AT-Zr-1.2-ZnO y Pt-0.08-ZrO₂-0.15-SnO₂, los cuales presentaron una baja sensibilidad hacia el Clorpirifós.



7.0 BIBLIOGRAFÍA

1. Bergmann, A. J. *et al.* Multi-class chemical exposure in rural Peru using silicone wristbands. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **27**, 560–568 (2017).
2. Montoro, Y., Moreno, R., Gomero, L., Reyes, M. Características de uso de plaguicidas químicos y riesgos para la salud en agricultores de la sierra central del Perú characteristics of the use of chemical pesticides and health risks in farmers in the central highlands of Peru. *SciELO* **4**, 26–30 (2009).
3. Chico-ruíz, J., Guerrero-padilla, A. M. Uso de pesticidas en el Valle Santa Catalina, La Libertad (Peru). **31**, (2011).
4. Hammond Wagner, C., Cox, M., Bazo Robles, J. L. Pesticide lock-in in small scale Peruvian agriculture. *Ecol. Econ.* **129**, 72–81 (2016).
5. CBG Network. Conclusiones preliminares del Tribunal Ciudadano sobre el caso Taucamarca. 1–3 (2005).
6. Carod Benedico, E. Insecticidas organofosforados: ‘De la guerra química al riesgo laboral y doméstico’. *Medifam* **12**, 51–62 (2002).
7. Nakagawa, L. E., Potenza, M. R., Ichirraró, T. H., Papini, S. Persistence of chlorpyrifos in greenhouse air. *Arq. Inst. Biol. (Sao. Paulo)*. **83**, 1–4 (2016).
8. EPA. Method TO-10A: Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls in ambient air using low volume polyurethane foam (PUF) sampling followed by Gas Chromatographic Multi-Detector Detection (GC/MD). Center for Environmental Research Information (1999).
9. Cao, Y., Sun, X., Guo, Y. An electrochemical immunosensor based on interdigitated array microelectrode for the detection of chlorpyrifos. *Bioprocess Biosyst. Eng.* **38**, 307–313 (2015).
10. Dyk, J. S. V., Pletschke, B. Review on the use of enzymes for the detection of organochlorine, organophosphate and carbamate pesticides in the environment. *Chemosphere* **82**, 291–307 (2011).
11. Wang, F., Gu, H., Swager, T. M. Carbon nanotube/polythiophene chemiresistive sensors for chemical warfare agents. *J. Am. Chem. Soc.* 5392–5393 (2008).
12. Sha, S., Zhu, R., Herbert, M. B., Kalow, J. A., Swager, T. M. Chemical warfare simulant-responsive polymer nanocomposites: Synthesis and evaluation. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **55**, 3034–3040 (2017).

13. Jr, J. F. F., Hamaguchi, H., Yoon, B., Swager, T. M. Chemiresistor devices for chemical warfare agent detection based on polymer wrapped single-walled carbon nanotubes. *Sensors* **17**, 1–14 (2017).
14. Plonka, M., Walorczyk, S., Miszczyk, M., Kronenbach-Dylong, D. Simultaneous gas chromatographic determination of chlorpyrifos and its impurity sulfotep in liquid pesticide formulations. *J. Environ. Sci. Heal. Part B* **51**, 736–741 (2016).
15. Pelit, F. O., Pelit, L., Ertaş, H., Nil Ertaş, F. Development of a gas chromatographic method for the determination of Chlorpyrifos and its metabolite Chlorpyrifos-oxon in wine matrix. *J. Chromatogr. B* **904**, 35–41 (2012).
16. Colovic, M. B., Krstic, D. Z., Lazarevic-Pasti, T. D., Bondzic, A. M., Vasic, V. M. Acetylcholinesterase inhibitors: Pharmacology and toxicology. *Curr. Neuropharmacol.* **11**, 315–335 (2013).
17. El Peruano. Resolución Ministerial No. 1006-2016/MINSA. (2016).
18. Sun, X., Qiao, L., Wang, X. A novel immunosensor based on Au nanoparticles and polyaniline/multiwall carbon nanotubes/chitosan nanocomposite film functionalized interface. *Nano-Micro Lett.* **5**, 191–201 (2013).
19. Wang, Q., Xiong, Y., Lou, L. Review: Biosensor for detection of pesticide residue. *Am. J. Nano Res. Appl.* **3**, 18–22 (2015).
20. Singh, V. V., Martin, A., Kaufmann, K., De Oliveira, S. D. S., Wang, J. Zirconia/graphene oxide hybrid micromotors for selective capture of nerve agents. *Chem. Mater.* **27**, 8162–8169 (2015).
21. Gong, J., Miao, X., Wan, H., Song, D. Facile synthesis of zirconia nanoparticles-decorated graphene hybrid nanosheets for an enzymeless methyl parathion sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **162**, 341–347 (2012).
22. Liu, G., Lin, Y. Electrochemical sensor for organophosphate pesticides and nerve agents using zirconia nanoparticles as selective sorbents. *Anal. Chem.* **77**, 5894–5901 (2005).
23. Liu, G. *et al.* Nanoparticle-based electrochemical immunosensor for the detection of phosphorylated acetylcholinesterase: An exposure biomarker of organophosphate pesticides and nerve agents. *Chem. A Eur. J.* **14**, 9951–9959 (2008).
24. Rai, P., Raj, S., Ko, K. J., Park, K. K., Yu, Y. T. Synthesis of flower-like ZnO microstructures for gas sensor applications. *Sensors Actuators, B Chem.* **178**, 107–112 (2013).

