



Universidad Nacional
SAN LUIS GONZAGA



Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional

Esta licencia permite a otras combinar, retocar, y crear a partir de su obra de forma no comercial, siempre y cuando den crédito y licencia a nuevas creaciones bajo los mismos términos.

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>



EVALUACION DE ORIGINALIDAD

CONSTANCIA

El que suscribe, deja constancia que se ha realizado el análisis con el software de verificación de similitud al **BORRADOR DE TESIS** cuyo título es:

"ESTUDIO DE LA SENSIBILIDAD DE LA CAPACITANCIA DE LOS SENSORES INTERDIGITALES BASADO EN GRAFENO PARA IONES DE NITRATOS EN SUELO"

Presentado por:

LIHUISI JUAREZ ALEX YASMANY

De la **MAESTRÍA EN AGRONOMÍA** mención **PRODUCCIÓN AGRÍCOLA**.

Que, se ha recibido del operador del programa informático evaluador de originalidad de la Escuela de Posgrado de la UNICA, el informe automatizado de originalidad, el mismo que concluye de la siguiente manera:

El documento de investigación APRUEBA los criterios de originalidad con un porcentaje de similitud de 9%.

Para dar fe, se adjunta al presente el reporte de similitud de las bases de datos de iThenticate. En Ica 29 de noviembre de 2023

Atentamente


UNIVERSIDAD NACIONAL "SAN LUIS GONZAGA"
ESCUELA DE POSGRADO
Dr. LUIS ALBERTO PECHO TATAJE
Director (e)

**UNIVERSIDAD NACIONAL "SAN LUIS GONZAGA"
VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN
ESCUELA DE POSGRADO**

MAESTRIA: AGRONOMIA

MENCION: PRODUCCIÓN AGRICOLA



TESIS

**ESTUDIO DE LA SENSIBILIDAD DE LA CAPACITANCIA DE
LOS SENSORES INTERDIGITALES BASADO EN GRAFENO
PARA IONES DE NITRATOS EN SUELO**

Línea de investigación: Ciencias Naturales, Ingeniería y Ciencias Sostenibles.

PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO

PRESENTADO POR:

ALEX YASMANY LIHUISI JUAREZ

ICA – PERÚ

2023

DEDICATORIA

Este trabajo de tesis está dedicada al incansable apoyo de mi madre y mis queridos hermanos que siempre forjaron en mi la perseverancia, humildad y amor por la vida.

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento eterno al gran amigo y profesional Ing. Jimmy Diestin Ludeña Choez, por haberme dado la oportunidad de poder hacer el trabajo en convenio con la Universidad Católica San Pablo de Arequipa. También agradecimiento especial y sin ningún orden en particular a mis asesores Dr. Jorge Magallanes y al Msc. Holger Saul Pérez Montano por su apoyo y consejos en el desarrollo de este trabajo de tesis. También un agradecimiento especial a PROCIENCIA y al BANCO MUNDIAL por el apoyo brindado a este trabajo de investigación como parte del proyecto N°025-2018 FONDECYT-BM

ÍNDICE

INDICE	iii
Lista de Tablas	vi
Lista de Figuras	vii
1 MARCO TEORICO	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Bases Teóricas	3
1.2.1 Productividad agrícola	3
1.2.2 El suelo	4
1.2.3 Nitrógeno en el suelo	4
1.2.4 Absorción del nitrógeno por las plantas	5
1.2.5 Ciclo del nitrógeno	5
1.2.6 Mineralización del nitrógeno.....	6
1.2.7 Validación de métodos analíticos	7
1.2.8 Norma Técnica Peruana NTP-ISO/IEC 17025.....	7
1.2.9 Parámetros de validación	8
1.2.10 Linealidad	8
1.2.11 Precisión	8
1.2.12 Exactitud.....	8
1.2.13 Limite de detección	9
1.3 Marco Conceptual	9
1.3.1 Metodologías estandar de detección de nitratos en el suelo	9
1.3.2 Capacitores interdigitales	10
1.3.3 Sensores interdigitales basado en grafeno.....	10
1.3.4 Grafeno	11
1.3.5... Métodos de inducción de grafeno.....	12
2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	16

2.1	Situación Problemática	16
2.2	Formulación del Problema	17
2.2.1	Problema General.....	17
2.2.2	Problemas Específicos	17
2.3	Justificación e Importancia de la Investigación	17
2.4	Objetivos de la Investigación.....	18
2.4.1	Objetivo General	18
2.4.2	Objetivos Específicos	18
2.5	Hipotesis de la Investigación	18
2.5.1	Hipótesis General	18
2.5.2	Hipótesis Específicos	18
2.6	Variables de la Investigación	19
2.6.1	Identificación de Variables	19
2.6.2	Operacionalización de Variables.....	19
3	METODOLOGIADELAINVESTIGACION.....	20
3.1	Tipo, Nivel y Diseno de la Investigación	20
3.2	Población y Muestra.....	20
3.2.1	Formas de comprobación.....	21
3.3	Localizacion.....	21
4	TECNICAS E INSTRUMENTOS DE INVESTIGACIÓN.....	22
4.1	Técnicas de Recolección de Datos	22
4.2	Instrumentos de Recoleccion de Datos.....	23
4.3	Técnicas de Procesamiento, Análisis e Interpretación de Resultados	24
4.3.1	Material y equipos	24
4.3.2	Preparación de las soluciones de nitratos.....	25
4.3.3	Mediciones en frecuencia	25
4.3.4	Repetitibilidad de resultados.....	25
4.3.5	Compensación por temperatura.....	25

4.3.6	Validación del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno	25
5	CONTRASTACION DE HIPOTESIS	27
6	PRESENTACIÓN, INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	28
6.1	Modelo del sensor capacitivo interdigital.....	28
6.2	Resultados.....	32
6.2.1	Protocolo experimental.....	32
6.2.2	Resultados.....	35
6.3	Discusión de Resultados.....	39
6.3.1	Linealidad.....	39
6.3.2	Precisión.....	39
6.3.3	Exactitud.....	41
6.3.4	Límite de detección.....	40
7.	Referencias	42

LISTA DE TABLAS

4.1	Coordenadas UTM de los nodos donde se han extraído las muestras de suelo Agrícola.....	22
4.2	Dimensiones del capacitor interdigital mostrado en la Figura 6.1	29
4.3	Conjunto de parámetros de configuración de la impresora láser para obtener grafeno.....	30
4.4	Concentraciones de soluciones utilizadas en las mediciones del valor de impedancia...	32
4.5	Configuración utilizada para realizar las mediciones con el medidor de impedancia LCR.....	33
4.6	Lecturas de valor de impedancias y el nivel de concentración de nitratos para cada uno de los 4 nodos donde a dos profundidades (10 y 20 cm)	38
4.7	Valores estadísticos de la impedancia (Z) realizando tres mediciones con el sensor capacitivo interdigital usando distintos niveles de concentración de nitratos.	39
4.8	Variabilidad de los resultados experimentales con respecto a los valores teóricos usando el porcentaje de error en la medida de la impedancia Z	40

LISTA DE FIGURAS

1.1 Nutrientes fundamentales para el adecuado desarrollo y crecimiento de las plantas....	4
1.2 Ciclo del nitrógeno.....	7
1.3 Principio de funcionamiento de un sensor capacitivo interdigital. a) Líneas de campo electromagnético; y, b) sensor interdigital.....	12
1.4 Estructura básica del grafeno.....	13
1,5 Obtención de grafeno por exfoliación mecánica con cinta adhesiva.....	14
1.6 Obtención de grafeno en fase líquida. Se aplica un disolvente y utilizando un generador de ultrasonido se separan las capas de grafeno para luego ser exfoliadas ...	14
1.7 Obtención química del grafeno. Se utiliza átomos de carbono descompuestos sobre Níquel a alta temperatura. El grafeno se deposita sobre el metal. Luego del enfriamiento se procede a exfoliar.....	14
1.8 Obtención de grafeno por aplicación de láser. Se aplica rayos de longitudes de onda del espectro visible sobre láminas de polimida.....	15
1.9 Distribución geográfica de los 4 sitios donde fueron extraídos muestras de suelo agrícola.....	23
1.10 Detalle de las dimensiones del Capacitor Interdigital.....	29
1.11 Modelo 3D implementado en el software HFSS (dimensiones se muestran en la Tabla 6.1).....	30
1.12 Prototipo de capacitor interdigital fabricado en grafeno inducido sobre poliamida.....	31
1.13 Sistema de medición de impedancia usando el sensor capacitivo interdigital basado en grafeno.....	32
1.14 Sensor Capacitivo interdigital basado en grafeno conectado al medidor LCR.....	33
1.15 Medición del parámetro Z en función de la temperatura a una frecuencia de 5200Hz.....	34
1.16 Medición del parámetro Z utilizando como medio las distintas concentraciones de Nitratos mostrada en la Tabla 6.3 a una frecuencia de 5200Hz. (a) Comportamiento exponencial de la impedancia y (b) Detalle de la variación de impedancia para concentraciones mayores de 20pp.....	35
1.17 Curva de ajuste de la medida de la impedancia Z en función de la concentración de nitratos a una frecuencia de 5200Hz.....	36
1.18 Tres lecturas del valor de la impedancia en función del nivel de concentración	

De nitratos para una Frecuencia de $F = 5200\text{Hz}$. (a) Primera lectura, (b) Segunda lectura y (c) Tercera lectura.....39

RESUMEN

Un aspecto fundamental para incrementar la productividad agrícola y que esta sea de buena calidad es realizar un adecuado control de la cantidad de nutrientes que reciben las plantas; siendo el nitrógeno uno de los nutrientes más importantes para el adecuado desarrollo y crecimiento de las mismas y que cuyo control contribuye a la conservación del medio ambiente. A pesar que el nitrógeno es abundante en nuestro planeta, el nitrógeno se encuentra en su mayoría en la atmósfera y las plantas no pueden absorber este nutriente con facilidad; sin embargo y gracias a un proceso natural llamado ciclo del nitrógeno, este nutriente pasa al suelo en forma de nitratos y amoniacos, soluciones que pueden ser absorbidos por las plantas. Tradicionalmente, la cuantificación de la concentración de nitratos se realiza mediante métodos como la cromatografía iónica realizados en un laboratorio, lo que conlleva a problemas como, por ejemplo, tiempo de procesamiento de las muestras, complejidad en el mismo proceso de análisis y personal profesional capacitado para la manipulación de dichos equipos de análisis. Existen sensores que utilizan principios electroquímicos; sin embargo, presentan limitaciones tales como su complejidad a la hora de su fabricación, costos y dificultades para realizar mediciones en tiempo real. Recientemente, se han desarrollado tecnología de sensores donde se aprovecha sus características eléctricas tales como los sensores capacitivos interdigitales cuyo principio se basa en la generación de un campo eléctrico, de tal manera que si aplicamos un campo eléctrico sobre una solución por ejemplo concentración de nitratos se produciría una alteración del campo eléctrico generando cambios en parámetros como la impedancia eléctrica (Z) relacionada inversamente con la conductividad eléctrica. Sin embargo, los materiales usados para la fabricación de estos sensores son de origen metálico siendo poco atractivos para aplicaciones agrícolas debido a la corrosión. Debido a este problema se desarrollaron distintos materiales, entre los que destaca el grafeno que ha mostrado ser entre muchas de sus propiedades un material mecánicamente fuerte y con muy buena conductividad eléctrica. En este trabajo de tesis se realiza el estudio de la sensibilidad de la capacitancia de un sensor capacitivo interdigital basado en grafeno aplicado a las mediciones de concentraciones de nitratos. De acuerdo a los resultados obtenidos, el sensor capacitivo interdigital muestra en general repetibilidad en las mediciones sobre todo para concentraciones mayores de 10ppm . Además, el sensor presenta una variabilidad alrededor del 16%, esta variabilidad podría deberse a la contribución de la matriz o línea base (Agua pura tipo I). También se calcula el límite de detección del sensor cuyo resultado es de 1.71ppm . Por último, se realizaron mediciones de concentraciones de nitratos sobre muestras de suelo agrícola mostrando diferencias en las lecturas con respecto al método de cromatografía iónica. Esta diferencia se debe a las diferentes metodologías usadas en el cálculo de la concentración de nitratos y al proceso de fertilización que se aplicó al campo de cultivo pocas semanas antes. A pesar de la diferencia en las medidas del sensor con el de la cromatografía iónica, ambos procedimientos mostraron una elevada cantidad de concentración de nitratos, llegando a su punto de saturación en el caso del sensor

capacitivo interdigital.

Palabras clave:

Sensor capacitivo interdigital, grafeno, concentración de nitratos

ABSTRAC

A fundamental aspect to increase agricultural productivity and for it to be of good quality is to carry out an adequate control of the amount of nutrients that the plants receive; Nitrogen being one of the most important nutrients for the proper development and growth of plants and whose control contributes to the conservation of the environment. Although nitrogen is abundant on our planet, most of it is found in the atmosphere and plants cannot easily absorb this nutrient; however, thanks to a natural process called the nitrogen cycle, this nutrient passes into the soil and is absorbed by plants, but in the form of nitrates. Traditionally, the quantification of the concentration of nitrates is carried out using methods such as ion chromatography performed in a laboratory, which leads to problems such as sample processing time, complexity in the sample analysis process itself, and professional staff trained to handle such analysis equipment. There are sensors that use electrochemical principles; However, they have limitations such as its complexity at the time of its manufacture, costs and difficulties in real-time measurements. Recently, sensor technology has been developed where its characteristics are used. such as interdigital capacitive sensors whose principle is based on the generation of an electric field, in such a way that if we apply an electric field to a solution, for example, a concentration of nitrates, an alteration of the electric field will be produced, generating changes in parameters such as the electric impedance (Z) inversely related to the conductivity electrical. However, the materials used in these sensors are of metallic origin, making them unattractive for agricultural applications due to corrosion. Due to this problem, different materials were developed, among which graphene stands out, which has shown to be, among many of its properties, a mechanically strong material and with very good electrical conductivity. In this thesis work, the study of the sensitivity of the capacitance of an interdigital capacitive sensor based on graphene applied to the measurements of nitrate concentrations is carried out. According to the results obtained, the interdigital capacitive sensor generally shows repeatability in the measurements, especially for concentrations greater than 10ppm. In addition, the sensor presents a variability around 16%. The detection limit of the sensor was also calculated whose result was 1.71ppm. Finally, measurements of nitrate concentrations were made on samples of agricultural soil, showing differences in the readings with respect to the method of ion chromatography. This difference is due to the different methodologies used in the calculation of the nitrate concentration and the fertilization process that was applied to the crop field a few weeks before. Despite the difference in the measurements of the sensor with that of ion chromatography, both procedures showed a high amount of nitrate concentration, in the case of sensor reaching its saturation point.

Keywords:

Interdigital capacitive sensor, graphene, nitrate concentration.

INTRODUCCION

El estudio del suelo para propósitos agrícolas implica el conocimiento de sus distintos componentes. Dentro de dichos componentes, tenemos aquellos conocidos como macronutrientes y micronutrientes, siendo el nitrógeno (N) uno de los más importantes y de necesaria aplicación en los campos agrícolas para conseguir un correcto desarrollo de las plantas a través de la fertilización. Normalmente el Nitrógeno se encuentra en el suelo en forma de nitratos (García & García, 2013).

Desafortunadamente, el control de dicho nutriente sigue siendo una tarea difícil de conseguir pues en el camino por perseguir mejores cultivos se incurre en otros efectos debido a las pérdidas de nitratos que no son aprovechadas por las plantas y se esparcen al medio ambiente. Aun más, las grandes diferencias que pueden existir en las áreas de cultivo (variabilidad temporal y espacial en la absorción de nitratos) distorsionan la debida distribución de los nitratos que se debe proporcionar al cultivo. Se conoce poco sobre técnicas de medición *in situ* y en tiempo real que permitan la evaluación de cambios en las concentraciones de nitratos con resolución en tiempo y espacio suficiente.

Existen sensores con diferente principio de funcionamiento que permiten un monitoreo de los macronutrientes. Por ejemplo, existen trabajos en donde se identifican diferentes especies de nutrientes utilizando principios electroquímicos; sin embargo, este tipo de sensores presentan limitaciones tales como su complejidad a la hora de su fabricación, costos y dificultades para realizar mediciones en tiempo real. Una línea de investigación prometedora es la de diseñar sensores que permiten diferenciar entre sus distintos componentes (la matriz sólida, el aire y la fase del agua) a través de sus propiedades físicas. Este último componente es de suma importancia para caracterizar el suelo y sus componentes a través de sus características eléctricas. De ahí la importancia del uso de sensores capacitivos interdigitales cuyo principio se basa en la generación de un campo eléctrico. Si aplicamos un campo eléctrico alterno a una muestra de solución, por ejemplo, concentración de nitratos, las moléculas de agua (e iones en ella) superan su movimiento térmico aleatorio y se alinearían con el campo eléctrico lo que generaría cambios en parámetros tales como la impedancia eléctrica (conductividad eléctrica). Esto nos permite indicar que podemos sacar ventaja de los dispositivos capacitivos para tal propósito.

