

## AVANCES EN EL DESARROLLO DE SENSORES ÓPTICOS PARA CO<sub>2</sub>

María Dolores Fernández-Ramos<sup>1\*</sup>, Antonio Martínez-Olmos<sup>2</sup>, Nuria López-Ruiz<sup>2</sup>, Pablo Escobedo<sup>2</sup>, Miguel M. Erenas<sup>1</sup>, Alberto J. Palma López<sup>2</sup> Luis Fermín Capitán-Vallvey<sup>1</sup>, Isabel Pérez de Vargas-Sansalvador<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UNIVERSIDAD DE GRANADA, ECsens, Departamento de Química Analítica, Campus Fuentenueva, Facultad de Ciencias, 18071 Granada.

<sup>2</sup>UNIVERSIDAD DE GRANADA, ECsens, CITIC\_UGR, Departamento de Electrónica y Tecnología de Computadores, Campus Fuentenueva, Facultad de Ciencias, 18071 Granada.

\*email : mdframes@uar.es

### 1. Introducción

Debido a la actividad industrial y a la concienciación actual sobre los problemas derivados del cambio climático, hay una necesidad clara de obtener información detallada sobre la composición de una atmósfera determinada o el contenido de gases en disolución.

Uno de los gases más estudiados, después del O<sub>2</sub>, es sin duda el CO<sub>2</sub>, debido a su alarmante incremento en la atmósfera en las últimas décadas. El CO<sub>2</sub> se produce de forma natural, en la combustión de combustibles fósiles y está presente en una gran variedad de procesos industriales y biotecnológicos. Se considera uno de los gases que contribuye al efecto invernadero [1]. En el campo clínico se determina mediante dispositivos POC en muestras de sangre completa y para diagnóstico de cáncer de estómago [2]. En el campo agroalimentario, es utilizado como indicador para evaluar la calidad y seguridad en empaquetado inteligente [3].

Para monitorizar CO<sub>2</sub>, una buena opción es el empleo de la tecnología de sensores químicos [4], que permite desarrollar métodos de análisis rápidos, baratos, con instrumentación sencilla y, a ser posible portátil, que faciliten el análisis in situ, en tiempo real, y por personal no cualificado. El empleo de un sensor implica la interacción selectiva del analito con una membrana sensora que contiene los reactivos inmovilizados, dando lugar a un proceso de reconocimiento cuya respuesta es medida por un transductor que genera una señal eléctrica transformando la señal en un número que se relaciona con la cantidad de analito presente.

Para el diseño de un sensor se requiere un estudio detallado de las características de la muestra, para la selección adecuada de componentes de la fase sensora. Los dos tipos de sensores disponibles comercialmente para la determinación de CO<sub>2</sub> se basan en óxidos metálicos semiconductores [5]. Son relativamente económicos comparados con otras tecnologías sensoras, ofreciendo respuesta rápida y robusta, aunque presentan un rango de aplicación limitado. El segundo tipo son los sensores infrarrojos no dispersivos (NDIR)[6], con posibilidades de miniaturización limitadas.

Los sensores ópticos son una alternativa prometedora para emplearlos en dispositivos portátiles, ya que ellos

presentan un componente sensor comparativamente pequeño.

### 1.2. Estrategias para el desarrollo de sensores ópticos para determinar dióxido de carbono

Aparte de los sensores de infrarrojo[7], el primer sensor óptico para CO<sub>2</sub> se basó en la medida de absorbancia o fluorescencia de un indicador de pH disuelto en tampón hidrogenocarbonato, aislado del exterior mediante una membrana permeable al gas. Constituyen los llamados sensores húmedos para CO<sub>2</sub> [8]. Este diseño presenta limitaciones debido a la necesidad de mantener el nivel de humedad en la membrana, dando lugar a la aparición de los llamados sensores de membrana sólida descritos por Mills y col. [9] que reemplazan el sistema de disolución tampón por un hidróxido de amonio cuaternario, generalmente el hidróxido de tetraoctilamonio (Q<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>). Esta base realiza varias funciones: formar un par iónico con la forma básica del indicador de pH, dependiendo de los grupos cargados del indicador y proporcionar el agua necesaria del par iónico hidratado para la absorción de CO<sub>2</sub> de la atmósfera formando un tampón hidrogenocarbonato lipofílico. Presentan también inconvenientes: efecto irreversible que originan gases ácidos como NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, debido a su reacción con el hidróxido de amonio cuaternario y con el indicador en forma básica. Estos necesitan para su conservación atmósferas especiales, bolsas selladas, refrigeradas y en oscuridad. En uso continuo su vida es de pocas semanas. Esta baja estabilidad se justifica debido a la degradación Hoffman del amonio cuaternario. La gran mayoría de los sensores luminiscentes propuestos para determinar CO<sub>2</sub> utilizan el indicador HTPS, ya que no existen muchos indicadores fluorescentes que tengan características ácido-base (pKa entre 8 y 10), brillo, fotoestabilidad, y espectrales adecuadas [10].