25. Peng, C. *et al.* Synthesis of three-dimensional flower-like hierarchical ZnO nanostructure and its enhanced acetone gas sensing properties. *J. Alloys Compd.* **654**, 371–378 (2016).
26. Navale, S. T. *et al.* Solid-state synthesis strategy of ZnO nanoparticles for the rapid detection of hazardous Cl₂. *Sensors Actuators, B Chem.* **238**, 1102–1110 (2017).
27. Kocemba, I., Rynkowski, J. The influence of catalytic activity on the response of Pt/SnO₂ gas sensors to carbon monoxide and hydrogen. *Sensors Actuators, B Chem.* **155**, 659–666 (2011).
28. Umar, A., Khan, M. A., Kumar, R., Algarni, H. Ag-Doped ZnO nanoparticles for enhanced ethanol gas sensing application. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **18**, 3557–3562 (2018).
29. Tudor Kalit, M. Application of electronic nose and electronic tongue in the dairy industry. *Mljekarstvo* **64**, 228–244 (2014).
30. Electrónica, L. A. N., Novedosa, U. N. A. La nariz electrónica, una novedosa herramienta para el control de procesos y calidad en la industria agroalimentaria. 209–217 (2011).
31. Berna, A. Metal oxide sensors for electronic noses and their application to food analysis. *Sensors* **10**, 3882–3910 (2010).
32. Woods, H. F. Organophosphates. Committee on toxicity of chemicals in food, consumer products and the environment (1999).
33. Ministerio de Agricultura y Riego. Plaguicidas agrícolas restringidos y prohibidos en el Perú. SENASA (2018).
34. MINSA. Decreto Supremo N° 016-2000-AG 'Reglamento para el registro y control de plaguicidas químicos de uso agrícola'. (2000).
35. MINSA. Resolución Ministerial No. 1006-2016/MINSA. (2016).
36. MINAM. Decreto Supremo N° 003-2017-MINAM. *El Peruano* (2017).
37. Dai, H. *et al.* Investigation of indoor air pollution by chlorpyrifos: Determination of chlorpyrifos in indoor air and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in residents' urine as an exposure index. *Environ. Health Prev. Med.* **8**, 139–145 (2003).
38. Oregon State University. Biomarkers of exposure: Organophosphates. National Pesticide Information Center (2018).

39. Neri, G. Review: First fifty years of chemoresistive gas sensors. *Chemosensors* **3**, 1–20 (2015).
40. Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R. Electronic noses for environmental monitoring applications. *Sensors* **14**, 19979–20007 (2014).
41. Szulczyński, B., Gębicki, J. Currently commercially available chemical sensors employed for detection of volatile organic compounds in outdoor and indoor air. *Environments* **4**, 21 (2017).
42. Balaguru, R. J. B. Mimic of a gas sensor, metal oxide gas sensing mechanism, factors influencing the sensor performance and role of nanomaterials based gas sensors. *NPTEL* 1–30 (2019).
43. Rank, S. The influence of the electrode material on the sensor characteristics of SnO₂ thick film gas sensors. (Tübingen University, 2014).
44. Degler, D. Spectroscopic insights in the gas detection mechanism of tin dioxide based gas sensors. (Tübingen University, 2017).
45. Saito, N., Haneda, H. Hierarchical structures of ZnO spherical particles synthesized solvothermally. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, 064707 (2011).
46. Coulter, J. B., Birnie, D. P. Assessing Tauc plot slope quantification: ZnO thin films as a model system. *Phys. Status Solidi* **255**, 1–7 (2018).
47. Vaseem, M., Umar, A., Hahn, Y. B. ZnO nanoparticles: Growth, properties, and applications. *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications* **5**, 1–36 (2010).
48. Zhang, J. *et al.* Synthesis and magnetic properties of Zr doped ZnO nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 587 (2011).
49. Lee, J.-H., Kim, J. Y., Mirzaei, A., Kim, H., Kim, S. Significant enhancement of hydrogen-sensing properties of ZnO nanofibers through NiO loading. *Nanomaterials* **8**, 902 (2018).
50. Mirzaei, A., Leonardi, S. G., Neri, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. *Ceram. Int.* **42**, 15119–15141 (2016).
51. Ong, C. B., Ng, L. Y., Mohammad, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **81**, 536–551 (2018).