La presencia de diferentes niveles de nitratos en los suelos es importante para la comunidad microbiológica, su rol en las funciones enzimáticas aunado a la simbiosis con otros elementos fundamentales para la presencia y el desarrollo de diferentes comunidades microbianas. Los niveles de nitratos en los suelos es un indicador usado para evaluar la capacidad de producción de un suelo, por lo tanto, está directamente relacionado con la capacidad de la calidad de un suelo y el flujo de nutrientes (Milham, Awad, Paull, & Bull, 1970). La presencia de especies minerales es uno de los métodos más usados para evaluar la calidad de un suelo en términos de nitrificación. La cuantificación de los nitratos es

importante para la evaluación de la calidad de los suelos, procesos de mejora o fertilización, eficiencia del proceso administrado y se relaciona con la calidad de los productos obtenidos lo que conllevaría a la conservación del medio ambiente (Milham et al., 1970), (Coutinho, de O. Alari, Ferreira, & do Amaral, 2019).

Sin embargo, los materiales usados en estos sensores capacitivos interdigitales son de origen metálico haciéndolo poco atractivo para aplicaciones agrícolas debido a la corrosión. Debido a este problema se desarrollaron distintos materiales, entre los que destaca el grafeno que ha mostrado ser entre muchas de sus propiedades un material mecánicamente fuerte y con muy buena conductividad eléctrica.

En este trabajo de tesis se realiza el estudio de la sensibilidad de la capacitancia de los sensores interdigitales basado en grafeno para mediciones de nitratos en suelo. De acuerdo a los resultados obtenidos, el sensor capacitivo interdigital basado en grafeno muestra en general repetitividad en las mediciones de concentración de nitratos, sobre todo para niveles de concentración por encima de los 10ppm. Con respecto al análisis de exactitud, el sensor muestra una variabilidad promedio de alrededor del 16%, esta variabilidad podría deberse a la contribución de la matriz o línea base (Agua pura tipo I). Se realizó un análisis sobre el límite de detección del sensor cuyo resultado es de 1.71ppm. También se realizaron mediciones de concentración de nitratos sobre muestras de suelo agrícola, los mismos que fueron comparados con el análisis realizado en un laboratorio químico usando el método de cromatografía iónica.

Los resultados muestran diferencias entre las medidas obtenidas por el sensor capacitivo interdigital y el de cromatografía iónica. Esta diferencia se debe a las diferentes metodologías usadas. Otro factor a tener en cuenta y que podría haber influido en esta diferencia de lecturas es que en el momento en que se realizó la extracción de las muestras de suelo, hace pocas semanas se había realizado un proceso de fertilización del campo de cultivo. Lo que se muestra como una elevada lectura de concentración con en el método de cromatografía iónica y con valor cercano a la saturación en el caso del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

El rápido crecimiento de la población hace que sea necesario utilizar diferentes métodos para alcanzar una agricultura sostenible, que no impacte en el ecosistema ni en el acceso a los recursos de futuras generaciones. Por ejemplo, durante décadas el uso de fertilizantes artificiales ha incrementado el rendimiento de los campos de cultivo resultando en una de las principales inversiones para el agricultor. Dado que el N (Nitrógeno), P (Fósforo) y K (Potasio) son componentes primordiales para la fertilización, el uso excesivo de estos nutrientes conlleva a efectos negativos para el medio ambiente, tal como la lixiviación de nitratos, desnitrificación del suelo y volatilización (Muñoz-Huerta et al., 2013). El lavado de nitratos trae como consecuencia eutrofización del agua provocando la proliferación de algas, las cuáles impiden que los rayos solares logren penetrar al fondo del ecosistema causando pérdida de biodiversidad. Por otro lado, una insuficiente fertilización reduce la producción agrícola, por ende, ambas situaciones se traducen en pérdidas para el agricultor.

1.1 Antecedentes

En la publicación (R. Viscarra Rossel & Walter, 2004), se reporta el uso un transistor de efecto de campo sensitivo a iones (Ion Sensitive Field Effect transistor o ISFET) con el propósito de realizar medidas rápidas del pH en suelos. También, en este trabajo se desarrolló un protocolo simple para evaluación espacial de la concentración de pH, así como los procesos de validación del método y su implementación. Se utilizaron medidas estadísticas (media, varianza, así como la desviación estándar) para evaluar la variabilidad de las lecturas obtenidas con el sensor mostrando que estas disminuyen con el tiempo lo que significa una mejora en la precisión de las lecturas y que a su vez fueron validadas usando medidas en laboratorio. También, los autores muestran que las medidas considerando grandes periodos de tiempo (dos años) realizadas en 57 lugares tuvieron buena correlación entre las lecturas obtenidas del campo con las del laboratorio.

En (Corwin & Lesch, 2005), se describirá el uso de la conductividad eléctrica (CE) que tiene origen en la salinidad de los suelos. La conductividad eléctrica de los suelos influenciada por la combinación de las propiedades fisicoquímicas que incluyen el contenido de sales arcillosas, densidad, contenido de materia orgánica y temperatura del suelo, en consecuencia, las medidas de CE fueron usadas para elaborar un mapa con las variaciones de las propiedades edafológicas del suelo. En este estudio se mostró la importancia de sensores para evaluar la calidad del suelo y la aplicación de medidas de georreferencia como la conductividad eléctrica como una potencial herramienta que ayuden a alcanzar una agricultura sustentable.

En tanto que en (Shaw, Williams, Miller, & Jones, 2014), los autores partieron del hecho de que el incremento en la eficiencia del nitrógeno disponible es fundamental para el sostenimiento de los productos agrícola. En el estudio se reportaron el desarrollo y prototipo de un electrodo

iónica selectiva Ag/AgCl, con la capacidad de realizar mediciones en tiempo real para la medición de ion nitrato en suelos. Una de las ventajas de este proyecto fue la construcción de un electrodo de bajo costo con reproducibilidad. Dejando abierta la posibilidad de que estos sensores puedan ser usados en soluciones de suelos y la misma matriz del suelo, para luego evaluar su validación con métodos estándares. Las muestras fueron evaluadas por seis meses y los datos se colectaron en el sitio de trabajo.

En el trabajo de (Yeshno, Arnon, & Dahan, 2019) se reportaron mediciones de nitratos en suelos fertilizados, usando un sistema de monitoreo basado en la técnica de absorción espectroscópica en suelos con suficiente cantidad agua, el cual no necesita de tratamiento previo, eliminando la interferencia que causa la presencia de materia orgánica disuelta. El método usado fue espectroscopia ultravioleta entre los 220 y 305 nm, para eliminar potenciales desviaciones usaron un equipo que realiza un barrido desde 190nm a 850 nm, los resultados fueron validados con cromatografía iónica. Los resultados indican que existe una variación importante entre los datos tomados en tiempo real y entender la complejidad de los procesos químicos que ocurren en el suelo.

Una revisión del estado del arte de sensores para medir concentraciones de nitratos nos lleva a la conclusión de que la mayoría de los estudios basan su funcionamiento en principios electroquímicos (Lvova & Nadporozhskaya, 2017). Sin embargo, estos procedimientos, aunque extendidos, presentan desventajas en cuanto a coste de fabricación. Por otro lado, se han desarrollado muchas investigaciones en el diseño de sensores para medir concentraciones de nitratos en medios acuosos (Alahi, Pereira-Ishak, Mukhopadhyay, & Burkitt, 2018; Alahi, Nag, Mukhopadhyay, & Burkitt, 2018a) utilizando dispositivos de bajo coste y que basan su funcionamiento en la medición de propiedades eléctricas del agua con distintas concentraciones de nitratos.

En los últimos años y con el desarrollo de nuevos materiales ha permitido el desarrollo de nuevos sensores que ayuden a la detección de los nitratos como es el caso del grafeno. El grafeno es una capa 2-D de átomos de carbono estrechamente unidos en una estructura de red hexagonal.

El grafeno presenta las siguientes propiedades: gran área superficial, movilidad rápida de electrones, alta calidad mecánica, alto módulo Young, alta estabilidad química y la capacidad para conducir la electricidad y el calor que otros materiales (Marlinda et al., 2022), permitiendo ajustarse a distintas áreas de aplicaciones tales como: Aplicaciones biomédicas, área agrícola, etc. (Huang et al., 2019; Nag, Mitra, & Mukhopadhyay, 2018a; Zhu, Krishna Ghatkesar, Zhang, & Janssen, 2013; Torrente-Rodríguez et al., 2020).

Un ejemplo rescatable es el trabajo presentado en (Alahi, Nag, Mukhopadhyay, & Burkitt, 2018b), en donde se muestra el desarrollo de un sistema de bajo costo asociado a un sistema inteligente, instalando una red para que monitoree la calidad de agua en tiempo real, Los electrodos usados fueron fabricados a partir de grafeno para evaluar la concentración de iones nitrato, El sensor fue evaluado bajo diferentes condiciones de temperatura y concentraciones. Se utilizó la impedancia para evaluar y caracterizar las respuestas de los sensores. La calibración de los estándares con

compensación de temperatura fue validada usando espectrometría UV en un rango de concentración de 1 a 70 ppm. Los resultados obtenidos por el sensor mostraron un buen comportamiento, mostrando un potencial enorme conjuntamente con tecnologías de Internet de las Cosas (Internet-of-Things o IoT) para mejorar el control de agua para consumo humano. El sistema de censado se conecta mediante Wifi a la nube para monitorizar los datos en tiempo real.

1.2 Bases Teóricas

En esta sección se muestran las bases teóricas fundamentales para el desarrollo de este trabajo de tesis, así como diferentes métodos de evaluación fundamentales para la validación del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno.

1.2.1 Productividad agrícola

Uno de los aspectos fundamentales para el desarrollo de un país consiste en mejorar su productividad agrícola, la misma que se define como la razón entre la capacidad de producción agrícola (cultivos) y los insumos que se han usado o invertido en dicha producción (mano de obra, consumo de agua, etc.). Por lo tanto, mejorar la productividad agrícola implica proporcionar más alimentos afectando el crecimiento del mercado agrícola, laboral y los ingresos de muchas familias. Sin embargo, mejorar la productividad agrícola implica conocer los factores que influyen en ella.

Los factores que influyen en la productividad agrícola son: Clima, humedad, fertilidad del suelo, plagas. De todos estos factores, la fertilidad del suelo es uno de los factores clave para mejorar la productividad agrícola ya que se encuentra relacionada directamente con la cantidad necesaria de nutrientes presentes en el suelo. Existen dos tipos de nutrientes en las plantas: Los macronutrientes (Nitrógeno, Potasio, Azufre, Calcio, Magnesio y Fósforo) y los micronutrientes (Hierro, Boro, Manganeso, Zinc, Cobre, Cloro y Molibdeno) mostrados en la Figura 1.1, ambos presentes en el suelo. De todos estos nutrientes, el Nitrógeno es el que requieren las plantas, pues permite en la dosis adecuada el crecimiento de las mismas; sin embargo, las plantas absorben el nitrógeno en el suelo en forma de nitratos. Este trabajo de tesis se enfoca en el estudio de un sensor capacitivo interdigital basado en grafeno para medir concentraciones de nitratos.

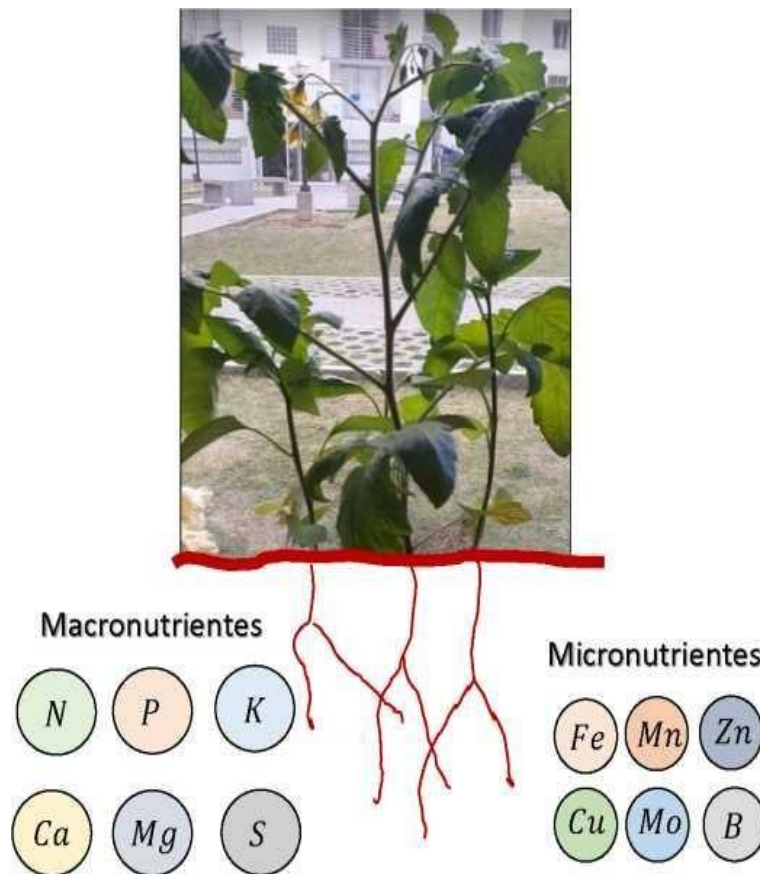


Figura 1.1: Nutrientes fundamentales para el adecuado desarrollo y crecimiento de las plantas.

1.2.3 El suelo

El suelo es un sistema muy complejo y es donde crecen las plantas, sin embargo, tiene un concepto aún más importante, ya que en la parte interior del suelo agrícola se realiza una relación entre las piedras o rocas, agua, material orgánico y diferentes maneras vivientes, los cuales directa o indirectamente van actuar de apoyo en las plantas. En un volumen delimitado de suelo coexisten tres fases, a) sólida, b) líquida y c) gaseosa, en equilibrio reducido (Totsche & Kogel-Knabner, 2018).

La fase denominada como sólida puede ser considerada como mineral u orgánica. La fase mineral está constituida por partículas de composición, diversas formas y diferentes tamaños. La parte orgánica empieza desde organismos de ciclo activo hasta diferentes residuos vegetales y animales en diversos estados de pudrición. La fase líquida es la más importante, está rodeada de finas capas de agua que constituyen la fase líquida. La parte gaseosa es aquella que se apropia parte del espacio de los poros que están entre los espacios de suelo que no están ocupadas de agua, las múltiples relaciones físicas y químicas entre las fases están afectadas, por sus propiedades que presentan, puede ser la temperatura, presión y la radiación. Las partículas de la fase sólida sufren cambios en sus dimensiones desde el estado coloidal hasta las partes más gruesas arena y grava (Totsche & Kogel-Knabner, 2018), (Palm, Sánchez, Ahamed, & Awiti, 2007).

Nitrógeno en el suelo

En la agricultura, el elemento químico nitrógeno es el principal nutriente para el crecimiento de todas plantas. Cuando tiene adecuada cantidad de nitrógeno, sus hojas y tallos se desarrollan rápidamente pero cuando no tiene suficiente nitrógeno sus hojas sufren de clorosis empezando del cuello de la planta y como consecuencia quedan chicas y débiles (síntomas de deficiencia de nitrógeno). En los suelos de baja fertilidad o cansados la producción es baja. Por esto se informa que la alimentación para el hombre y animales está sujeto más por la disponibilidad de este elemento (Matsumoto, Ae, & Yamagata, 2000).

Es muy posible que los cultivos son más delicados en nitrógeno que en otro elemento y todavía no se cuenta de un método universalmente validado para determinar la cantidad de nitrógeno asimilable por el suelo. Posiblemente a que del 97 al 99% del nitrógeno total del suelo está en forma orgánica no disponible por la planta y se para su descomposición se necesita de la acción de microorganismos (Matsumoto, Ae, & Yamagata, 2000).

1.2.4 Absorción del nitrógeno por las plantas

La mayoría de plantas pueden asimilar el nitrógeno como NO^- o NH^+ . En la mayoría de los suelos las condiciones climáticas y edáficas permiten la acción de ciertas bacterias nitrificantes, normalmente la mayoría de los cultivos asimilan el nitrógeno como NO^- . Pero, en ocasiones específicas, por ejemplo, en situaciones anaeróbicas o rápidamente a la aplicación de fertilizantes amoniacales, las plantas pueden absorber relativamente más NH^+ que NO^- . La asimilación de nitrógeno como NH^+ puede ocurrir en la etapa temprana de desarrollo porque se produce cuando las temperaturas son frías para ocurra una rápida nitrificación. Al avanzar el crecimiento la planta asimila lentamente más NO^- . En algunas ocasiones las plantas absorben el nitrógeno bajo la forma de urea (Barreto, Dogliotti, & Perdomo, 2017).