En esta revisión vamos a describir diferentes estrategias abordadas para mejorar los sensores ópticos para CO<sub>2</sub>, así: diferentes alternativas al luminóforo, opciones para la mejora de las características analíticas, avances en el desarrollo de instrumentación portátil, medidas de CO<sub>2</sub> en disolución basadas en chip microfluídico y avances en el campo alimentario centrados en empaquetado inteligente.

## 2. Alternativas en sensores de membrana sólida para determinar CO<sub>2</sub> gas

### 2.1 Alternativas al indicador luminiscente

La alternativa más utilizada ante el problema del limitado número de indicadores luminiscentes que se pueden utilizar para el desarrollo de este tipo de sensores, se basa en la medida de la intensidad de la fluorescencia o la variación del rendimiento cuántico mediante la atenuación de un colorante luminiscente inerte con una de las formas de un indicador de pH colorimétrico por transferencia de energía de resonancia (RET) [11] o efectos de filtro interno [12]. La intensidad de la fluorescencia es el parámetro más común, aunque presenta diferentes inconvenientes como el pobre fotoestabilidad de los indicadores, variabilidad en la fuente de excitación y lixiviación de los reactivos o las desviaciones del sistema optoelectrónico y han sido abordado usando medidas de tiempo de vida [13], en lugar de medidas de intensidad, por medio de relaciones de señales o enfoque ratiométrico de estado estacionario, utilizando, por ejemplo, dos longitudes de onda de excitación del luminóforo [14] y la técnica de referencia dual del luminóforo (DLR). La medida del tiempo de decaimiento es una buena alternativa que requiere una instrumentación más compleja en el caso de los luminóforos de corto tiempo de vida, por lo que los de larga duración son más útiles [15]. La medida del desplazamiento de fase por diferentes métodos es otra estrategia utilizada para obtener información de tiempo de vida.

Bajo esta premisa, el primer sensor óptico desarrollado por nuestro grupo de investigación para CO<sub>2</sub> gaseoso se basó en la medida de la intensidad de fosforescencia del complejo octaetilporfirina de platino (PtOEP) inmovilizado en membranas de un polímero impermeable a oxígeno, el poli(cloruro de vinilideno-cloruro de vinilo) (PVCD), basado en el desplazamiento del equilibrio ácido-base de  $\alpha$ -naftoltaleína retenida en etilcelulosa por CO<sub>2</sub> gas [16]. Para ello se situaron en caras opuestas del soporte la membrana con el luminóforo y la membrana con el indicador de pH. Este sensor actúa mediante un mecanismo de filtro interno secundario para el rango completo de aplicación hasta el 100% de CO<sub>2</sub> utilizando para calibración la ecuación de Nakamura y Amao [17]. El límite de detección fue de 0.02 % CO<sub>2</sub>, con respuesta rápida de 9 s y recuperación de 150 s. El sensor es estable al menos durante 4 meses, pero necesita atmosferas con condiciones especiales de humedad y ausencia de luz para su almacenamiento.

### 2.2 Sensores ópticos NIR para determinación de CO<sub>2</sub>

El empleo de fluoróforos en la región del infrarrojo cercano (NIR), 700-1000 nm, presenta diversas ventajas: penetración profunda de la radiación NIR, reducción de la señal de fondo y baja dispersión [18].