52. Thamima, M., Karuppuchamy, S. Microwave assisted synthesis of zinc oxide nanoparticles. *Int. J. ChemTech Res.* **8**, 250–256 (2015).
53. Kaur, Y., Bhatia, Y., Chaudhary, S., Chaudhary, G. R. Comparative performance of bare and functionalize ZnO nanoadsorbents for pesticide removal from aqueous solution. *J. Mol. Liq.* **234**, 94–103 (2017).
54. Herodotou, S., Treharne, R. E., Durose, K., Tatlock, G. J., Potter, R. J. The effects of Zr doping on the optical, electrical and microstructural properties of thin ZnO films deposited by atomic layer deposition. *Materials (Basel)*. **8**, 7230–7240 (2015).
55. Wang, J., Zhang, C. Y., Wu, Z. G., Yan, P. X. Effect of annealing on structural and optical properties of Zr doped ZnO film grown by RF magnetic sputtering. *Mater. Sci. Forum* **686**, 696–705 (2011).
56. Degler, D. *et al.* Structure and chemistry of surface-doped Pt:SnO₂ gas sensing materials. *RSC Adv.* **6**, 28149–28155 (2016).
57. Bai, J., Zhou, B. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications. *Chem. Rev.* **114**, 10131–10176 (2014).
58. Vitola, J., Pozo, F., Tibaduiza, D. A., Anaya, M. Distributed piezoelectric sensor system for damage identification in structures subjected to temperature changes. *Sensors* **17**, 1–26 (2017).
59. Tu, M. C. *et al.* Tuning pendant groups of polythiophene on carbon nanotubes for vapour classification. *Sensors Actuators, B Chem.* **247**, 916–922 (2017).
60. Ul Hassan Sarwar Rana, A., Kang, M., Kim, H. S. Microwave-assisted facile and ultrafast growth of ZnO nanostructures and proposition of alternative microwave-assisted methods to address growth stoppage. *Sci. Rep.* **6**, 1–13 (2016).
61. Cárcamo Cabrebra, H. A. Preparación y caracterización de sensores a base de zeolita con óxido de estaño dopado con Pt y su aplicación como nariz electrónica. Pontificia Universidad Católica del Perú. (2017).
62. Hong, C. *et al.* Ag-doped ZnO nanoellipsoids based highly sensitive gas sensor. *Mater. Express* **7**, 380–388 (2018).
63. Habib, I. Y. *et al.* Enhanced carbon monoxide-sensing properties of chromium-doped ZnO nanostructures. *Scientific Reports* **9**, 1–12 (2019).
64. Asar, T., Korkmaz, B., Özçelik, S. Effect of platinum doping on the structural and electrical properties of SnO₂ thin films. *J. Exp. Nanosci.* **11**, 1285–1306 (2016).

65. Food and Agriculture Organisation of The United Nations. *FAO specifications and evaluations: Chlorpyrifos*. (1994).
66. Velkoska-Markovska, L., Petanovska-Ilievska, B. Optimization and development of a SPE-HPLC-DAD method for the determination of malathion, fenitrothion, and parathion pesticide residues in apple juice. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **32**, 299–308 (2013).
67. Durán-Acevedo, M. C., Gualdron-Guerrero, E. O., Hernández-Ordoñez, M. Nariz electrónica para determinar el índice de madurez del tomate de árbol (*Cyphomandra Betacea* Sendt). *Ing. Investig. y Tecnol.* **15**, 351–362 (2014).
68. Feng, W. *et al.* Wet chemistry synthesis of ZnO crystals with hexamethylenetetramine(HMTA): Understanding the role of HMTA in the formation of ZnO crystals. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **41**, 462–469 (2016).
69. Neelu Chouhan. Silver nanoparticles: Synthesis, characterization and applications. *IntechOpen* 21–57 (2016).
70. Durmazel, S., Üzer, A., Erbil, B., Sayın, B., Apak, R. Silver nanoparticle formation-based colorimetric determination of reducing sugars in food extracts via Tollens' reagent. *ACS Omega* **4**, 7596–7604 (2019).
71. Thein, M. T., Pung, S. Y., Aziz, A., Itoh, M. The role of ammonia hydroxide in the formation of ZnO hexagonal nanodisks using sol-gel technique and their photocatalytic study. *J. Exp. Nanosci.* **10**, 1068–1081 (2015).
72. Liu, Y. *et al.* Novel and efficient synthesis of Ag-ZnO nanoparticles for the sunlight-induced photocatalytic degradation. *Appl. Surf. Sci.* **476**, 632–640 (2019).
73. Saoud, K. *et al.* Synthesis of supported silver nano-spheres on zinc oxide nanorods for visible light photocatalytic applications. *Mater. Res. Bull.* **63**, 134–140 (2015).
74. Kim, S. H., Umar, A., Kumar, R., Algarni, H., Kumar, G. Facile and rapid synthesis of ZnO nanoparticles for photovoltaic device application. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, 6807–6812 (2015).
75. Chen, L. J., Chuang, Y. J. Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal zinc oxide nanorods with a hexamethylenetetramine (HMTA) template-assisted at a low temperature. *Mater. Lett.* **68**, 460–462 (2012).