En presencia de las dos formas de nitrógeno, la preferencia de las plantas por una u otra cambia de acuerdo la especie. Algunas plantas, por ejemplo, en los cereales, absorben nitrógeno separado de la manera en que este se encuentre, otras parecen adecuarse a una sola forma de nitrógeno. La familia de las solanáceas (por ejemplo, tomate, tabaco) se ven favorecidas por la relación NO^-/NH^+ muy alta. El cultivo de arroz es un claro ejemplo de un cultivo adecuado a la asimilación del nitrógeno en forma de NH_4^+ , existiendo algunos cultivos que no toleran la presencia de NO^- (Phelan, 2008).

Otras especies adaptadas a la nutrición bajo la forma NH_4^+ son aquellas que se establecen en suelos ácidos de regiones tropicales y subtropicales, donde el protocolo de nitrificación se ve reducido.

1.2.5 Ciclo del nitrógeno

El ciclo general del nitrógeno está formado por las interacciones de las diversas formas de nitrógeno presente en el suelo, los microorganismos y la atmosfera. En los cambios están involucradas las formas orgánicas e inorgánicas que se producen en forma simultánea. La conversión de N_2 (gas) a formas asimilable por las plantas se lleva a cabo a través del proceso de fijación biológica.

Las formas orgánicas son transformadas a formas inorgánicas (NH_4^+ o NO_3^-) por el ciclo de la mineralización. El NO_3^- puede retornar a la atmósfera por desnitrificación bajo la forma de N_2 o perderse por lavado. La manera inorgánica puede ser utilizada por las raíces de las plantas o los microorganismos, quienes lo vuelven a incorporar el N a una forma orgánica por inmovilización (Chae & Tabatabai, 1986). El proceso se muestra en la Figura 1.2.

1.2.6 Mineralización del nitrógeno

En los cambios de la biogeoquímica, los microorganismos transforman el material orgánico que está en el suelo a una forma inorgánica, incrementando la fertilidad del suelo. La tasa y alcance de la fase de mineralización depende de la cantidad de oxígeno. El metabolismo aeróbico es más voluble y completo que el anaeróbico, se produce el dióxido de carbono y agua y se producen más compuestos. Muchos de los materiales orgánicos solo son mineralizados si existe cierta cantidad de oxígeno disponible, el oxígeno ingresa en el suelo rápidamente si este está seco y suelto. Los suelos de los pantanos contienen más del 90% de materia orgánica, frente a los suelos que son usados en la agricultura, que bien aireados contienen menos del 10% (Chae & Tabatabai, 1986).

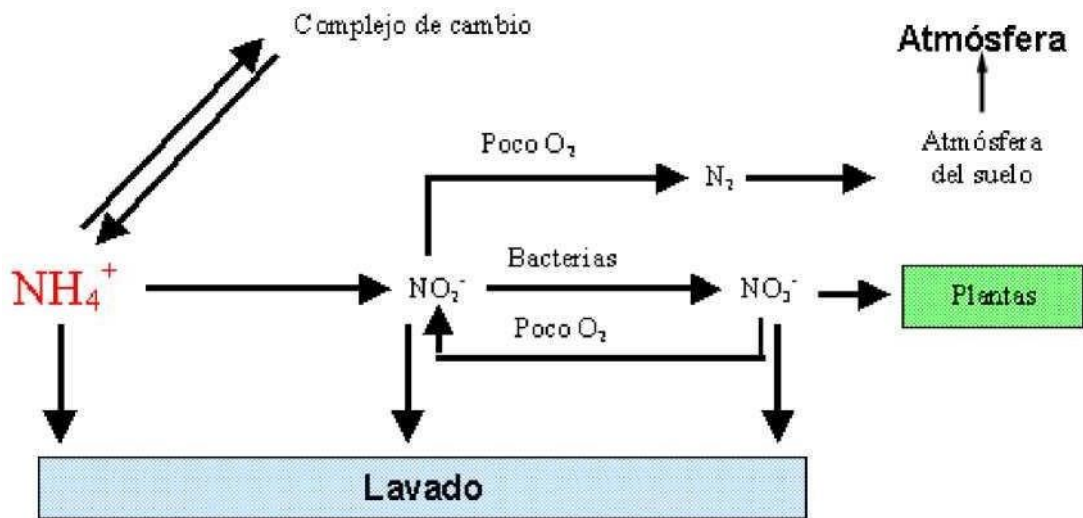


Figura 1.2: Ciclo del nitrógeno.

1.2.7 Validación de métodos analíticos

El término validación de métodos como su nombre lo indica es comprobar que el método utilizado cumple con una serie de parámetros que fueron establecidos según a la categoría del método, es decir, la confirmación por examen y la provisión de evidencias objetivas de que los requisitos particulares para uso específico provisto son cumplidos. El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento usado para la validación y declaración acerca de que el método se ajusta para el uso previsto, es decir, la validación de métodos significa comprobar que el método que se está utilizando cumple con una serie de parámetros que serían establecidos, según la categoría del método (King, 2005).

Un método debe validarse cuando sea necesario verificar que sus parámetros de desempeño son adecuados para el uso en un problema analítico específico (King, 2005). Por ejemplo:

- Un nuevo método desarrollado para un problema específico.
- Un método ya establecido revisado para incorporar mejoras o extenderlo a un nuevo problema.
- Cuando el control de calidad indica que un método ya establecido está cambiando con el tiempo.
- Un método establecido usado en un laboratorio diferente o con diferentes analistas o con diferente instrumentación.
- Para demostrar la equivalencia entre dos métodos, por ejemplo, entre un método nuevo y uno de referencia.

1.2.8 Norma Técnica Peruana NTP-ISO/IEC 17025

El numeral 1 Objeto y campo de aplicación de la norma NTP-ISO/IEC 17025 de INACAL (2017) establece que esta normal especifica los requisitos generales para la competencia, la imparcialidad y la operación coherente de los laboratorios.

Esta Norma Internacional es aplicable a todas las organizaciones que realizan ensayos o calibraciones. Estas pueden ser, por ejemplo, los laboratorios de primera, segunda y tercer parte, y los laboratorios en los que los ensayos o las calibraciones forman parte de la inspección y la certificación de productos (INACAL, 2017).

Esta Norma Internacional se aplicable a todos los laboratorios, por separado de la cantidad de empleados o de la extensión del alcance de las diferentes actividades de ensayo o de calibración. Cuando un laboratorio no desarrolla una o varias de las actividades establecidas en esta Norma Internacional, tales como el muestreo o el diseño y desarrollo de nuevos métodos, los requisitos de los apartados correspondientes no se aplican (INACAL, 2017).

1.2.9 Parámetros de validación

1.2.10 Linealidad

La linealidad es la capacidad de un método de análisis, dentro de un determinado intervalo, de dar

una respuesta o resultados instrumentales que sean proporcionales a la cantidad del analito que se habría de determinar en la muestra.

Con el fin de determinar el rango lineal se puede realizar mediante un gráfico de concentración versus respuesta, que se conoce como función respuesta. Esta se establece cada día con una cierta cantidad de valores formados por un blanco y los patrones de trabajos limpios de valor teórico conocido, que cubran el intervalo de trabajo. En este sentido se recomienda abarcar valores desde cercano al cero y valores superiores al valor de interés. El número de puntos a analizar debería ser establecido por el analista (King, 2005).

1.2.11 Precisión

Las dos medidas más usadas en la precisión, que generalmente se define en términos de la desviación estándar o coeficiente de variación, son la repetibilidad y la reproducibilidad. La repetibilidad es la precisión más pequeña esperada, da una noción de la variabilidad que se espera cuando un método es aplicado por un solo analista en un equipo en un intervalo de tiempo corto. La reproducibilidad representa la variabilidad que se obtiene cuando una muestra es analizada por varios laboratorios, esta tiene un valor más amplio. La precisión intermedia es más útil en casos específicos se obtiene cuando se evalúa la reproducibilidad entre analistas en un mismo laboratorio.

La repetibilidad y la reproducibilidad generalmente dependen de la concentración del analito y por lo tanto se deben determinar para diferentes concentraciones estableciendo, cuando sea relevante, la relación entre la concentración y el coeficiente de variación.

A partir de las desviaciones estándar de repetibilidad (S_r) y reproducibilidad (S_R) se pueden calcular los límites de repetibilidad, r , y de reproducibilidad, R , que permiten al analista saber si la diferencia entre análisis duplicados es significativa, en las respectivas condiciones (King, 2005).

1.2.12 Exactitud

La Exactitud expresa la proximidad entre el valor de referencia y el valor experimental encontrado de la definición de exactitud surge el principal problema ¿cuál es el verdadero valor del analito en la muestra? No obstante, cuando se dispone patrones de referencia el valor de dicho patrón es el que se acepta como verdadero y la exactitud puede evaluarse aplicando el método sobre dicho patrón o bien analizando muestras problemas a la que se le ha adicionado una cantidad conocida de patrón.

También se acepta la comparación de los resultados con un método de referencia validado del que ya se ha demostrado su exactitud, entonces el valor verdadero es el que se obtiene con dicho método de referencia y se compara con el valor hallado con el nuevo método que se quiere validar.

Los resultados se expresan en forma de porcentaje de recuperación y porcentaje de error (King, 2005).

Porcentaje de error:

$$Error(\%) = \frac{Valor_{teorico} - Valor_{experimental}}{Valor_{experimental}} 100\%$$

1.2.13 Límite de detección

Este parámetro es necesario solamente cuando deben tomarse decisiones cualitativas, es decir si el analito está presente o no. Los procedimientos que se pueden aplicar son:

- Tres veces la dispersión, expresada como desviación estándar, a partir de mediciones repetidas del blanco (válido solamente para procedimientos con blanco), o de soluciones de analito en agua pura.
- 2.5 a 5 veces la relación señal/ruido del instrumento de medida a utilizar.

El Límite de detección (LD) es la más pequeña cantidad detectable por encima del ruido de un procedimiento y dentro de un límite declarado de aceptación (King, 2005).

1.3 MARCO CONCEPTUAL

En esta sección se muestran la metodología estándar para la detección de nitratos en el suelo, entre las que cabe mencionar la técnica de cromatografía iónica. Se explica los sensores capacitivos interdígital y los diferentes procedimientos para producir grafeno.

1.3.1 Metodologías estándar de detección de nitratos en el suelo

La cromatografía iónica es una técnica diseñada para la separación de moléculas cargadas o molecularmente ionizables. Es una técnica con amplia aplicación para diferentes aplicaciones bioquímicas y analíticas. Tiene una alta capacidad de manejo, aplicación que incluye cromatografía de alto desarrollo y aplicaciones y acoplamientos a otras técnicas, tiene costo moderado, muestra una alta capacidad de resolución y facilidad de automatización convirtiéndose en una de las técnicas de cromatografía líquida más usadas (Fritz, 2004), (Lucy, 2003).

Como otras formas de cromatografía en columna, esta técnica comprende el uso de una fase estacionaria y una móvil, la forma típica de trabajo es el uso de un buffer en el cual la mezcla contiene la muestra a ser identificada. En la fase estacionaria que normalmente contiene una fase orgánica inerte en el cual interacciona, los grupos funcionales con carga opuesta. En esta fase se genera interacciones generando un estado de equilibrio entre la fase móvil y la fase estacionaria, formando interacciones electrostáticas entre cationes y aniones. La matriz intercambiable puede incluir en su estructura protones (H^+), grupos hidroxilos (OH), iones monoatómicos (Na^+ , K^+ , Cl^-), iones con doble carga (Ca^{+2} , Mg^{+2}), iones inorgánicos (SO^{2-} , PO^{3-}), también bases orgánicas como NR_2H^+ y ácidos orgánicos (COO^-) (Fritz, 2004), (Lucy, 2003).

Los grupos electrolíticos dependen de los grupos electrolíticos (ácidos y bases débiles) los cuales

proveen de cargas positivas y negativas de las diferentes moléculas las que pueden ser separadas de acuerdo con su actividad iónica. Las moléculas analíticas pueden ser eluidas cambiando su pH, o la fuerza de la fase móvil esta puede ser cambiada o modificar su concentración lo cual permite purificar las diferentes especies (Fritz, 2004), (Lucy, 2003).

Dos tipos de eluciones son usadas para purificar las sustancias: a) Elución isocrática en la cual un solo buffer es usado para purificar la muestra, donde es importante tener una larga cantidad de eluyente es necesario para lograr la desorción. b) Elución en gradiente, continua o discontinua varia la fuerza iónica o el pH del solvente a ser usado para promover la remoción de la muestra, esta es una técnica simple en la cual cambiando la concentración de los solventes produce mejores resultados (Cummins, Rochfort, & O'Connor, 2017).

1.3.2 Capacitores interdigitales

Un capacitor interdigital tiene como principal función filtrar frecuencias bajas y permitir el paso de frecuencias altas comportándose como un filtro pasa alto, por ello presenta una alta impedancia en bajas frecuencias y una baja impedancia en altas frecuencias. Sin embargo, al ocurrir un cambio en las características eléctricas del medio (conductividad eléctrica) se refleja directamente en el cambio en la respuesta (impedancia) del capacitor (Mamishev, Sundara-Rajan, Yang, Du, & Zahn, 2004). Es por ello que es posible utilizar este dispositivo para modelar el medio en función de dicho cambio ocurrido por las variaciones de concentración de nitratos en el cultivo. Aún más, los distintos componentes que conforman el medio producen una mayor o menor respuesta a diferentes frecuencias (Ngo, Bourjilat, Claudel, Kourtiche, & Nadi, 2016).

1.3.3 Sensores interdigitales basado en grafeno

Normalmente el uso de sensores para la agricultura está gobernado por sensores cuyo principal material es el metal. Estos presentan diferentes desventajas como la corrosión sobre todo cuando ellos son enterrados en el suelo agrícola. Es por ello que se debe seguir investigando en el uso de nuevos materiales que puedan contrarrestar los defectos de varios sensores tradicionales. En los últimos años, el grafeno está teniendo bastante apogeo como insumo para diseñar nuevos sensores. (“The rise of graphene”, 2007; Nag, Mitra, & Mukhopadhyay, 2018b; Rudrapati, 2020) definen al grafeno como una monocapa plana de átomos de carbón dispuesta en una red de abeja bidimensional (Figura 1.4). Cada átomo de carbono está conectado con 3 átomos vecinos a través de una unión a que es el enlace covalente más fuerte (los átomos de carbono comparten pares de electrones). También, se puede indicar que la principal característica eléctrica es la alta movilidad de electrones ($200000 \text{ cm}^2/\text{V s}$) y baja resistencia eléctrica ($1 \mu\Omega$). Además, cuenta con excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas y químicas, haciendo del grafeno un material inteligente usado en un rango amplio de aplicaciones en la industria de la medicina, electrónica, entre otras. El principio de funcionamiento de un sensor capacitivo interdigital se muestra en la Figura 1.3, donde el sensor al ser sometido a una diferencia de potencial se genera un campo eléctrico, el mismo que cuando es alterado por el medio, se produce un cambio en sus características eléctricas como es la impedancia. Para tal efecto y al tratarse de un elemento capacitivo, los parámetros que deben ser evaluados son la frecuencia de la señal de excitación al sensor.

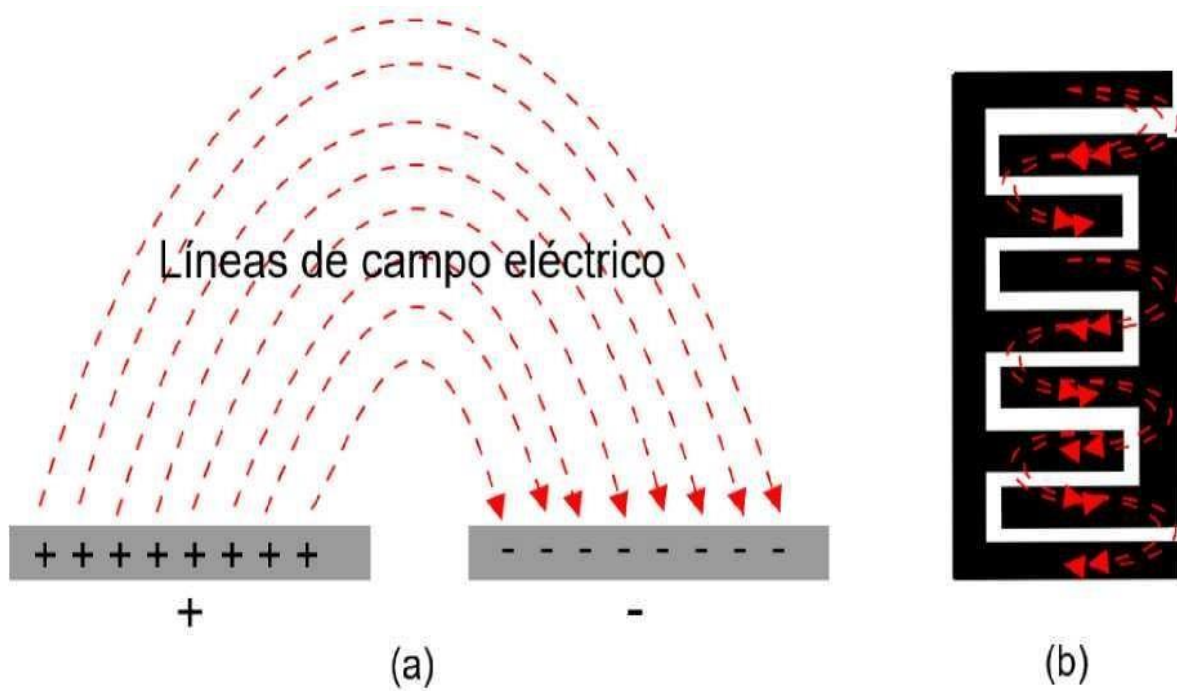


Figura 1.3: Principio de funcionamiento de un sensor capacitivo interdigital. a) Líneas de campo electromagnético; y, b) sensor interdigital.