Los azaBODIPYs son un grupo de compuestos con estructura dipirrol unido por nitrógeno que forman un complejo con boro y que presentan alta estabilidad y absorción en el rojo y emisión en el NIR, baja interferencia de la dispersión Raman, altos coeficientes de absorción molar, altos rendimientos cuánticos de fluorescencia, robustez frente a la luz y a los productos químicos, buena solubilidad, resistencia a la autoagregación, con rutas sintéticas sencillas con fácil funcionalización [19]. Compuestos di-OH-azaBODIPY se usaron como indicadores sensibles a pH para sensores ópticos de CO<sub>2</sub>, usando azul egipcio como luminóforo [20]. La medida de luminiscencia se basó en una señal ratiométrica a través de la absorción modulada por un efecto de filtro interno.

Nuestro grupo de investigación ha sintetizado y ensayado dos fluoróforos simples tipo boro-dipirrometano, azaBODIPYs (aBI y aBII), para determinar CO<sub>2</sub> mediante un proceso de filtro interno [21] (Figura 1).

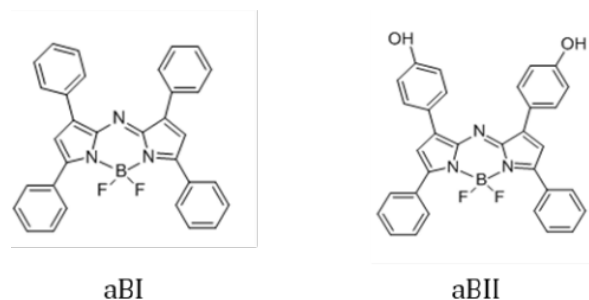


Figura 1. Estructura de los azaBodipys estudiados.

En cada sensor el azaBODIPY actúa como indicador de pH junto con un luminóforo inorgánico, concretamente se emplea microcristales de borato de aluminio y gadolinio dopado con Cr (III) (GAB), usando como agente de transferencia de fase el hidróxido de tetraoctil o el tetrametil amonio, y un plastificante o un surfactante atrapados en el polímero adecuado según su polaridad. En ambos casos se forma una única membrana, lo que hace que sea mucho más fácil de incluir en un instrumento portátil. Presentan un máximo de absorción a 620 nm y una emisión en el rango 675-720 nm. Aunque presentan valores bajos de extinción molar y eficiencia cuántica comparable con otros azaBODIPYs, es suficiente para conseguir una determinación reversible de CO<sub>2</sub> gas con buenos límites de detección, 0,04 y 0,57% CO<sub>2</sub>, medidos en el rango de medida de hasta el 100% CO<sub>2</sub>. El sensor preparado con aBII presenta mejores características que el preparado con aBI, en términos de precisión, LOD, LQD, tiempos de respuesta y recuperación, con un tiempo de vida superior a 570 días. Presenta la ventaja adicional de prepararse en agua como disolvente. Ambos presentan las ventajas de una excelente fotoestabilidad y un valor

de pKa con aplicaciones potenciales en la determinación de CO<sub>2</sub> para aplicaciones biotecnológicas y biológicas.

### 3. Mejora en la estabilidad y tiempos de vida en sensores CO<sub>2</sub>.

#### 3.1 Modificación de los componentes de la fase sensoras.

Para mejorar los inconvenientes que presentan de forma general este tipo de sensores para determinación de CO<sub>2</sub> gas se recurrió a varias alternativas [22], realizadas sobre el sensor inicialmente propuesto [16]. La primera alternativa ensayada fue reemplazar el ampliamente usado TOAOH por otros agentes básicos que no sufra degradación de Hoffman. Se ensayaron dos tipos de bases lipofílicas: hidróxidos de amonio cuaternarios y aminas heterocíclicas. Los resultados obtenidos mostraron que las aminas respondían de acuerdo con su basicidad y la que los mejores resultados se encuentran con hidróxido de tetrametilamonio TMAOH como agente de transferencia de fase ya que la descomposición del hidróxido de tetraalquilamonio formando una olefina y una amina, la eliminación de Hofmann, no ocurre en el tetrametilamonio al no contener átomos de H en posición β, los cuales pueden ser capturados por grupos OH<sup>-</sup> para formar una molécula de agua, y a diferencia de las bases habituales usadas en estos sensores de CO<sub>2</sub>. (Figura 2).