76. Kale, R. B., Hsu, Y. J., Lin, Y. F., Lu, S. Y. Hydrothermal synthesis, characterizations and photoluminescence study of single crystalline hexagonal ZnO nanorods with three dimensional flowerlike microstructures. *Superlattices Microstruct.* **69**, 239–252 (2014).
77. Yin, Z. *et al.* Aligned hierarchical Ag/ZnO nano-heterostructure arrays via electrohydrodynamic nanowire template for enhanced gas-sensing properties. *Sci. Rep.* **7**, 1–10 (2017).
78. Kadam, A. N. *et al.* Facile synthesis of Ag-ZnO core-shell nanostructures with enhanced photocatalytic activity. *J. Ind. Eng. Chem.* **61**, 78–86 (2018).
79. Patiño-Herrera, R. *et al.* Antimycotic activity of zinc oxide decorated with silver nanoparticles against Trichophyton mentagrophytes. *Powder Technol.* **327**, 381–391 (2018).
80. Tsai, Y. T. *et al.* High sensitivity of NO gas sensors based on novel Ag-doped ZnO nanoflowers enhanced with a UV light-emitting diode. *ACS Omega* **3**, 13798–13807 (2018).
81. Sultana, S., Rafiuddin, Khan, M. Z., Shahadat, M. Development of ZnO and ZrO₂ nanoparticles: Their photocatalytic and bactericidal activity. *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 886–891 (2015).
82. Kumaresan, S., Vallalperuman, K., Sathishkumar, S. A Novel one-step synthesis of Ag-doped ZnO nanoparticles for high performance photo-catalytic applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 5872–5879 (2017).
83. Murtaza, G. *et al.* Structural and magnetic studies on Zr doped ZnO diluted magnetic semiconductor. *Curr. Appl. Phys.* **14**, 176–181 (2014).
84. Moghri Moazzen, M. A., Borghei, S. M., Taleshi, F. Change in the morphology of ZnO nanoparticles upon changing the reactant concentration. *Appl. Nanosci.* **3**, 295–302 (2013).
85. Hassan, M. *et al.* Structural and morphological properties of Zn_{1-x}Zr_xO with room-temperature ferromagnetism and fabricated by using the co-precipitation technique. *J. Korean Phys. Soc.* **70**, 460–464 (2017).
86. Rajkumar, P. V., Ravichandran, K., Karthika, K., Sakthivel, B., Muralidharan, B. Enhancement of electrical conductivity of sol-gel doped ZnO films through Zr doping and vacuum annealing. *Mater. Technol.* **00**, 1–7 (2016).

87. Parangusan, H., Ponnamma, D., Al-Maadeed, M. A. A. Effect of cerium doping on the optical and photocatalytic properties of ZnO nanoflowers. *Bull. Mater. Sci.* **42**, (2019).
88. Mosquera, E. *et al.* Zinc oxide nanoparticles with incorporated silver: Structural, morphological, optical and vibrational properties. *Appl. Surf. Sci.* **347**, 561–568 (2015).
89. Marouf, S., Beniaiche, A., Guessas, H., Azizi, A. Morphological, structural and optical properties of ZnO thin films deposited by dip coating method. *Mater. Res.* **20**, 88–95 (2017).
90. Chinnasamy, M., Balasubramanian, K. Dopant induced local vibrational modes and fano scattering in Ag doped ZnO microrods. *Spectrochim. Acta-Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **199**, 322–327 (2018).
91. Mazumder, N., Bharati, A., Saha, S., Sen, D., Chattopadhyay, K. K. Effect of Mg doping on the electrical properties of SnO₂ nanoparticles. *Curr. Appl. Phys.* **12**, 975–982 (2012).
92. Murata, N., Suzuki, T., Kobayashi, M., Togoh, F., Asakura, K. Characterization of Pt-doped SnO₂ catalyst for a high-performance micro gas sensor. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 17938–17946 (2013).
93. Cobos, J. A. Metal additive distribution in TiO₂ and SnO₂ semiconductor gas sensor nanostructured materials. (Universidad de Barcelona, 2001).
94. Cabot, A. *et al.* Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol–gel nanocrystals for gas sensors. (2000).
95. Martyła, A., Kopczyk, M., Marciniak, P., Przekop, R. One-pot method of synthesis of Pt/SnO₂ system and its electrocatalytic activity. *Chem. Cent. J.* **8**, 1–10 (2014).
96. Khan, M. F. *et al.* Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: Potential role as nano-antibiotics. *Sci. Rep.* **6**, 1–12 (2016).
97. Khan, I., Khan, S., Nongjai, R., Ahmed, H., Khan, W. Structural and optical properties of gel-combustion synthesized Zr doped ZnO nanoparticles. *Opt. Mater. (Amst)*. **35**, 1189–1193 (2013).
98. Prabakaran, E., Pillay, K. Synthesis of N-doped ZnO nanoparticles with cabbage morphology as a catalyst for the efficient photocatalytic degradation of methylene blue under UV and visible light. *RSC Adv.* **9**, 7509–7535 (2019).