1.3.4 Grafeno

El grafeno es un material compuesto por la agrupación de átomos de carbono estructurados de forma hexagonal (Figura 1.4). Esta disposición da lugar a monocapas de un átomo de espesor. Entre las propiedades del grafeno cabe mencionar las siguientes:

- Alta conductividad térmica.
- Alta conductividad eléctrica.
- Material transparente.
- Alta elasticidad y flexibilidad.
- Alta dureza.
- No le afecta la radiación ionizante.
- Alta resistencia. El grafeno es aproximadamente 200 veces más resistente que el acero, similar a la resistencia del diamante, pero mucho más ligero.
- Capaz de generar electricidad mediante exposición a la luz sola.
- Elevada densidad no deja pasar los átomos de Helio, pero sí que permite el paso del agua, que se evapora a la misma velocidad que si estuviera en un recipiente abierto.

- Efecto antibacteriano. Las bacterias no son capaces de crecer en él.
- Bajo efecto Joule, calentamiento al conducir los electrones.
- Bajo consumo de electricidad comparado con otros compuestos.

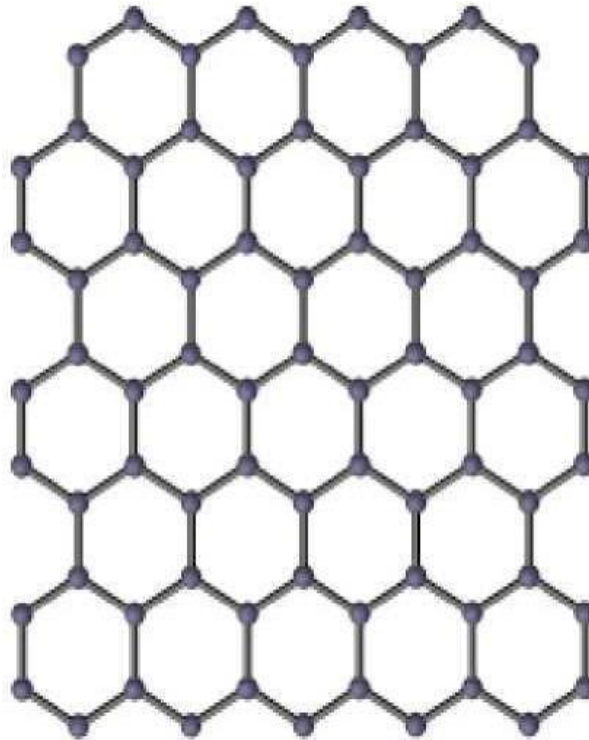


Figura 1.4: Estructura básica del grafeno.

1.3.5 Métodos de inducción de grafeno

Existen varios procedimientos para la generación de grafeno, entre ellas cabe mencionar:

1. **Exfoliación micromecánica:** Este método consiste en separar grafeno de los cristales contenidos en el grafito con el uso de una cinta adhesiva para luego unir las capas de grafeno usando el proceso de Van Der Waals (Bhuyan, Uddin, Islam, Bipasha, & Hossain, 2016). Este proceso no es adecuado para una producción a gran escala.
2. **Exfoliación en fase líquida:** En este caso se utiliza materiales químicos como ácido acético, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno para exfoliar el grafeno del grafito mediante técnicas de ultrasonidos (Li et al., 2020; Rudrapati, 2020). Al igual que la exfoliación micromecánica no es un método escalable.

Deposición por vapor químico: En este procedimiento se usa vapor químico a través de reacciones químicas donde el sustrato (níquel o cobre) se expone a varios precursores volátiles, los mismos que se descomponen sobre la superficie del sustrato produciendo

grafeno de alta calidad. A diferencia de los métodos anteriores, este método es escalable para la producción en masa (Patera et al., 2018; Rudrapati, 2020).



Figura 1.5: Obtención de grafeno por exfoliación mecánica con cinta adhesiva.

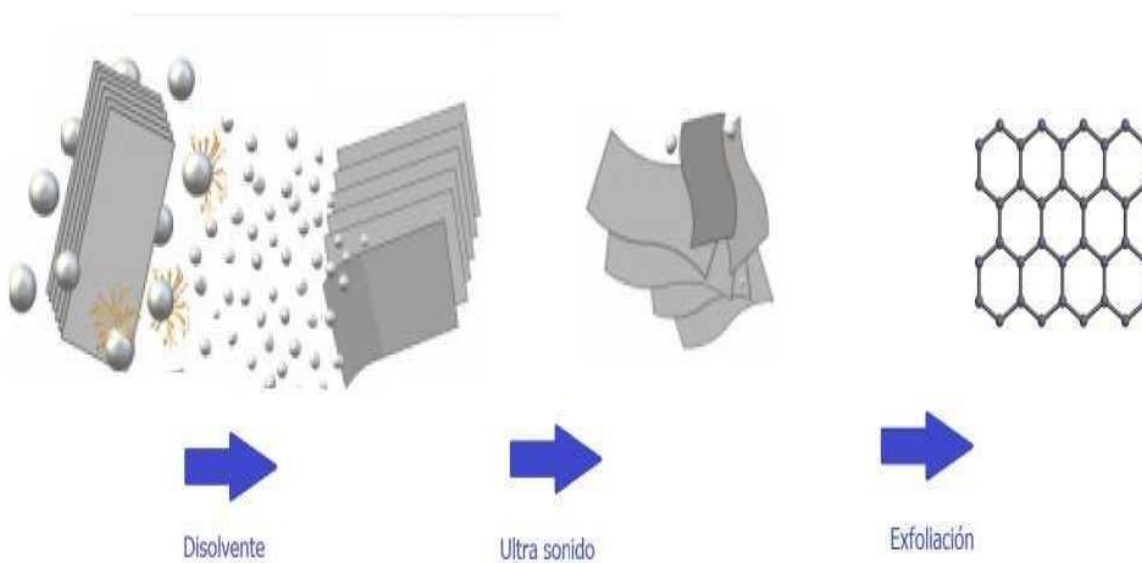


Figura 1.6: Obtención de grafeno en fase líquida. Se aplica un disolvente y utilizando un generador de ultrasonido se separan las capas de grafeno para luego ser exfoliadas.

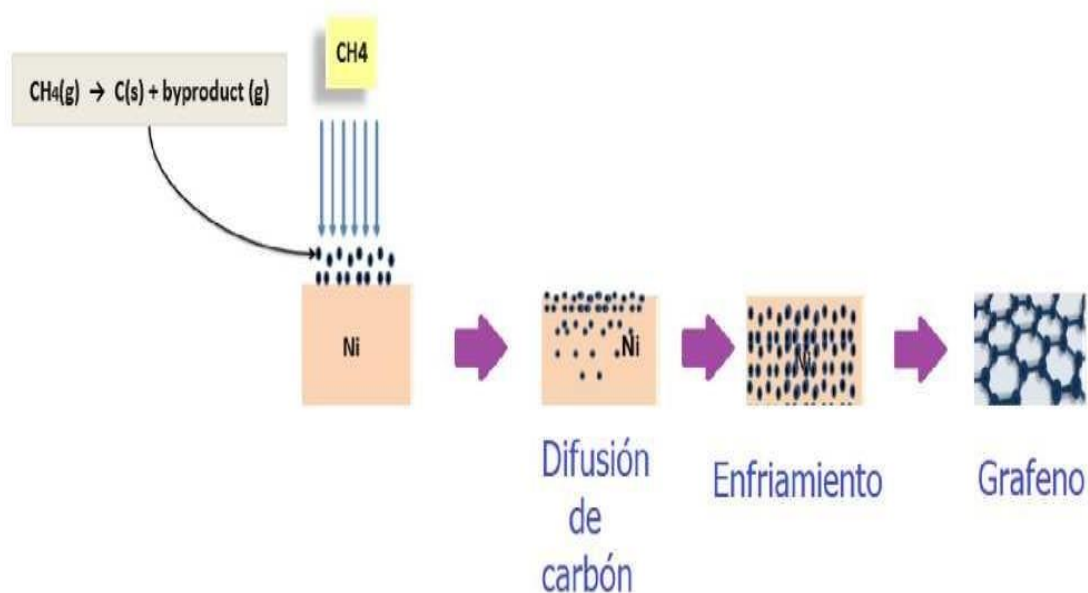


Figura 1.7: Obtención química del grafeno. Se utiliza átomos de carbono descompuestos sobre Níquel a alta temperatura. El grafeno se deposita sobre el metal. Luego del enfriamiento se procede a exfoliar.

- 4. Deposición por pulsación de láser:** Para la generación del grafeno se utiliza el proceso de pulsación usando un rayo láser enfocado donde se irradia una columna de plasma energético cargada de iones y átomos sobre un sustrato por un tiempo breve. La calidad del grafeno se puede controlar ajustando parámetros del láser como: fluencia, longitud de onda, duración del pulso y tasa de repetición, así como las condiciones del depósito como: Temperatura y presión del medio ambiente (Bleu et al., 2018). Este método es el seleccionado en este trabajo de tesis para generar estructuras de grafeno y ser utilizadas como sensores para medir las concentraciones de nitratos.

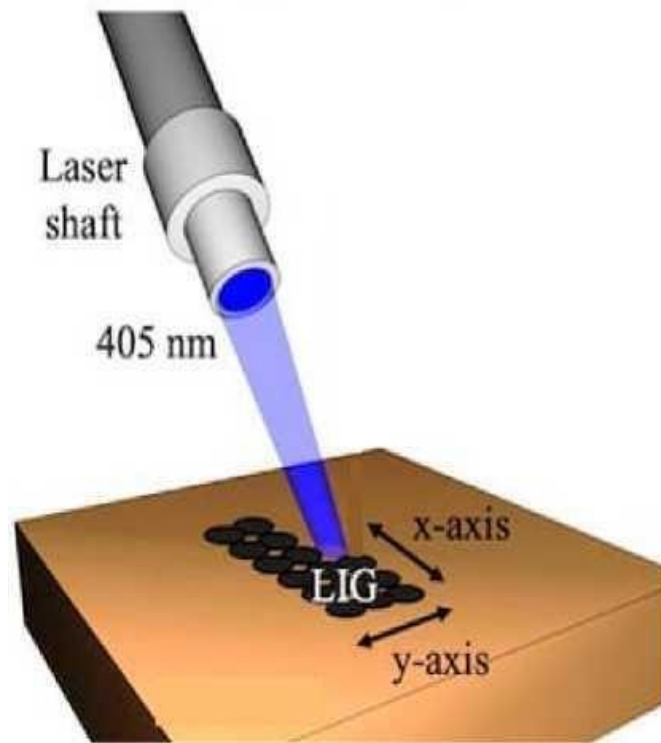


Figura 1.8: Obtención de grafeno por aplicación de láser. Se aplica rayos de longitudes de onda del espectro visible sobre láminas de poliamida.

CAPÍTULO 2

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1 Situación Problemática

La productividad de los productos cosechados en la agricultura depende directamente de la fertilidad del suelo, existe una tendencia negativa con respecto a la fertilidad de los suelos, debido a la exportación de nutrientes en las diferentes temporadas de cultivos, principalmente cuando no se ha realizado un manejo adecuado de la calidad de los suelos. Por lo tanto, la aplicación de fertilizantes en un rango adecuado de acuerdo con la distribución y requerimientos específicos están siendo ampliamente evaluados en el contexto de un mejor uso de las fuentes disponibles para su aplicación en la agricultura. Aunque, el uso de los fertilizantes unidos con cultivos de alto rendimiento para incrementar la producción de alimentos son una recomendación frecuente, no resuelven el problema fundamental. Para incrementar los porcentajes de producción, es necesario incrementar nuestro entendimiento y conocimiento de los suelos, sus interacciones con el medio ambiente su matriz en la cual reside y su enorme heterogeneidad en cuanto a sus atributos físicos, químicos y bioquímicos, las cuales varían en el tiempo (R. A. Viscarra Rossel & Bouma, 2016).

La evaluación del nitrógeno es complicada debido a la heterogeneidad del nitrógeno, el método general evaluando la parte del contenido inorgánico de las especies iónicas NO^- y NH_4^+ , que están sometidas a las alteraciones microbiológicas que conducen a cambios rápidos en el contenido de nitrógeno, por lo tanto, el método de análisis debe de variar. Existe un mecanismo por el cual el nitrógeno que tienen como fuente a los aminoácidos el cual es rápidamente absorbido en los suelos (Chen & Xu, 2008), (Yin, Fu, & Mao, 2007). Una de las consecuencias para tener en cuenta es el uso de los fertilizantes como fuente de nitrógeno fundamentalmente por la vía sintética, este nitrógeno antropogénico viene impactando negativamente en el ciclo del nitrógeno en el ecosistema terrestre y acuático (Sebilo, Mayer, Nicolardot, & Mariott, 2013).

Las muestras analizadas en el laboratorio requieren del uso de equipos específicos y procedimientos elaborados, elevando su costo, consumo de tiempo y con la alta probabilidad sumar diferentes errores durante su muestreo, transporte, preparación de la muestra, molido y su análisis (Greenwood, Wood, Cleaver, & Hunt, 1971). Estos análisis se deben de realizar al comienzo de las temporadas de cultivo, lo cual implica que los agricultores deban esperar los resultados, naturalmente estos valores no pueden ser usados en el medio de la temporada de crecimiento.

Disminuir el tiempo de estas medidas en el campo permitiría resolver este inconveniente, permitiendo realizar ajustes y correcciones específicas en el campo (Jones, Rathke, Laird, & McClelland, 2013).

El objetivo de esta investigación es el estudio de la sensibilidad de la capacitancia de sensores interdigitales basado en grafeno para iones de nitrato en soluciones de suelo y su respectiva

validación contribuyendo con el sistema de gestión de la calidad bajo los lineamientos de la norma NTP-ISO/IEC 17025. La acreditación de esta metodología aumentaría la oferta de servicios en parámetro de una matriz ambiental, y confirmar que el procedimiento analítico para esta prueba es adecuado para su aplicabilidad.

2.2 Formulación del Problema

2.2.1 Problema General

¿Se puede obtener medidas de alta precisión y repetibilidad en la determinación de la concentración de iones nitrato en soluciones sintéticas y en muestras de suelo usando la impedancia de sensores capacitivos interdigitales basados en grafeno?

2.2.2 Problemas Específicos

1. ¿Se puede evaluar los parámetros del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno para diferentes concentraciones de nitratos tales como la linealidad, límite de detección, precisión y exactitud?
2. ¿Se puede realizar la compensación por temperatura de las mediciones con el sensor capacitivo interdigital basado en grafeno?
3. ¿Se puede validar las mediciones de nitratos en muestras de suelos comparadas con las mediciones de las muestras sintéticas de nitratos?

2.3 Justificación e Importancia de la Investigación

La presencia de nitrógeno en los suelos, su interacción con la matriz, con otros macros y micronutrientes tienen un efecto fundamental en la comunidad microbiana. Análisis de suelos en diferentes países reporta variaciones en las cantidades de nutrientes con frecuencia se encuentren resultados diferentes. En un estudio que comprendió la participación de más de 400 laboratorios en todo el mundo se reportaron los resultados Inter laboratorio sobre los nutrientes del suelo tenían una desviación estándar de 10%, aunque este resultado podría ser considerado como aceptable es importante evaluar los factores que causan esta variación (R. A. Viscarra Rossel & Bouma, 2016). Los análisis realizados con muestras extraídas usando diferentes metodologías muestran la cantidad de nutrientes que son absorbidos por las plantas, sin embargo, estas valoraciones tienen un porcentaje importante de incertidumbre, debido a que depende de factores de campo ambientales, interrelaciones raíz- suelo-planta. luego se verá reflejada en desarrollo de los productos de cultivo y la reacciones en la planta que son considerados esenciales.