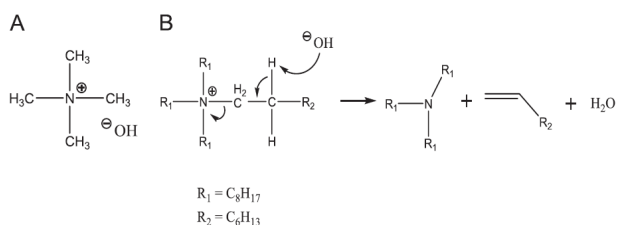


Figura 2. (A) Estructura química TMAOH. (B) Esquema de reacción del TOAOH.

La segunda alternativa fue el uso de polímeros hidrofílicos que podrían retener las moléculas de agua necesarias para conseguir un sentido de CO<sub>2</sub> más eficiente. Hasta el momento todos los sensores de CO<sub>2</sub> se preparaban en membranas poliméricas hidrofóbicas como por ejemplo etil celulosa [12]. Para este estudio se seleccionó como polímero hidroxipropil metil celulosa (HPMC) (Metocel, E-5 Premium) por su buena permeabilidad a gases, flexibilidad, transparencia, solubilidad en agua y ser barrera moderada a oxígeno [23]. Las membranas sensoras se prepararon en agua y no necesitaron incluir plastificante. En su lugar se usó un surfactante que mejora las propiedades de la membrana sensora, siendo además más respetuosos con el medio ambiente. Con estas modificaciones se consigue bajar el límite de detección hasta 0.006 % CO<sub>2</sub>. No se consiguen mejoras en selectividad y precisión,

pero sí en estabilidad y tiempo de vida de las membranas, eliminando la necesidad de mantenerlas en una atmosfera especial, solamente requieren oscuridad.

#### 3.2. Efecto de líquidos iónicos en sensores CO<sub>2</sub>

Los líquidos iónicos (LI) son fluidos con un amplio rango de estabilidad debido a la gran diferencia de tamaño entre sus contraiones, formados por una combinación de voluminosos y asimétricos cationes orgánicos, como imidazol o amonio cuaternario, y aniones que van desde iones inorgánicos a iones orgánicos complejos [24]. Se han utilizado en diferentes áreas como por ejemplo en captura de CO<sub>2</sub> [25]. Una de sus principales aplicaciones ha sido en detección de gases, principalmente CO<sub>2</sub> [26]. Basándonos en estos hechos hemos incluido LIs en membranas sensoras previamente desarrolladas para CO<sub>2</sub> por nuestro grupo de investigación [27] y [28]. La inclusión de LI en las membranas sensoras para CO<sub>2</sub> gas mejora la sensibilidad, precisión, tiempos de respuesta y recuperación y tiempo de vida útil.

### 4. Desarrollo de instrumentos portátiles para CO<sub>2</sub>

#### 4.1 Instrumento portátil basado en sistema LED-LED

Se diseñó un instrumento portátil para la determinación de CO<sub>2</sub> en aplicaciones industriales [29].

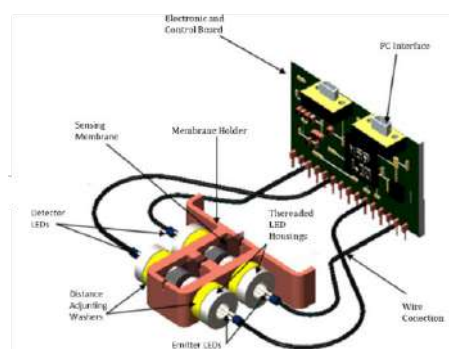


Figura 3. Instrumentación para el sistema PEDD

El sistema está formado por dos LED rojos, uno funcionando como emisor y el otro como detector. La membrana sensora intercambiable solo contiene α-naftoltaleína. Se elimina la membrana del luminóforo PtOEP, lo que aporta ventajas como la simplificación de la membrana sensora, un menor coste y se elimina la interferencia de O<sub>2</sub> en la señal analítica que surge de la fosforescencia del complejo PtOEP. Las claves del instrumento son el soporte mecánico que garantiza la alineación precisa de los LED y la posición exacta de la membrana sensora, la electrónica de procesamiento y control. La carcasa de la membrana contiene dos sistemas de detección, cada una equipada con un par LED emisor/detector. El equipo se diseñó con un canal de referencia (sin sensor entre emisor y detector) acoplado con un canal activo (equipado con la