99. Amalric-Popescu, D. Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂. *Catal. Today* **70**, 139–154 (2001).
100. Liu, Y. *et al.* Novel and efficient synthesis of Ag-ZnO nanoparticles for the sunlight-induced photocatalytic degradation. *Appl. Surf. Sci.* **476**, 632–640 (2019).
101. Zhou, F. *et al.* Doping Ag in ZnO nanorods to improve the performance of related enzymatic glucose sensors. *Sensors (Switzerland)* **17**, (2017).
102. Rajan, A., Yadav, H. K., Gupta, V., Tomar, M. Sol-gel derived Ag-doped ZnO thin film for UV photodetector with enhanced response. *J. Mater. Sci.* **48**, 7994–8002 (2013).
103. Ismail, M. A., Taha, K. K., Modwi, A., Khezami, L. ZnO nanoparticles: Surface and X-ray profile analysis. *J. Ovonic Res.* **14**, 381–393 (2018).
104. Bakrania, S. D., Wooldridge, M. S. The effects of two thick film deposition methods on tin dioxide gas sensor performance. *Sensors* **9**, 6853–6868 (2009).
105. Han, D. S., Park, J. H., Kang, Y. J., Park, J. W. Effects of zirconium doping on the characteristics of tin oxide thin film transistors. *Microelectron. Reliab.* **53**, 1875–1878 (2013).
106. Cho, B., Lee, K., Pyo, S., Kim, J. Fabrication and characterization of VOC sensor array based on SnO₂ and ZnO nanoparticles functionalized by metalloporphyrins. *Micro Nano Syst. Lett.* **6**, (2018).
107. Pala, R. G. S., Metiu, H. Modification of the oxidative power of ZnO(1010) surface by substituting some surface Zn atoms with other metals. *J. Phys. Chem. C* **111**, 8617–8622 (2007).
108. Li, W. *et al.* Transformation pathway and toxicity assessment of malathion in aqueous solution during UV photolysis and photocatalysis. *Chemosphere* **234**, 204–214 (2019).

ANEXO 1. Composición de óxidos de estaño dopado con Pt y ZrO₂

Los óxidos de estaño dopado con Pt y ZrO₂ preparados por mezcla mecánica de los materiales indicados en la Tabla 19 en proporción 1:1. La composición teórica de los materiales resultantes se calculó como el promedio de las composiciones de los óxidos metálicos usados en cada mezcla.

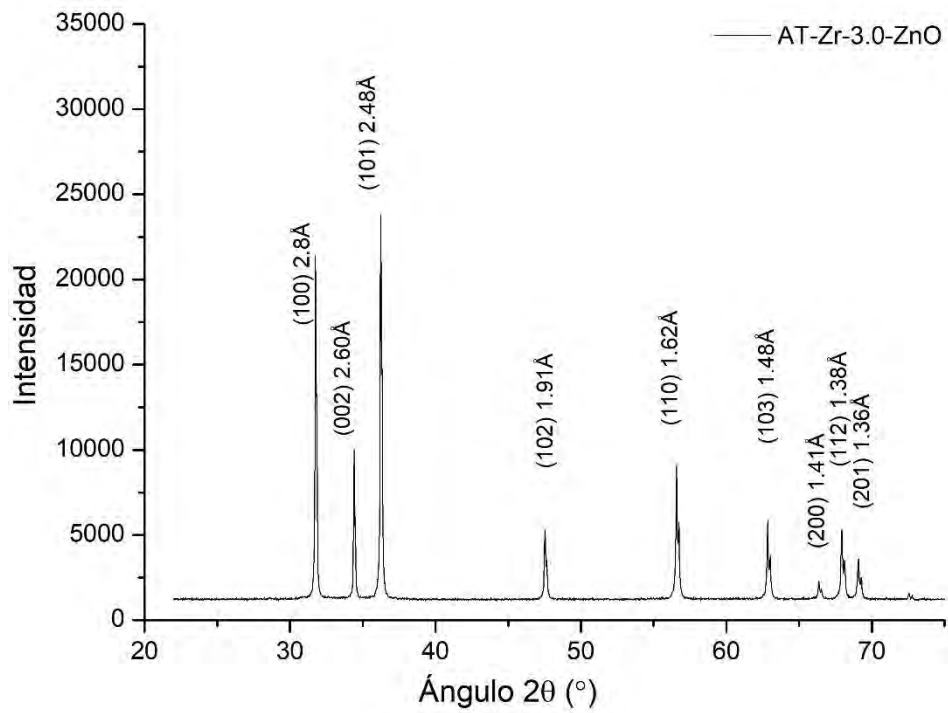
Por ejemplo, para la mezcla entre Pt-0.05-ZrO₂-0.3-SnO₂ y Pt -0.1-SnO₂ se obtuvo el material Pt-0.08-ZrO₂-0.15-SnO₂. La composición teórica se calculó mediante un promedio aritmético de la siguiente manera:

$$\%Pt = \frac{0.05 + 0.1}{2} = 0.08$$

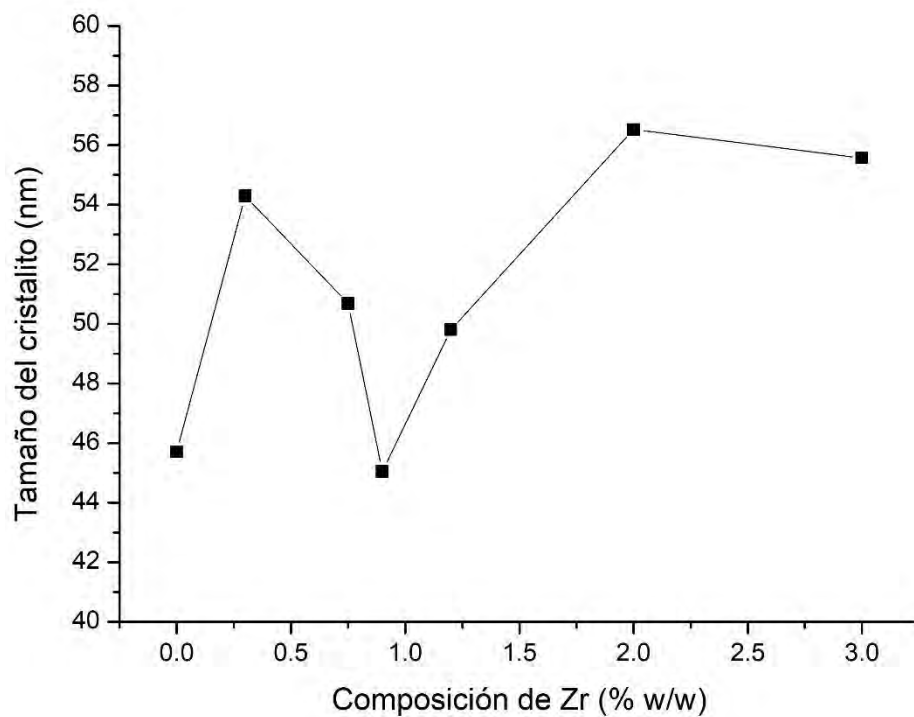
$$\%ZrO_2 = \frac{0.3 + 0.0}{2} = 0.15$$

| Componentes de la mezcla | Óxido de estaño dopado | Proporción teórica de Pt promedio | Proporción teórica de ZrO ₂ promedio |
|--|---|-----------------------------------|---|
| Pt-0.05-SnO ₂ y Pt -0.1-SnO ₂ | Pt-0.08-SnO ₂ | 0.08 | 0.0 |
| Pt-0.05-ZrO ₂ -0.3-SnO ₂ y Pt -0.1-SnO ₂ | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ | 0.08 | 0.15 |
| Pt-0.05-ZrO ₂ -0.5-SnO ₂ y Pt -0.1-SnO ₂ | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.25-SnO ₂ | 0.08 | 0.25 |
| Pt-0.05-ZrO ₂ -0.7-SnO ₂ y Pt -0.1-SnO ₂ | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.35-SnO ₂ | 0.08 | 0.35 |
| Pt-0.05-SnO ₂ y Pt -0.2-SnO ₂ | Pt-0.13-SnO ₂ | 0.13 | 0.0 |
| Pt-0.05-ZrO ₂ -0.3-SnO ₂ y Pt -0.2-SnO ₂ | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.15-SnO ₂ | 0.13 | 0.15 |
| Pt-0.05-ZrO ₂ -0.5-SnO ₂ y Pt -0.2-SnO ₂ | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.25-SnO ₂ | 0.13 | 0.25 |
| Pt-0.05-ZrO ₂ -0.7-SnO ₂ y Pt -0.2-SnO ₂ | Pt-0.08-ZrO ₂ -0.35-SnO ₂ | 0.13 | 0.35 |