La presente investigación propone evaluar la cantidad de especies iónicas de nitrógeno presentes en el suelo, evaluar las diferencias, los rangos de absorción, en las diferentes etapas del cultivo, y su potencial relación con otros nutrientes esenciales. Este problema que es muy generalizado es donde el desarrollo de sensores con alta precisión y bajo costo puede ayudar a obtener datos en tiempo real, permitiendo conocer el modelo planta suelo, ajustar los cambios en la concentración de los nutrientes y ayudar los patrones de cultivos mejorando su producción. Con esta finalidad usaran en esta investigación sensores de grafeno con capacidad de evaluar la impedancia generada por las especies iónicas del nitrógeno en soluciones preparadas a nivel de laboratorio y en suelos de cultivo.

2.4 Objetivos de la Investigación

2.4.1 Objetivo General

Estudiar la sensibilidad del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno a través de la validación del método de medición de iones de nitratos en el suelo.

2.4.2 Objetivos Específicos

1. Evaluar parámetros del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno para diferentes concentraciones de nitratos tales como la linealidad, límite de detección, precisión y exactitud.
2. Realizar la compensación por temperatura de las mediciones con el sensor capacitivo interdigital basado en grafeno.
3. Validar las mediciones de nitratos en muestras de suelos comparadas con las mediciones de las muestras sintéticas de nitratos.

2.5 Hipótesis de la Investigación

2.5.1 Hipótesis General

Es posible estudiar la sensibilidad del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno a través de la validación del método de medición de iones de nitratos en el suelo.

2.5.2 Hipótesis Específicos

1. Es posible evaluar los parámetros del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno para diferentes concentraciones de nitratos tales como la linealidad, límite de detección, precisión y exactitud.
2. Es posible realizar la compensación por temperatura de las mediciones con el sensor capacitivo interdigital basado en grafeno.

3. Es posible validar las mediciones de nitratos en muestras de suelos comparadas con las mediciones de las muestras sintéticas de nitratos.

2.6 Variables de la Investigación

2.6.1 Identificación de Variables

- Variable independiente: Concentración de iones nitrato.
- Variable dependiente: Impedancia eléctrica (Z).

2.6.2 Operacionalización de Variables

X: Concentración de iones nitrato.

Y: Valor de la impedancia (Q).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA DE LA INVESTIGACIÓN

En esta sección se describe los aspectos metodológicos tomados en cuenta para el desarrollo de este trabajo de tesis tales como: Población y muestra, formas de comprobación y localización de la extracción de muestras.

3.1 Tipo, Nivel y Diseño de la Investigación

1. **Tipo de investigación:** Aplicada.
2. **Nivel de la investigación:** Experimental.
3. **Diseño de la investigación:** Experimental, debido a que no se alterará ninguna variable de manera intencional con el objetivo de mostrar cual o cuales serían las consecuencias derivadas de la manipulación de estas, para plantear soluciones concretas, reales, y factibles a problemas conocidas.

3.2 Población y Muestra

1. **Población de estudio:** Muestras sintéticas para preparar a diferentes concentraciones y muestras de suelos de cultivos. La unidad de medida será la concentración en ppm de nitratos evaluadas en sustancias sintéticas y en muestras de suelos.
2. **Muestra de estudio:** Las muestras seleccionadas para el estudio serán preparadas en el laboratorio para la evaluación de respuesta del sensor. Estas muestras están dirigidas ya que no dependen de la probabilidad si no de las características de la investigación. El proceso de muestreo de suelos depende de las condiciones de censado que se realizan en campo por el asesor externo, obteniéndose 4 muestras para el análisis comparativo.
 - Métodos: El desarrollo del proyecto de investigación constara de los siguientes métodos: descriptivo, hipotético-deductivo y analítico. Se uso el método descriptivo por que se realizará la descripción del proceso del funcionamiento del sensor, el cual describirá las características exactas entre los elementos del sensor.
 - Técnicas: Se aplicaron el uso de técnicas con la finalidad de cumplir con los objetivos específicos planteado en este proyecto de investigación, cada técnica aplicada nos permitirá definir la estructura del proceso de investigación y la aplicación del método de investigación
 - a) Preparación de solución patrón.
 - Descripción de la metodología para la determinación de iones de nitrógeno.
 - b) Determinación de iones de nitrato.
 - Preparación de reactivos.

- c) Validación del método propuesto de evaluación.
 - * Linealidad de método.
 - * Límite de detección del método.
 - * Exactitud.
 - * Precisión.

3.2.1 Formas de comprobación

La validación del método se realizará mediante la comparación de los resultados obtenidos utilizando el analizador de impedancia IM3533 de la marca Hioki con los conseguidos en un laboratorio de análisis químico para diferentes concentraciones de nitratos. Todo ello con la finalidad de caracterizar el dispositivo, es decir cómo se comporta en diferentes medios (cambios de la conductividad eléctrica) y como ello se ve reflejado en la impedancia.

3.3 Localización

El trabajo de investigación se realizara en la ciudad de Arequipa en los laboratorios de la Universidad Católica San Pablo y las muestras extraídas del Fundo Santa Gabriela en Santa Rita de Sigwas, Arequipa ($16^{\circ}28'33.1''\text{S}$ - $72^{\circ}07'36.9''\text{W}$).

CAPÍTULO 4

TECNICAS E INSTRUMENTOS DE INVESTIGACION

4.1 Técnicas de Recolección de Datos

Los datos usados en este trabajo de tesis consisten de soluciones sintéticas acuosas de nitratos y muestras de suelo preparadas en el laboratorio del Instituto de Investigación Arrhenius (ARI, Arrhenius Research Institute) y en la Universidad Católica San Pablo (UCSP). Las soluciones sintéticas de nitratos fueron preparados usando un patrón estándar de grado Supelco ICP, y las muestras de suelo fueron coleccionados del Fundo Santa Gabriela localizado en la localidad de Santa Rita de Sigüas, Arequipa ($16^{\circ}28'33.1''$ S — $72^{\circ}07'36.9''$ W). Para este análisis se identificaron 4 sitios o nodos (mostrado en la Figura 4.1). En la Tabla 4.1 se muestran las coordenadas UTM de los 4 sitios etiquetados como *Nodo1*, *Nodo2*, *Nodo3* y *Nodo4* considerados en este estudio. En cada uno de los sitios se recolectaron 2 muestras, una sobre la superficie (10cm) y la otra alrededor de los **20cm** bajo la superficie.

Nodo	Latitud	Longitud
1	-16.5020729221	-72.083871050181
2	-16.501383697934	-72.083533091846
3	-16.501908331477	-72.081907673181
4	-16.502751856935	-72.082175894084

Tabla 4.1: Coordenadas UTM de los nodos donde se han extraído las muestras de suelo agrícola.



Figura 4.1: Distribución geográfica de los 4 sitios donde fueron extraídos muestras de suelo agrícola.

4.2 Instrumentos de Recolección de Datos

Para el caso de las soluciones sintéticas acuosas de nitratos, en la sección 4.3 se describe el protocolo usado para la preparación de soluciones patrón de nitrato en diferentes concentraciones, la misma que permitirá evaluar la sensibilidad del sensor interdigital basado en grafeno. Para el caso de las muestras de suelo, se usaron los siguientes instrumentos:

- Libreta de campo donde se anota la localización usando un GPS, se anota el etiquetado de las muestras.
- Bolsas de plástico con cierre hermético para el muestreo de suelos.

Para el proyecto se preparan soluciones que van desde concentraciones de 160 ppm hasta 1 ppm, con este fin se tiene un estándar 1000 mg/L estandarizada para ICP, en este caso el procedimiento es sumamente sencillo ya que no existe la necesidad en esta etapa de un mayor tratamiento químico más que una dilución en agua sin necesidad de añadir un agente estabilizante (Coutinho et al., 2019), (Ali et al., 2017).

4.3 Técnicas de Procesamiento, Análisis e Interpretación de Resultados

En esta sección se describe el protocolo usado para la preparación de soluciones patrón de nitrato en diferentes concentraciones.

4.3.1 Material y equipos

4.3.1.1 Material volumétrico

- Buretas 50 ml.
- Pipetas gravimétricas.
- Vasos de precipitados 25, 50, 100 y 250 ml.

4.3.1.2 Reactivos químicos

- Solución estándar nitrato 1000ppm.
- Nitrato de potasio grado HPLC.
- Agua Ultrapura Conductividad 18 us (microsiems).

4.3.1.3 Equipos y accesorios

- Micropipetas Gilson 20ul, 100ul, 1000 ul.
- Balanza Analítica ± 0.1 mg.
- Puntas 200 ul y 1000 ul (descartable).
- Guantes de nitrilo (descartable).
- Frasco de polietileno transparente de 500 y 1000 ml.

El material de vidrio fue lavado previamente con solución concentrada de ácido nítrico para evitar contaminación, posteriormente se enjuaga con abundante agua destilada y finalmente con agua ultra pura y se dejó en reposo hasta su uso. Se evaluó la respuesta de la balanza analítica, usando una pesa patrón para posteriormente evaluar la respuesta con diferentes volúmenes de la micro pipetas usando agua destilada a temperatura ambiente, para hallar su variabilidad.

4.3.2 Preparación de las soluciones de nitratos

- Se prepararon las soluciones a partir de la solución patrón de nitrato NO^{-1} tomando en consideración las correcciones al momento de preparar las soluciones, el valor superior que se preparo fue de 160 ppm, usando una relación de 2 para la evaluación de las soluciones preparadas. 1, 10, 20, 40, 80 y 160 ppm. No se ha usado ningún estabilizante para evitar el efecto del ion común. Soluciones de 1, 20, 40, 80 y 160 ppm, se prepararon para evaluar la respuesta del sensor.
- Las disoluciones fueron preparadas con agua ultra pura, para hallar la concentración requerida usando la ecuación de dilución $C_1V_1 = C_2V_2$.
- Una vez preparadas las muestras se lavó aproximadamente con 20ml por tres veces cada frasco con las respectivas soluciones, para evitar posible contaminación y se rotuló usando códigos asignados para evitar confusión.
- Las muestras fueron guardadas a una temperatura de 4 grados centígrados, para posteriormente realizar las evaluaciones de la respuesta para cada sensor.

4.3.3 Mediciones en frecuencia

Con la finalidad de evaluar la respuesta del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno, se han realizados experimentos en un rango de frecuencias desde los 0 Hz hasta los 8 MHz.

4.3.4 Repetibilidad de resultados

Con la finalidad de comprobar la repetitividad del sensor, se realizaron diferentes lecturas usando el mismo sensor.

4.3.5 Compensación por temperatura

Para comprobar la interacción de la temperatura en las mediciones se usaron dos instrumentos.

- Agitador magnético.
- Sensor de temperatura.

4.3.6 Validación del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno

Para realizar la validación del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno propuesto se realizó una comparación con el análisis realizado en el laboratorio usando el método de

Cromatografía iónica. También se usaron parámetros de evaluación tales como: Linealidad, precisión, exactitud y límite de detección.

CAPÍTULO 5

CONTRASTACIÓN DE HIPÓTESIS

De acuerdo a los resultados obtenidos, el sensor capacitivo interdigital basado en grafeno demostró que el sensor es sensible a las variaciones de concentración de nitratos, mostrando además que es más sensible para valores de concentración por encima de 1ppm de concentración de nitrato y debajo de 160 ppm, por encima del cual se muestra saturación en la lectura del sensor.

Con respecto a la influencia de la temperatura en el análisis de la concentración de nitratos se observó un comportamiento lineal del valor de la impedancia del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno con la variación de la temperatura.

La validación de las muestras de suelo fue realizada mediante un proceso de comparación con los resultados en laboratorio usando el método de cromatografía iónica y parámetros de validación tales como: linealidad, precisión, exactitud y Límite de detección.

Con respecto a las mediciones de concentración de nitratos sobre muestras de suelo agrícola, los mismos que fueron comparados con el análisis realizado en un laboratorio químico usando el método de cromatografía iónica. Los resultados muestran diferencias entre las medidas obtenidas por el sensor capacitivo interdigital y el de cromatografía iónica. Esta diferencia se debe a las diferentes metodologías usadas y al proceso de fertilización que ocurrió semanas antes en el campo de cultivo.

CAPÍTULO 6

PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

6.1 Modelo del sensor capacitivo interdigital

En la Figura 6.1 y en la Tabla 6.1 se muestra las dimensiones del sensor capacitivo interdigital consideradas en este trabajo de tesis. Las variables que definen las dimensiones del dispositivo se describen a continuación:

- w_1 es el ancho de la pista que alimenta los dedos interdigitales.
- w_2 es el largo de los dedos interdigitales.
- w_3 es el espacio de separación entre los dedos y las pistas alimentadoras.
- w_d es el ancho total del capacitor interdigital ($w_d = w_1 + w_2 + w_3$)
- L_1 es el ancho del dedo interdigital.
- L_2 es el espacio entre dedos.
- L_d es el largo total del capacitor interdigital ($L_d = L_1 + L_2$)
- w_d es el ancho total del capacitor interdigital ($w_d = w_1 + w_2 + w_3$)
- W_t y L_t son el ancho y largo total de todo el dispositivo.

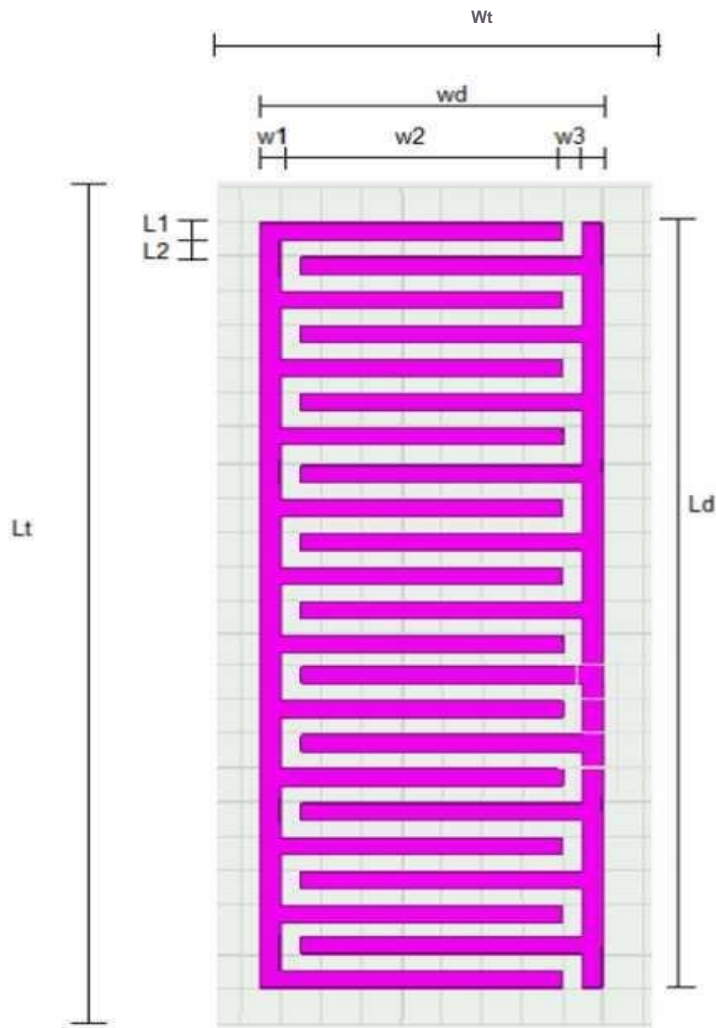


Figura 6.1: Detalle de las dimensiones del Capacitor Interdigital.

Las dimensiones resultantes del proceso antes descrito se muestran en la Tabla 6.1 y el modelo implementado se muestra en la Figura 6.2. Es importante indicar que el área activa de censado es de tan solo 680mm^2 ($W_d \times L_d$) y área total del dispositivo de 1035mm^2 ($W_t \times L_t$), lo que permitiría una fácil instalación en el campo agrícola.

Tabla 6.1: Dimensiones del capacitor interdigital mostrado en la Figura 6.1.