membrana de detección óptica). Esta configuración permite correlacionar los detectores y tiene en cuenta los posibles efectos de ruido. Alternativamente, el canal de referencia permite obtener dos medidas paralelas para realizar el procesamiento por lotes. Se implementó un diseño electrónico apropiado que permite el funcionamiento de un sistema de análisis del par LED emisor/ detector (PEDD), donde el microcontrolador tiene control total sobre la sincronización operativa de los LED del detector y del emisor (a través de los puertos IO). Los resultados encontrados muestran una buena sensibilidad, con LOD 0,006% CO<sub>2</sub>, reproducibilidad y estabilidad. Se abordó el estudio de la influencia de la temperatura, aunque no se llevó a la práctica en situación real.

Posteriormente se realizó un nuevo diseño de instrumento portátil, donde la membrana sensora se basa en un sensor previamente propuesto por nosotros [27], donde los buenos resultados obtenidos nos hicieron pensar en una aplicación real en el ámbito medioambiental. Se diseñó un instrumento portátil para la monitorización de CO<sub>2</sub> en atmósferas interiores, concretamente se aplicó en un conjunto de 12 centros de enseñanza secundaria durante una jornada lectiva completa [30]. El sistema se basa en un sistema de bajo consumo y bajo coste sobre un Chip microcontrolador (SoC) con WiFi integrada.

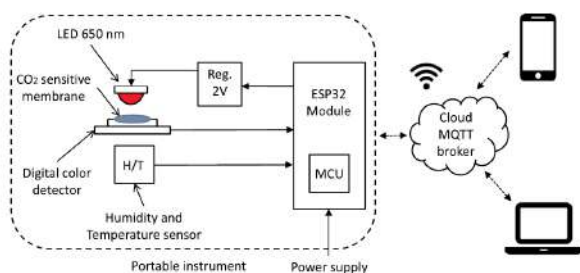


Figura 4. Esquema del dispositivo portátil.

Como se puede observar en la Figura 4, el dispositivo portátil consta de dos partes bien diferenciadas, el módulo sensor y la unidad del microcontrolador (MCU). Al igual que en el caso anterior, al incluir ambas membranas de luminóforo y de indicador de pH, el diseño del instrumento portátil se simplificó eliminando la membrana del luminóforo por un LED que emite a la misma longitud de onda (650 nm), incrementando la estabilidad y eliminando potenciales fuentes de error. Este dispositivo codifica la medida de la radiación incidente en un detector digital de color con 4 canales de salida. La fuente de luz es un LED con un máximo de emisión a 650 nm que se encuentra a una distancia fija de 2 mm de la zona sensora y el detector de color. Es conocido que este tipo de sensores dan una respuesta que está influida por los valores de humedad y temperatura [31], lo que hace necesario estudiar dicha influencia. Ambos se corrigen incluyendo un sensor de

temperatura y otro de humedad en el instrumento portátil. El MCU se incluye en un módulo ESP32, combinando un sistema on a chip (SoC) de doble núcleo, 2,4 GHz, Wi-Fi de modo dual, Bluetooth (BT) de bajo costo y bajo consumo diseñado para aplicaciones de dispositivos electrónicos portátiles e Internet de las cosas (IoT). La aplicación se ha creado usando la plataforma My Devices Cayenne para aplicaciones IoT basadas en la plataforma Arduino. La información obtenida acerca del contenido en CO<sub>2</sub> puede estar accesible en tiempo real a través de página web o en una aplicación en un Smartphone. Como método de referencia se ha utilizado un instrumento comercial para monitorizar CO<sub>2</sub> basado en medidas NDIR, los resultados se compararon estadísticamente y se concluyó que no existen diferencias significativas entre las respuestas de ambos dispositivos con LOD del 0,005% CO<sub>2</sub>. Los buenos resultados indican que el dispositivo desarrollado podría competir con los instrumentos portátiles actualmente disponibles.