ANEXO 2. Difracción de rayos X de la muestra AT-Zr-3.0-ZnO

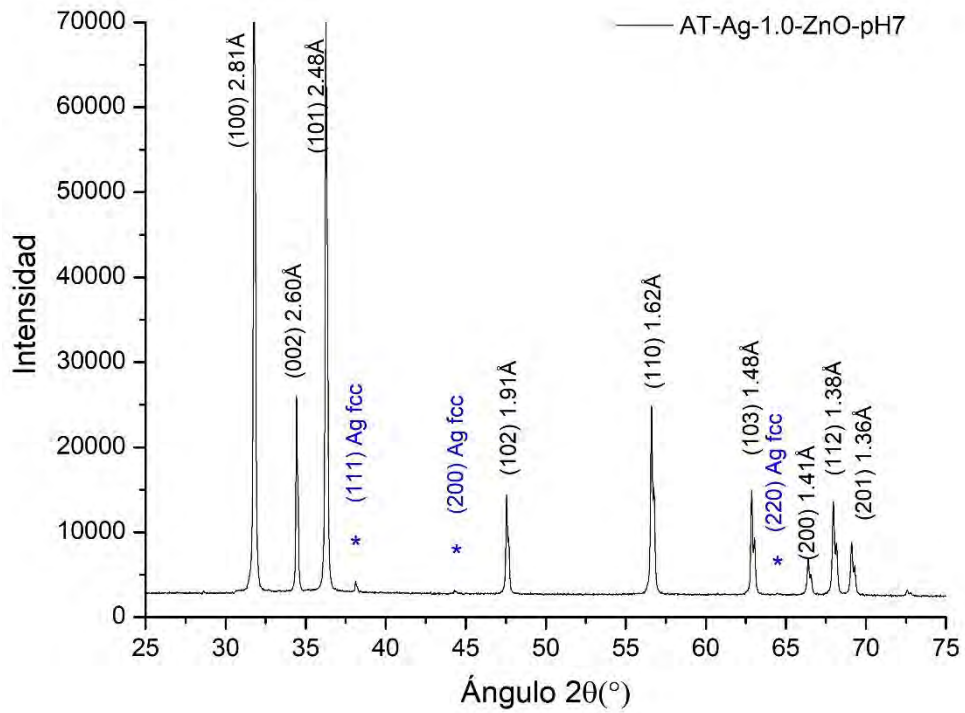


ANEXO 3. Tendencia del tamaño del cristalito para las muestras AT-Zr-ZnO

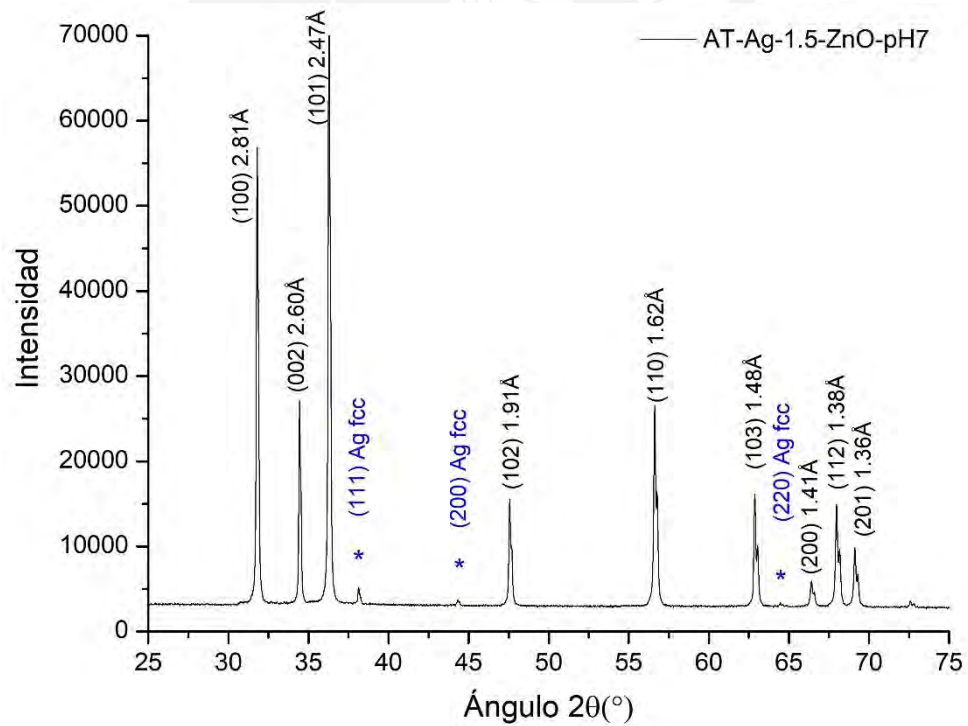


ANEXO 4. Difracción de rayos X de AT-Ag-ZnO a pH 7 y pH 9

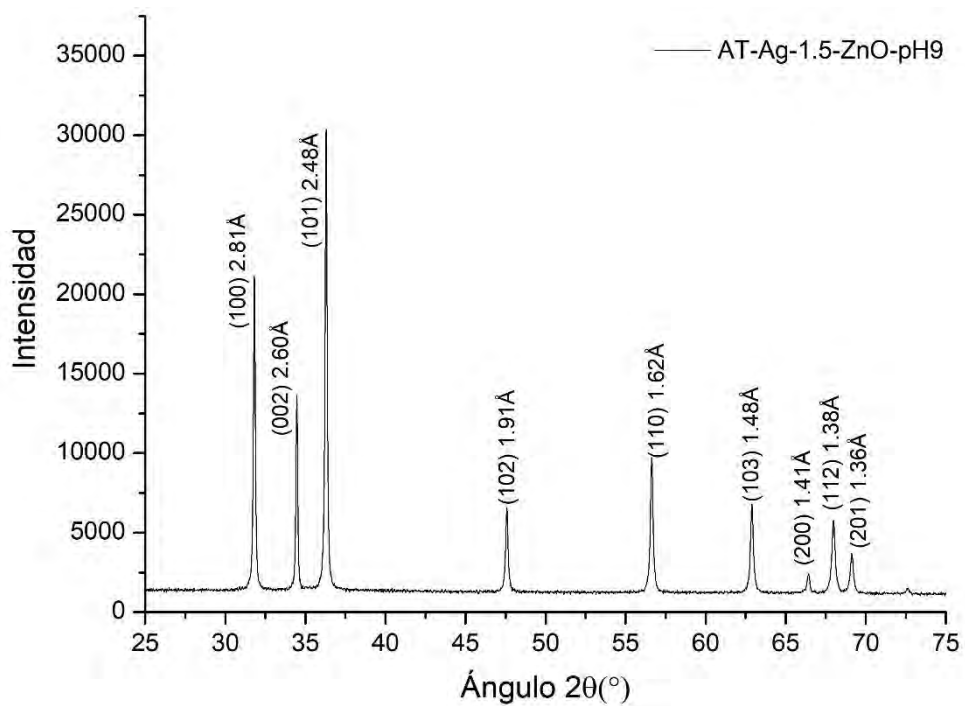