Variable	Valor
W_i	<i>0.9mm</i>
W_2	<i>2.6mm</i>
W_3	<i>0.1mm</i>
W_d	4.5mm
W_t	<i>7mm</i>

Variable	Valor
L_i	0.1mm
L_2	<i>0.2mm</i>
L_d	<i>5.8mm</i>
L_t	<i>7mm</i>

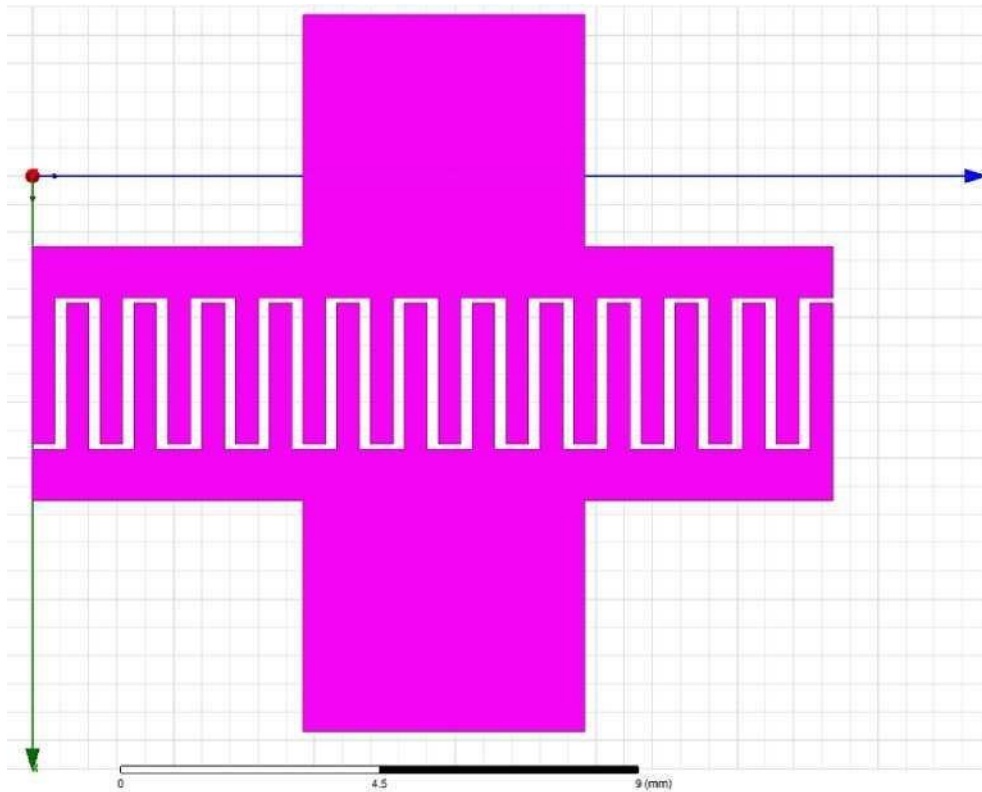


Figura 6.2: Modelo 3D implementado en el software HFSS (dimensiones se muestran en la Tabla 6.1).

El proceso de fabricación se lleva a cabo empleando una impresora láser Epilog Zing y láminas de poliamida para inducir grafeno, el resultado se muestra en la Figura 6.3. Los parámetros establecidos para el proceso de inducción de grafeno son los siguientes:

Tabla 6.2: Conjunto de parámetros de configuración de la impresora láser para obtener grafeno.

Parámetro	Valor
Potencia (<i>W</i>)	30%
Velocidad (<i>mm/s</i>)	90%
DPI (<i>puntos</i>)	1000
Image Dithering	Standar
Modo de corte/Grabado	Raster



Figura 6.3: Prototipo de capacitor interdigital fabricado en grafeno inducido sobre poliamida.

6.2 Resultados

En esta sección se muestra los resultados de medición de los niveles de concentración de nitratos usando el parámetro de impedancia Z . Primero se muestran los resultados sobre la compensación de temperatura debido a que el valor de la impedancia (conductividad) se ve influenciado por el cambio de temperatura en el medio. Posteriormente, se muestran los resultados de impedancia sobre las muestras de concentración de nitratos sintéticas. Para finalizar con los resultados de las medidas de impedancia aplicado a muestras de suelo agrícola.

6.2.1 Protocolo experimental

En esta subsección se describe las mediciones realizadas con el prototipo de capacitor interdigital fabricado con grafeno inducido sobre poliamida (Figura 6.3). Se realizaron tres tipos de experimentos: Primero, encontrar el factor de compensación de temperatura; segundo, determinar la función de ajuste que permitirá predecir valores futuros de la impedancia. Con este fin, se llevaron a cabo mediciones utilizando distintos niveles de concentraciones de nitratos disueltas en agua ultra pura de Tipo I. La Tabla 6.3 muestra dichas soluciones y las concentraciones consideradas y tercero, se prepararon muestras de suelo que fueron extraídas en abril del 2022.

Tabla 6.3: Concentraciones de soluciones utilizadas en las mediciones del valor de impedancia.

	Concentración (ppm)
Nitratos (NO ⁻)	0 20 40 80 160

En la Figura 6.4, se muestra el diagrama de bloques del sistema usado para medir los niveles de concentración de nitratos (**NO**⁻). De acuerdo a los experimentos realizados el rango de frecuencias establecido es de 4500Hz hasta 5500Hz.

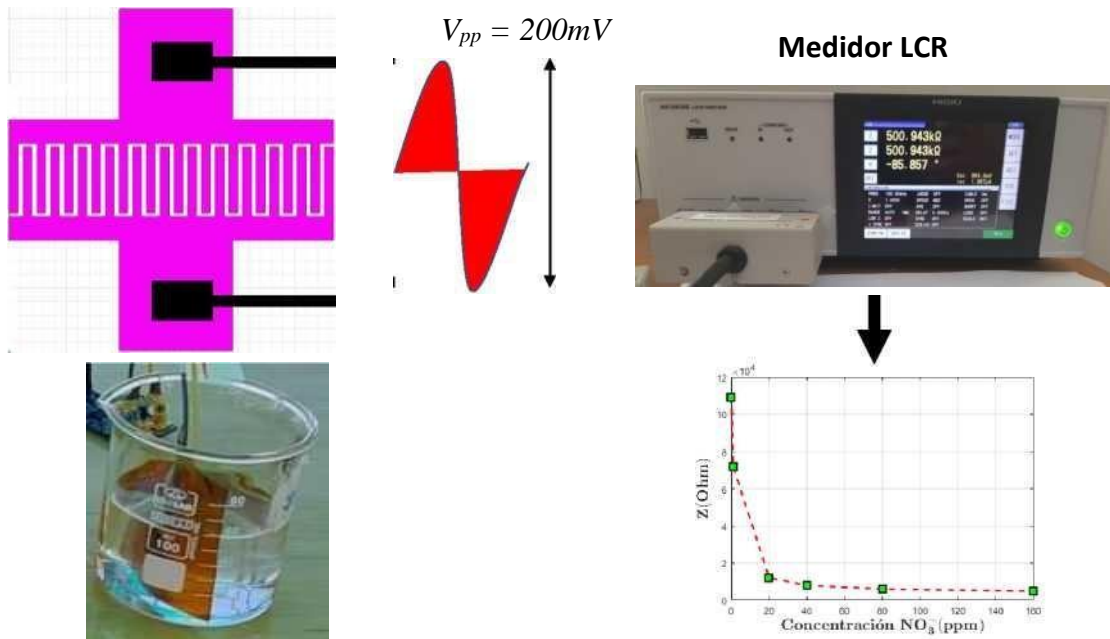


Figura 6.4: Sistema de medición de impedancia usando el sensor capacitivo interdigital basado en grafeno.

Las mediciones fueron realizadas usando el medidor de impedancias LCR cuya configuración de sus parámetros se muestra en la Tabla 6.4. En la Figura 6.5 se muestra el procedimiento de medición de una muestra de concentración de nitrato usando el medidor de impedancia LCR.



Figura 6.5: Sensor Capacitivo interdigital basado en grafeno conectado al medidor LCR.

Tabla 6.4: Configuración utilizada para realizar las mediciones con el medidor de impedancia LCR.

Variable	Valor
Rango de frecuencias	4500 - 5500Hz
Número de puntos	201
Numero de repeticiones	5
V_{pp}	500mV

6.2.2 RESULTADOS

En esta sección se muestra los resultados obtenidos, los mismos que son divididos en tres partes: Primero se analizó la influencia de la temperatura en la medición de la concentración de nitratos; segundo, se presenta los resultados de la medición del parámetro de la impedancia Z aplicado sobre muestras sintéticas de nitratos. Y por último se muestra la medición de concentración de nitratos en suelo agrícola.

6.2.2.1 Compensación de temperatura

En esta sección se muestra los resultados obtenidos de las mediciones del parámetro de impedancia (Z) sobre los cambios de temperatura. En este caso, la temperatura se varió desde 10°C hasta 50°C . Las mediciones fueron realizadas sobre agua tipo I usando una frecuencia de $F = 5200\text{Hz}$

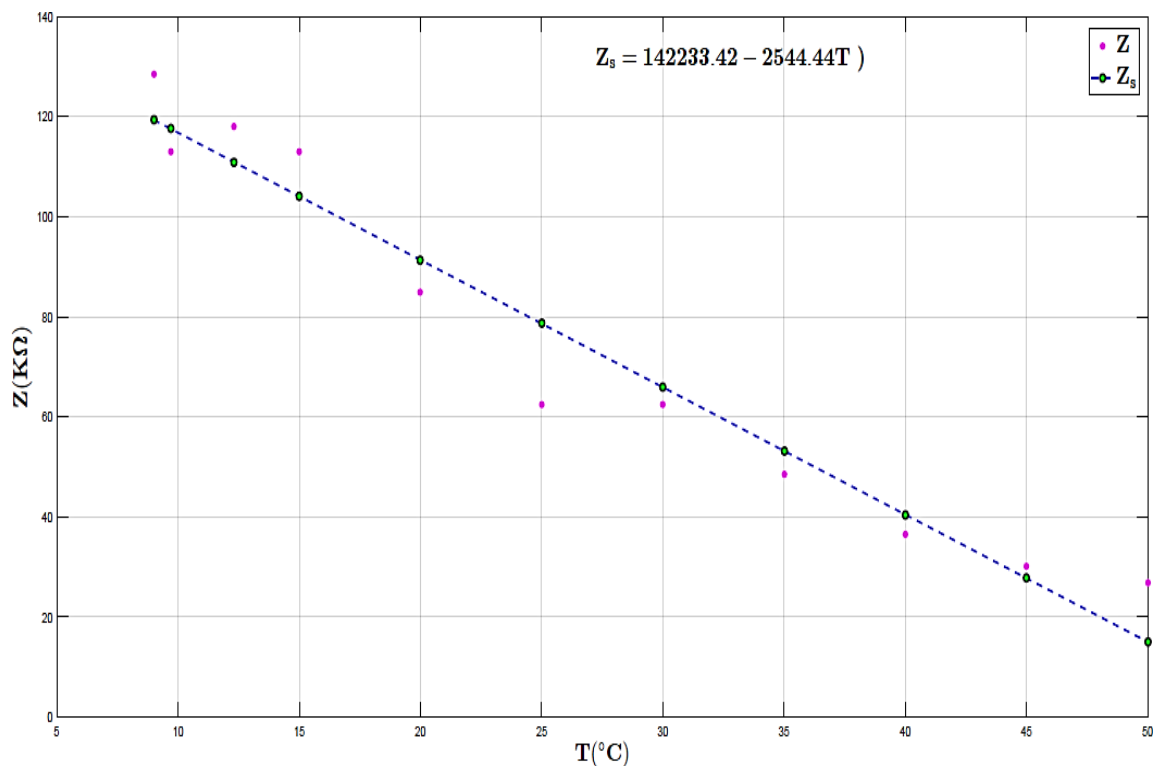


Figura 6.6: Medición del parámetro Z en función de la temperatura a una frecuencia de 5200Hz .

En la Figura 6.6 se muestra la tendencia lineal del valor de la impedancia con respecto a la temperatura, lo que nos muestra la sensibilidad del sensor y los iones de nitratos con el cambio de la temperatura. La curva de ajuste se muestra en la ecuación 6.1 con $R^2 = 0.95$. La pendiente de la recta (Figura 6.6) indica un cambio de impedancia por unidad de cambio de temperatura de $a = 2544.44\text{Q}/^{\circ}\text{C}$.

$$\hat{Z}_0 = 142233.42 - 2544.44T \quad (6.1)$$

$$T = \frac{\hat{Z}_0 - 142233.42}{2544.44} \quad (6.2)$$

6.2.2.2 Mediciones sobre muestras de concentraciones de nitratos sintéticas

En esta sección se muestra el resultado de las mediciones del parámetro de impedancia Z usando diferentes concentraciones de nitratos mostradas en la Tabla 6.3 y a una temperatura de $T = 21^\circ\text{C}$. El resultado se muestra en la Figura 6.7, donde el eje x representa la concentración de nitratos y el eje y es el valor de la impedancia Z . Donde se observa un comportamiento exponencial de la impedancia con respecto al valor de la concentración de nitratos.

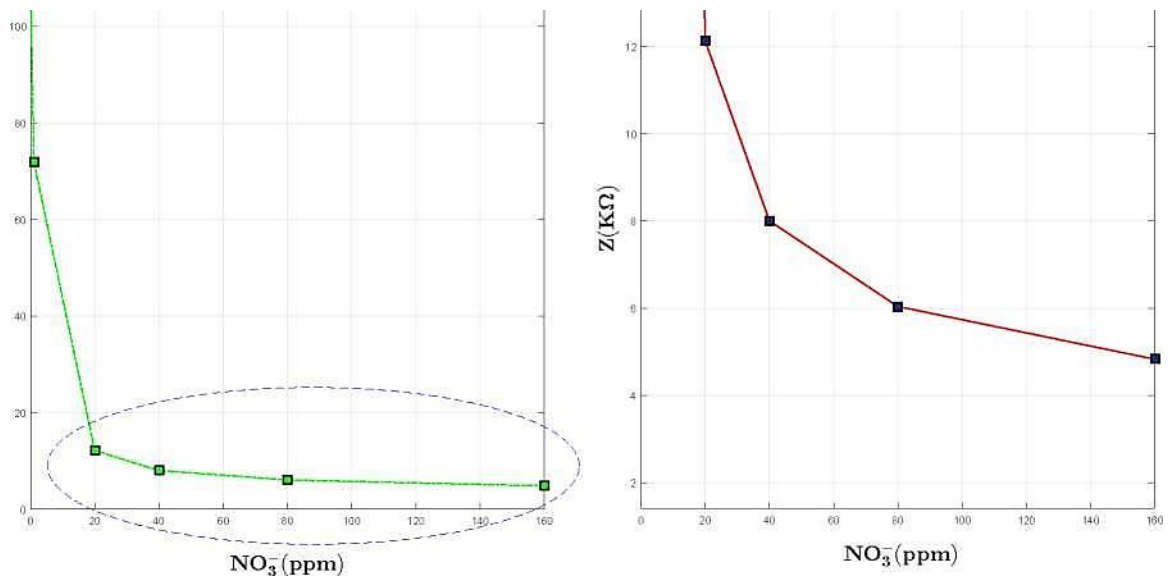


Figura 6.7: Medición del parámetro Z utilizando como medio las distintas concentraciones de Nitratos mostrada en la Tabla 6.3 a una frecuencia de 5200Hz. (a) Comportamiento exponencial de la impedancia y (b) Detalle de la variación de impedancia para concentraciones mayores de 20ppm .

En la Figura 6.8 se muestra la curva de ajuste de la medida de impedancia Z en función del nivel de concentración de nitratos NO_3^- a una frecuencia de 5200Hz. La función de ajuste se muestra en la Ecuación 6.3, los valores de los parámetros del ajuste de la curva se muestran en la Ecuación 6.4.

$$\hat{Z} = ae^{bC} + ce^{dC} \quad (6.3)$$

Donde:

Parametro	Valor	Intervalo (95%)
$a =$	96.57×10^3	$(85.34 \times 10^3, 107.8 \times 10^3)$
$b =$	-0.4852	$(-0.6328, -0.3375)$
$c =$	12.65×10^3	$(3.83 \times 10^3, 21.47 \times 10^3)$
$d =$	-0.00766	$(-0.02005, 0.004728)$

(6.4)

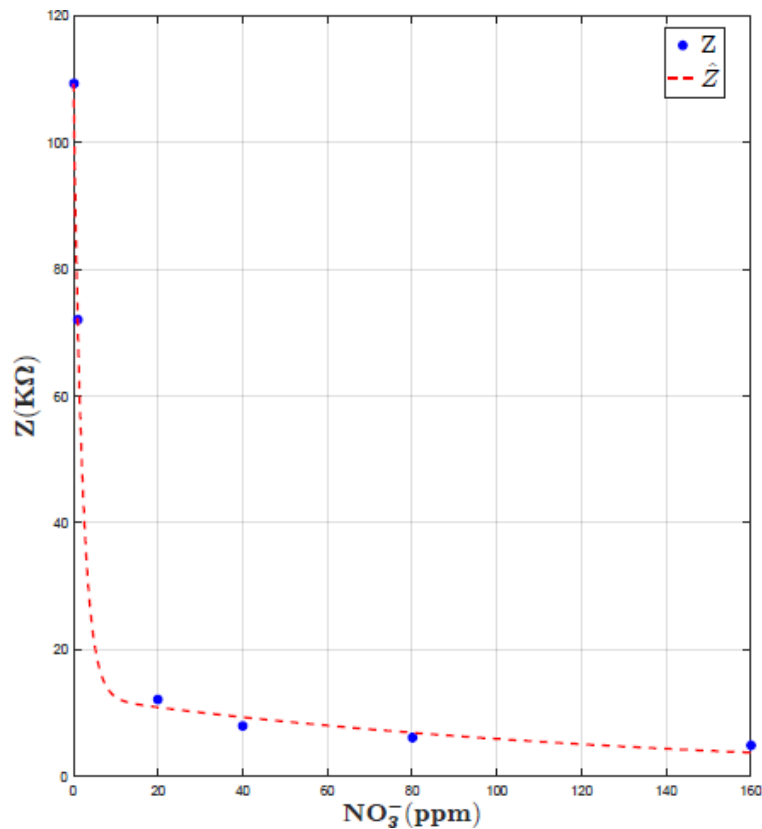


Figura 6.8: Curva de ajuste de la medida de la impedancia Z en función de la concentración de nitratos a una frecuencia de 5200Hz.

De acuerdo a las medidas de bondad de la curva de ajuste mostrada en la Tabla 6.5, la curva de ajuste alcanza un coeficiente de determinación (R^2) de aproximadamente 1, lo que nos indicaría que la función de ajuste representa un buen modelo para estimar futuros resultados en este caso valor de impedancia.

<i>Parametro</i>	<i>Valor</i>	
$R^2 =$	0.9995	(6.5)
$rmse =$	1.6168×10^3	
$sse =$	5.2282×10^3	

Debido a que el sensor y los cambios de movilidad de los iones son sensibles a la temperatura, el valor de la impedancia debe ser corregido de la siguiente manera (ecuación 6.6).

$$\hat{Z}_{actual} = \hat{Z} + \alpha \times (T - 21)^\circ C \quad (6.6)$$

6.2.2.3 Mediciones sobre muestras de suelo agrícola

Para comprobar la funcionalidad del sensor capacitivo interdigital, muestras de suelo fueron extraídas a dos profundidades distintas (10 y 20 cm). Las muestras fueron llevadas al laboratorio donde se aplicó la técnica de cromatografía iónica para determinar la cantidad de nitratos presentes en el suelo. Los resultados se muestran en la última columna de la Tabla 6.5. También, en la Tabla 6.5 se muestran los valores de impedancia con sus respectivas concentraciones de nitratos usando el sensor capacitivo interdigital. Las muestras de suelo estaban a una temperatura de $T = 21^\circ C$.

Se observa una diferencia entre los resultados de cromatografía iónica y los resultados de nuestro sensor al evaluar la presencia de nitratos en muestras de suelos (tabla 6.5). Esta diferencia se debe a la metodología que se ha usado en la técnica de extracción de cromatografía iónica, donde se realiza una extracción con buffers para tener una extracción más completa, logrando separar efectivamente los iones de la matriz del suelo, La metodología usa resinas de intercambio iónico que ayudan en la concentración de las muestras y se elimina los potenciales interferentes en el análisis. Un factor externo pero fundamental para los resultados encontrados tiene que ver con la fertilización a la que se sometió al área donde se realizó el muestreo siendo el tiempo de pocas semanas (Dudwadkar et al., 2013).

Tabla 6.5: Lecturas de valor de impedancias y el nivel de concentración de nitratos para cada uno de los 4 nodos donde a dos profundidades (10 y 20 cm).

Muestra	Profundidad (cm)	Z (KQ)	C (ppm)	C (ppm)
NODO 1	10	8.665	49.39	1111.15
	20	7.618	66.21	50.95
NODO 2	10	1.545	274.50	2935.04
	20	2.646	204.20	3346.74
NODO 3	10	2.965	189.40	6449.99
	20	1.889	248.30	1447.60
NODO 4	10	3.950	152.00	3461.84
	20	4.321	140.20	1314.79

6.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.3.1 Linealidad

En este caso, la tendencia del valor de impedancia en función del nivel de concentración de nitratos no sigue una tendencia lineal como se muestra en la Figura 6.7, donde se observa claramente una tendencia exponencial decreciente cuya función de ajuste se establece en la ecuación 6.3.

6.3.2 Precisión

Con la finalidad de mostrar la repetibilidad en las lecturas de impedancia usando el sensor capacitivo interdigital, se realizaron tres mediciones con niveles de concentración de Agua pura de tipo I (línea base), *1ppm*, *10ppm*, *20ppm*, *40ppm* y *80ppm*. Como se puede apreciar en la Tabla 6.7, en general el sensor capacitivo interdigital basado en grafeno muestra repetibilidad en las diferentes lecturas realizadas, sobre todo para niveles de concentración por encima de 10ppm lo que se manifiesta en una reducida desviación estándar (a). Las medidas fueron realizadas usando una frecuencia de $F = 5200\text{Hz}$ y estaban a una temperatura de $T = 21^\circ\text{C}$.

Tabla 6.6: Valores estadísticos de la impedancia (Z) realizando tres mediciones con el sensor capacitivo interdigital usando distintos niveles de concentración de nitratos.

Concentración (ppm)	Medida 1 (K Q)	Medida 2 (K Q)	Medida 3 (K Q)	Media (K Q)	σ
Línea base	133.16	138.42	127.38	132.99	5.52
1	78.45	75.55	73.13	75.71	2.66
10	18.44	18.34	18.32	18.37	0.07
20	11.85	11.79	11.77	11.80	0.04
40	8.08	8.03	8.01	8.04	0.04
80	6.01	5.96	5.93	5.97	0.04

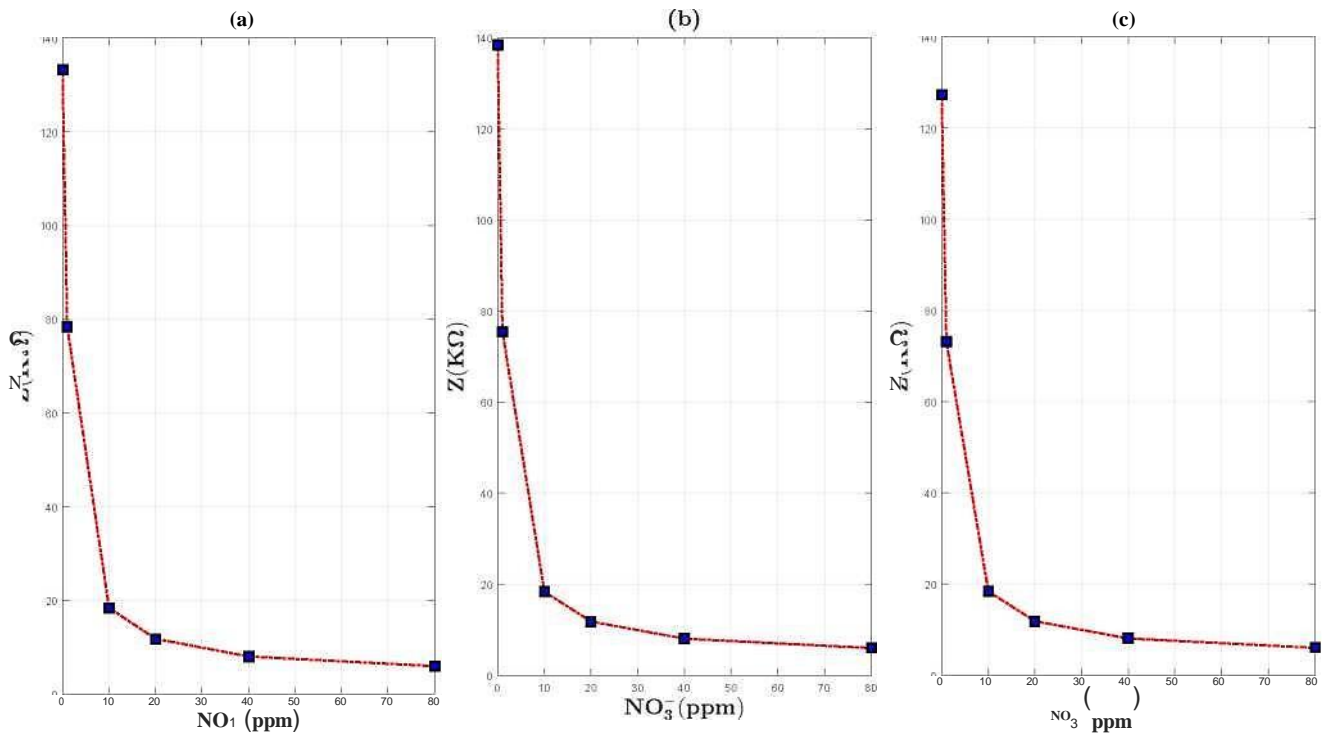


Figura 6.9: Tres lecturas del valor de la impedancia en función del nivel de concentración de nitratos para una Frecuencia de $F = 5200\text{Hz}$. (a) Primera lectura, (b) Segunda lectura y (c) Tercera lectura.

6.3.3 Exactitud

Los resultados obtenidos con el método de calibración comparados con las lecturas mostrados la Figura 6.8 y la Tabla 6.7 indican que los valores calculados para el sensor tomando como base los resultados del método de cromatografía iónica muestran una variabilidad en promedio del 16%. Se observa que esta variabilidad puede deberse a una contribución de la matriz usada que es alrededor del 18%. Tomando en cuenta la línea base podemos inferir que nuestra exactitud está cerca de los valores analíticos más avanzados que aceptan una variabilidad del 10% en los datos obtenidos.

Tabla 6.7: Variabilidad de los resultados experimentales con respecto a los valores teóricos usando el porcentaje de error en la medida de la impedancia Z .

Concentración (ppm)	Z (KQ)	$Z(K0)$	$ Z-Z $ (KQ)	Error (%)
Línea base	133.16	109.2	23.96	17.99
1	78.45	72	6.45	8.22
10	18.44	12.47	5.97	32.38
20	11.85	10.86	0.99	8.35
40	8.08	9.31	1.23	15.22
80	6.01	6.85	0.84	13.98
Promedio				16.02

6.3.4 Límite de detección

Con la finalidad de determinar el límite de detección del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno se utilizaría el procedimiento basado en el cálculo de la dispersión expresada como el valor de promedio de la desviación estándar (σ) usando las mediciones mostradas en la Tabla 6.7 considerando las concentraciones de $1ppm$, $10ppm$, $20ppm$, $40ppm$ y $80ppm$. De tal manera que $\sigma = 0.57$, entonces el límite de detección (LD) se muestra en la ecuación 6.7.

$$LD = 3 \times \hat{\sigma} = 1.71 \quad (6.7)$$

Por lo que el límite de detección es 1.71 ppm.

CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se estudió la sensibilidad del sensor capacitivo interdigital basado en grafeno usado para la medición de concentración de nitratos. Para medir la sensibilidad del sensor capacitivo interdigital se usó el valor de la impedancia eléctrica (Z). Al tratarse de un elemento capacitivo, el valor de la impedancia varía en función de la frecuencia de excitación al sensor. En este caso para todas las mediciones se estableció como frecuencia de excitación 5200Hz.

Primero, se realizó la compensación de temperatura y se mostró que el valor de la impedancia varía linealmente con respecto a la temperatura a razón de $- 2.54\text{K}\Omega/^{\circ}\text{C}$, es decir por cada incremento de 1°C la impedancia se reduce $2.54\text{K}\Omega$.

Además, se realizaron mediciones sobre muestras de concentraciones de nitratos sintéticas. A partir de estas mediciones se determinó la curva de ajuste la misma que presenta una tendencia exponencial decreciente cuyos parámetros de ajuste se encuentran en la sección 6.2.2.2.

El sensor capacitivo interdigital fue evaluado usando los siguientes parámetros:

- Linealidad: Como se indicó anteriormente el valor de la impedancia (Z) en función del nivel de concentración de nitrato sigue una tendencia exponencial decreciente.
- Precisión: Se comprobó la repetibilidad de las lecturas obtenidas del sensor, con valores bajos de desviación estándar para concentraciones por encima de 10ppm.
- Exactitud: El sensor muestra una variabilidad de alrededor del 16%, esta variabilidad podría deberse a la contribución de la matriz o línea base (Agua pura tipo I).
- Límite de detección: EL sensor podría detectar concentraciones por encima de 1.71ppm.

Por último, se realizaron mediciones de concentraciones de nitratos sobre muestras de suelo agrícola mostrando diferencias en las lecturas con respecto al método de cromatografía iónica. Estas diferencias se deben principalmente a las diferentes metodologías usadas en el cálculo de la concentración de nitratos y al proceso de fertilización que se aplicó al campo de cultivo pocas semanas antes. A pesar de mostrar estas diferencias, ambos procedimientos mostraron una elevada cantidad de concentración de nitratos, donde en el caso del sensor capacitivo interdigital llega a su punto de saturación.

7. REFERENCIAS

- Alahi, M. E. E., Nag, A., Mukhopadhyay, S. C., & Burkitt, L. (2018a). A temperature-compensated graphene sensor for nitrate monitoring in real-time application. *Sensors and Actuators A: Physical*, *269*, 79-90.
- Alahi, M. E. E., Nag, A., Mukhopadhyay, S. C., & Burkitt, L. (2018b). A temperature-compensated graphene sensor for nitrate monitoring in real-time application. *Sensors and Actuators A: Physical*, *269*, 79-90. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.11.022>
- Alahi, M. E. E., Pereira-Ishak, N., Mukhopadhyay, S. C., & Burkitt, L. (2018). An Internet-of-Things enabled smart sensing system for nitrate monitoring. *IEEE Internet of Things Journal*, *5*(6), 4409-4417.
- Ali, M. A., Jiang, H., Mahal, N. K., Weber, R. J., Kumar, R., Castellano, M. J., & Dong, L. (2017). Microfluidic impedimetric sensor for soil nitrate detection using graphene oxide and conductive nanofibers enabled sensing interface. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *239*, 1289-1299. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.101>
- Barreto, P., Dogliotti, S., & Perdomo, C. (2017). Surface water quality of intensive farming areas within the Santa Lucia river basin of Uruguay. *Air, Soil and Water Research*, *10*, 1178622117715446. doi: [10.1177/1178622117715446](https://doi.org/10.1177/1178622117715446)
- Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. (2016, Jun 01). Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, *6*(2), 65-83. doi: [10.1007/s40089-015-0176-1](https://doi.org/10.1007/s40089-015-0176-1)
- Bleu, Y., Bourquard, F., Tite, T., Loir, A.-S., Maddi, C., Donnet, C., & Garrelie, F. (2018). Review of graphene growth from a solid carbon source by pulsed laser deposition (pld). *Frontiers in Chemistry*, *6*. doi: [10.3389/fchem.2018.00572](https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00572)
- Chae, Y. M., & Tabatabai, M. A. (1986). Mineralization of nitrogen in soils amended with organic wastes. *Journal of Environmental Quality*, *15*(2), 193-198. doi: <https://doi.org/10.2134/jeq1986.00472425001500020021x>
- Chen, C. R., & Xu, Z. H. (2008). Analysis and behavior of soluble organic nitrogen in forest soils. *Journal of Soils and Sediments*, *8*, 363-378. doi: <https://doi.org/10.1007/s11368-008-0044-y>
- Corwin, D., & Lesch, S. (2005). Apparent soil electrical conductivity measurements in agriculture. *Computers and Electronics in Agriculture*, *46*(1), 11-43. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compag.2004.10.005>