a) Difracción de rayos X de la muestra AT-Ag-1.0-pH7



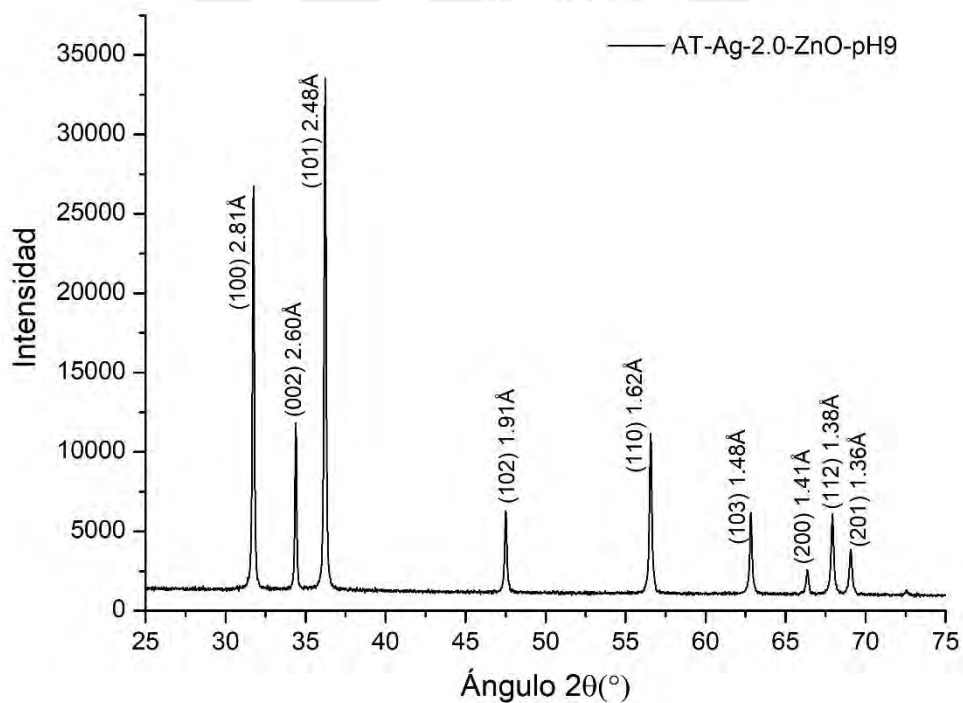
b) Difracción de rayos X de la muestra AT-Ag-1.5-pH7



c) Difracción de rayos X de la muestra AT-Ag-1.5-pH9



d) Difracción de rayos X de la muestra AT-Ag-2.0-pH9



ANEXO 5. Señales de respuesta para el arreglo mostrado en la Tabla 40 para las muestras C-5 μ L y M-5 μ L.