- Coutinho, M. A., de O. Alari, F., Ferreira, M. M., & do Amaral, L. R. (2019). Influence of soil sample preparation on the quantification of NPK content via spectroscopy. *Geoderma*, 338, 401-409. doi: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.12.021>
- Cummins, P. M., Rochfort, K. D., & O'Connor, B. F. (2017). Ion-exchange chromatography: Basic principles and application. In D. Walls & S. T. Loughran (Eds.), *Protein chromatography: Methods and protocols* (pp. 209-223). Springer New York. doi: 10.1007/978-1-4939-6412-3_11
- Dudwadkar, A., Shenoy, N., Joshi, J. M., Kumar, S. D., Rao, H., & Reddy, A. V. R. (2013). Application of ion chromatography for the determination of nitrate in process streams of thermal denitration plant. *Separation Science and Technology*, 48(16), 2425-2430. doi: 10.1080/01496395.2013.807831
- Fritz, J. S. (2004). Early milestones in the development of ion-exchange chromatography: a personal account. *Journal of Chromatography A*, 1039(1), 3-12. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.12.068>
- García, G. N., & García, S. N. (2013). *Química agrícola, química del suelo y de nutrientes esencial*. Mundi-Prensa Libros.
- Greenwood, D. J., Wood, J. T., Cleaver, T. J., & Hunt, J. (1971). A theory for fertilizer response. *The Journal of Agricultural Science*, 77(3), 511-523. doi: 10.1017/S0021859600064595
- Huang, H., Su, S., Wu, N., Wan, H., Wan, S., Bi, H., & Sun, L. (2019). Graphene-based sensors for human health monitoring. *Frontiers in Chemistry*, 7, 1-26. doi: 10.3389/fchem.2019.00399
- Jones, R. W., Rathke, S. J., Laird, D. A., & McClelland, J. F. (2013). Real-time sensing of soil nitrate concentration in the parts per million range while the soil is in motion. *Applied spectroscopy*, 67(9), 1106-1110. doi: <https://doi.org/10.1366/13-07064>
- King, B. (2005). Meeting iso/iec 17025 traceability requirements. In P. De Bievre & H. Gunzler (Eds.), *Traceability in chemical measurement* (pp. 284-286). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/3-540-27093-052
- Li, Z., Young, R. J., Backes, C., Zhao, W., Zhang, X., Zhukov, A. A., ... Coleman, J. N. (2020, Sep 22). Mechanisms of liquid-phase exfoliation for the production of graphene. *ACS Nano*, 14 (9), 10976-10985. doi: 10.1021/acsnano.0c03916
- Lucy, C. A. (2003). Evolution of ion-exchange: from moose to the manhattan project to modern times. *Journal of Chromatography A*, 1000(1), 711-724. doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00528-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00528-4)

- Lvova, L., & Nadporozhskaya, M. (2017). Chemical sensors for soil analysis: principles and applications. In *New pesticides and soil sensors* (pp. 637-678). Elsevier.
- Mamishv, A. V., Sundara-Rajan, K., Yang, F., Du, Y., & Zahn, M. (2004). Interdigital sensors and transducers. *Proceedings of the IEEE*, 92(5), 808-845.
- Marlinda, A. R., An'amt, M. N., Yusoff, N., Sagadevan, S., Wahab, Y. A., & Johan, M. R. (2022). Recent progress in nitrates and nitrites sensor with graphene-based nanocomposites as electrocatalysts. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 34, e00162. doi: <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00162>
- Matsumoto, S., Ae, N., & Yamagata, M. (2000). The status and origin of available nitrogen in soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 46(1), 139-149. doi: 10.1080/00380768.2000.10408770
- Milham, P. J., Awad, A. S., Paull, R. E., & Bull, J. H. (1970). Analysis of plants, soils and waters for nitrate by using an ion-selective electrode. *Analyst*, 95, 751-757. doi: 10.1039/AN9709500751
- Munoz-Huerta, R., Guevara-Gonzalez, R., Contreras-Medina, L., Pacheco, I., Prado-Olivarez, J., & Ocampo-Velazquez, R. (2013, 08). A review of methods for sensing the nitrogen status in plants: Advantages, disadvantages and recent advances. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 13, 10823-43. doi: 10.3390/s130810823
- Nag, A., Mitra, A., & Mukhopadhyay, S. C. (2018a). Graphene and its sensor-based applications: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 270, 177 - 194.
- Nag, A., Mitra, A., & Mukhopadhyay, S. C. (2018b). Graphene and its sensor-based applications: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 270, 177-194. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.12.028>
- Ngo, T.-T., Bourjilat, A., Claudel, J., Kourtiche, D., & Nadi, M. (2016). Design and realization of a planar interdigital microsensor for biological medium characterization. In *Next generation sensors and systems* (pp. 23-54). Springer.
- Palm, C., Sánchez, P., Ahamed, S., & Awiti, A. (2007). Soils: A contemporary perspective. *Annual Review of Environment and Resources*, 32(1), 99-129. doi: 10.1146/annurev.energy.31.020105.100307
- Patera, L. L., Bianchini, F., Africh, C., Dri, C., Soldano, G., Mariscal, M. M., ... Comelli, G. (2018). Real-time imaging of adatom-promoted graphene growth on nickel. *Science*, 359(6381), 1243-1246.

- Phelan, J. N. (2008). Quantifying the effects of organic residues on soil nitrogen and phosphorus availability. (under the direction of drs ..The rise of graphene. (2007, March 7). *Nature Materials*, 6(3), 183-191. doi: 10.1038/nmat1849
- Rudrapati, R. (2020). Graphene: Fabrication methods, properties, and applications in modern industries. In S. Ameen, M. S. Akhtar, & H.-S. Shin (Eds.), *Graphene production and application* (chap. 2). Rijeka: Intech Open. doi: 10.5772/intechopen.92258
- Sebilo, M., Mayer, B., Nicolardot, B., & Mariott, A. (2013). Long-term fate of nitrate fertilizer in agricultural soils. *PNAS*, 110(45), 18185-18189. Retrieved from <https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.1305372110core-collateral-fulltext-options>
doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.1305372110>
- Shaw, R., Williams, A. P., Miller, A., & Jones, D. L. (2014). Developing an in situ sensor for real time monitoring of soil nitrate concentration. *The Future of European Grasslands*, 273. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compag.2004.10.005>
- Torrente-Rodríguez, R. M., Lukas, H., Tu, J., Min, J., Yang, Y., Xu, C., ... Gao, W. (2020). Sars-cov-2 rapidplex: A graphene-based multiplexed telemedicine platform for rapid and low-cost covid-19 diagnosis and monitoring. *Matter Cell Press*, 3(16), 1981-1998. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.09.027>
- Totsche, W. G. M. H. G. G. K. E. K. C., K. U. and Amelung, & Kogel-Knabner, I. (2018). Microaggregates in soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 181(1), 104-136. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424717315996>
doi: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.11.022>
- Viscarra Rossel, R., & Walter, C. (2004). Rapid, quantitative and spatial field measurements of soil ph using an ion sensitive field effect transistor. *Geoderma*, 119(1), 9-20. doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(03\)00219-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(03)00219-2)
- Viscarra Rossel, R. A., & Bouma, J. (2016). Soil sensing: A new paradigm for agriculture. *Agricultural Systems*, 118, 71-74. doi: <https://doi.org/10.1016/j.agry.2016.07.001>
- Yeshno, E., Arnon, S., & Dahan, O. (2019). Real-time monitoring of nitrate in soils as a key for optimization of agricultural productivity and prevention of groundwater pollution. *Hydrology and Earth System Sciences*, 23(9), 3997-4010. Retrieved from <https://hess.copernicus.org/articles/23/3997/2019/> doi: 10.5194/hess-23-3997-2019

Yin, F., Fu, B., & Mao, R. (2007). Effects of nitrogen fertilizer application rates on nitrate nitrogen distribution in saline soil in the hai river basin, China. *Journal of Soils and Sediments*, 7, 136-142. doi: <https://doi.org/10.1065/jss2007.04.218>

Zhu, S.-E., Krishna Ghatkesar, M., Zhang, C., & Janssen, G. C. A. M. (2013). Graphene based piezoresistive pressure sensor. *Applied Physics Letters*, 102(16), 161904. doi: 10.1

ANEXOS

EL GRAFENO

Antes del año 2004, se empieza a hablar de la síntesis del “grafeno” que, como el silicio, venía a revolucionar la industria y la tecnología en el mundo y era una clase de material muy simple definido como una membrana formada de carbono del grosor de un átomo, como se sabe el carbono cuya característica principal es poseer una alta capacidad para constituir redes complejas con otros elementos, lo cual ha sido la base química de la química orgánica y de la existencia de nosotros en el planeta. También se conoce que el carbono elemental forma una variedad de estructuras de distinta dimensionalidad desde la más estable como el diamante y el grafito (3D) descubiertas hace mucho tiempo hasta compuestos de baja dimensionalidad como los fullerenos (0D) y los nanotubos (1D). sin embargo, recientemente se ha podido sintetizar, y sus propiedades lo han convertido en el material ideal para sustituir el actual avance de la tecnología del silicio.

Actualmente uno se puede imaginar que los grandes descubrimientos solo se pueden hacer haciendo uso de la tecnología sofisticada, pero no siempre es así, y este fue el caso del grafeno. En el año 2004, Andre Geim, Kostya Novoselov y colaboradores en un estudio realizado en la Universidad de Manchester, una cinta adhesiva sobre una muestra de grafito y la movieron consecutivamente hasta aislar una sola capa de átomos de carbono terminando las predicciones de Pierls y Landau de que este material no podría aislarse sin que las vibraciones del material a temperatura ambiente lo destruyen, actualmente se le conoce como un material estable, porque sus vibraciones se acomodan en ondulaciones con amplitudes de alrededor de 1 nanómetro a lo largo de la membrana atómica, estas ondulaciones son intrínsecas del grafeno y son resultado de inestabilidades vibraciones.

PROPIEDADES

Desde su descubrimiento en 2004 se han publicado más de 1,842 artículos científicos con arbitraje internacional, y cada año incrementa exponencialmente el número de citas dedicadas a entender las propiedades de este material, pero ¿por qué tanto interés en este material?

Entre sus propiedades destacan:

1. Alta calidad cristalina (~ 1 defecto/ mm^2),
2. Aportadores de carga (electrones y huecos)
3. Tipo fermiones de Dirac sin masa,
4. Alta movilidad de portadores de carga ($15,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 300 K y $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 4 K) y transporte balístico en la escala de 1 mm a temperatura ambiente.

Pueden mencionarse otras, pero sin duda son estas propiedades electrónicas y de transporte las que han ocupado de manera importante el quehacer científico de los últimos años.

Los átomos poseen electrones que se encuentran cerca de sus núcleos, así como electrones lejos de

ellos (de valencia). Los electrones de valencia logran separarse de los núcleos cuando reciben energía adicional externa. Por ejemplo, cuando se aplica un campo eléctrico a un material, estos electrones de valencia se separan de sus núcleos y se convierten en electrones de conducción. En el caso de materiales constituidos por átomos que no tienen sus capas electrónicas completas, existen huecos (ausencia de electrones en la banda de valencia) que también pueden separarse de los núcleos si se les adiciona energía. Ésta es la forma en que se producen corrientes de electrones o huecos en un semiconductor. Estos portadores de carga (electrones o huecos) de conducción colisionan entre sí, disminuyendo la velocidad a la que se mueven; sin embargo, en el grafeno, los electrones o huecos se comportan como partículas que se mueven a una velocidad constante, viajando distancias del orden de micras (1×10^{-6} m) sin sufrir dispersión. Este hecho determina que la movilidad de los electrones sea de alrededor de 200,000 cm^2/Vs en comparación a los 140,000 cm^2/Vs en el silicio y 77,000 cm^2/Vs en la aleación In-Sb. Ésta es la característica más atractiva del grafeno. ¿Qué les permite moverse a los portadores de esa manera en el grafeno?, la respuesta se encuentra en su estructura electrónica, pues determina las energías características que pueden tener los portadores de carga en un material. En un material convencional, la relación de dispersión de energía de un electrón o hueco es del tipo parabólica/cuadrática, esto es:

es:

$$E(\vec{k}) \approx k^2 m$$

donde m es la masa efectiva del portador y k su momentum. Asimismo, la velocidad de un portador está descrita por:

$$v = \frac{dE}{dk} = \sqrt{2E/m}$$

de esta manera, la velocidad de un portador depende normalmente de la energía que adquiere como resultado de las interacciones colectivas. Sin embargo, en el grafeno, la relación de dispersión de la energía alrededor del nivel de Fermi (E_F) es aproximadamente lineal, esto es:

$$E(\vec{k}) \approx v_F k$$

donde v_F es la velocidad de Fermi y, por lo tanto, v_F es una constante:

$$v_F = \frac{dE}{dk} \approx 1 \times 10^6 \text{ m/s}$$

Esta relación lineal, entre la energía y el momentum de los portadores, fue predicha teóricamente por Wallace hace muchos años (Wallace, 1947), y se confirmó muy recientemente en forma experimental (Bostwick et al., 2007). Bostwick y colaboradores emplearon la técnica de espectroscopía arpes

(Angle Resolved Photo Electron Spectroscopy) para medir la función espectral de los portadores de carga en el grafeno. También se han estudiado las propiedades electrónicas de este material, mediante metodologías numéricas basadas en el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad.

Ecuación de Dirac y Conos de Dirac

La ecuación de Dirac describe el comportamiento de partículas de espín $\frac{1}{2}$ (fermiones), ej.: el electrón, cuando se mueve a velocidades cercanas a la luz (c), pero en el grafeno los portadores de carga se mueven a velocidades mucho más bajas ($c/300$), ¿cuál es entonces la conexión de estos portadores con la electrodinámica cuántica?

La ecuación de Dirac está sustentada en la mecánica cuántica y la teoría de la relatividad y una de las aportaciones más importantes de esta ecuación ha sido predecir la existencia de “antipartículas” como los positrones. En particular, se ha comprobado experimentalmente que las energías de estas antipartículas (electrones y positrones) están íntimamente ligadas. Así, cuando un electrón de masa m tiene una energía en reposo $E_0=mc^2$, existe una antipartícula (positrón) que tiene una energía $-E_0$. A esta propiedad se le conoce en la electrodinámica cuántica como “simetría conjugada”. Además, cuando la energía del electrón $E \gg E_0$, la energía es linealmente dependiente del momentum, $E \sim k$. Cuando estas partículas no tienen masa, este tipo de dispersión se conserva y los espectros de energía de ambas partículas convergen en un punto, como ocurre con los “conos de Dirac” en el grafeno.

Otra similitud entre los portadores del grafeno y “los fermiones de Dirac sin masa” de la electrodinámica cuántica es la conexión entre el movimiento de estas partículas y la dirección de su espín. En ambos casos, el espín de la partícula (electrón) tiene la dirección del movimiento de propagación, y la “antipartícula” (hueco) la dirección opuesta del movimiento de propagación. Esta situación es única en materiales, pues usualmente una partícula de espín $\frac{1}{2}$ y masa m , como los electrones, pueden tener sólo espín hacia arriba y hacia abajo. Ésta es la conexión maravillosa con la electrodinámica cuántica: los portadores en el grafeno se comportan como partículas cargadas sin masa y sus espines tienen “simetría conjugada”. Este comportamiento de los electrones en un material no se había observado previamente y, más importante aún, podría ser aprovechado para innovaciones tecnológicas.

Propiedades de transporte

Velocidad de Fermi y masa ciclotrónica

La velocidad de Fermi es una de las cantidades que se deben controlar antes de diseñar dispositivos de alta movilidad. Esta cantidad está asociada a la energía de Fermi y es un concepto muy utilizado en física del estado sólido para caracterizar metales, semiconductores y aislantes. En particular, si

extraemos toda la energía posible a una membrana de grafeno enfriándola cerca del cero absoluto (0 K), los portadores de carga aún se estarían moviendo sobre su superficie. Los electrones y huecos que se muevan más rápido lo harán a una velocidad máxima. Esta velocidad es la velocidad de Fermi y corresponde a la energía cinética de los portadores del último estado ocupado. La velocidad de Fermi se puede conocer experimentalmente de forma indirecta de un espectro arpes o teóricamente de la estructura de bandas calculada. Como se mostró en ambos casos en grafeno, la relación entre E y k es lineal

$$v_F = dE/dk \approx \times 10^{-6}.$$

Otra cantidad importante y que está relacionada con el movimiento de propagación de los portadores descritos en la sección anterior es la masa ciclotrónica. En los trabajos experimentales de Novoselov y colaboradores, se observó que la masa ciclotrónica (m^*) depende de la densidad de electrones o huecos (n) como su raíz cuadrada

$$m^* \approx \sqrt{n}.$$

Por otro lado, considerando un modelo dentro de una aproximación semiclásica, la masa ciclotrónica se puede expresar como.

$$m^* = \frac{1}{2\pi} \frac{dA(E)}{dE}$$

donde $A(E)$ representa el área transversal de los conos de Dirac encerrada por la órbita en que se mueven los portadores de carga y está dada como

$$A(E) = \pi k^2 = \pi \frac{E^2}{v_F^2},$$

Sustituyendo esta expresión para A en la ecuación anterior para m^* , tenemos que la masa ciclotrónica se puede expresar como.

$$m^* = \frac{\sqrt{\pi}}{v_F} \sqrt{n}$$

Así, a partir de la velocidad de Fermi encontramos la dependencia de la razón m^* / m_0 como función de la densidad de portadores.

ANEXO 2

Financiamiento y Presupuesto de la tesis.

El presupuesto del proyecto de tesis asciende a un monto de 19,210 soles, el cual será autofinanciado y se detalla con la siguiente tabla.

Presupuesto de Tesis				
Recursos	Unidad	Cantidad	Costo	Total
			S/.	S/.
A. Gastos fijos				
Honorarios de asistente y obreros eventuales	Meses	7	2143	15000
B. Gastos Variables				
Preparación de muestras	Litros	20	150	3000
Impresiones	Unidad	200	0.25	50
Materia prima	Unidad	8	20	160
Transporte				500
Otros gastos				500
Total				19,210