## 4.2. Microchip para determinación de CO<sub>2</sub> en disolución

La tecnología microfluídica junto con sistemas de detección de baja potencia, ha permitido la miniaturización del sistema analítico minimizando la cantidad de muestras, reactivos y consumo de energía necesarios para el análisis [32]. Existen pocos ejemplos en la literatura de dispositivos microfluídicos para CO<sub>2</sub> [33]. Nuestro grupo de investigación ha desarrollado un dispositivo microfluídico colorimétrico [34] capaz de medir la concentración de CO<sub>2</sub> disuelto hasta 425,6 ppm usando una combinación de azul timol con hidróxido sódico.

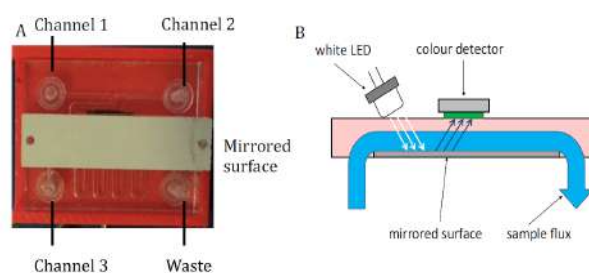


Figura 5. A. Chip microfluídico (40x30 mm), canal detector con espejo. B. Esquema del sistema de detección formado por un LED blanco y un detector de color.

En la Figura 5 se puede observar el chip microfluídico que está diseñado con tres canales de entrada. El chip de polimetilmetacrilato (PMMA) se fabricó usando el método descrito por Cogan y col. [35]. Se unió una cubeta de detección óptica a este chip usando adhesivo sensible a la presión. La cubeta óptica tenía un diseño de celda de flujo para un rendimiento continuo de la muestra que constaba de un canal de 25 mm x 3 mm x 3 mm con un techo de canal espejado y paredes de teflón



fresado. Todos los demás canales tienen una dimensión de  $0,5 \times 0,5$  mm. El sistema de detección incorporado que consta de un LED blanco y un detector de color de alta resolución se trata de un dispositivo óptico digital que codifica la medida de la luz incidente en cuatro palabras de 16 bits cada una, correspondientes a rojo, verde, azul e infrarrojo (R, G, B e IR). Los datos de salida del detector de color se transmiten a una placa Arduino Uno (Arduino, Italia) conectada a una PC a través de USB, desde donde el usuario puede iniciar las medidas y leer los resultados.

El LED se colocó a  $45^\circ$  para permitirle irradiar la muestra y reflejar el haz hacia el detector de color.

El cambio de color se cuantifica mediante la distancia euclídea, definida como la distancia al color de referencia en una muestra libre de  $\text{CO}_2$ , lo que reduce la variación de color total a un solo parámetro. El resultado es un sistema de medida de  $\text{CO}_2$  autónomo y portátil que podría implementarse en el futuro para diferentes aplicaciones ambientales e industriales.

### 5. Sensores para $\text{CO}_2$ en empaquetado inteligente

La investigación en empaquetado inteligente es una de las áreas en desarrollo para los sensores de  $\text{CO}_2$  [36] ya que es un indicador de frescura por lo que aumentan la calidad del alimento, además se puede usar como control de la integridad de atmósferas modificadas.

Los sensores más populares para su aplicación en empaquetado inteligente se basan en medidas colorimétricas, como ejemplo un sensor con base agua empleando purpura de metacresol como indicador de pH, donde la concentración de  $\text{CO}_2$  se correlaciona con el contenido bacteriano en muestras de carne envasada [37]. La detección se realiza midiendo coordenadas de color usando una cámara fotográfica convencional, también es posible usar un smartphone con la ventaja de las apps que permiten la detección en cualquier momento, siempre que se necesite.

Una mejora en estos sistemas supone el fijar las membranas sensoras mediante su impresión sobre el envase. Un ejemplo es el caso recientemente propuesto para determinar oxígeno mediante sensor colorimétrico basado en un colorante redox, azul de toluidina, glicerol como donador de electrones, e hidroxipropilmetil celulosa como matriz polimérica. El sensor es activado por luz UVC y el azul de toluidina es fotorreducido por nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ . El indicador permanece incoloro bajo atmosfera de nitrógeno, y recupera su color azul cuando se expone a oxígeno [38]. Otro avance a destacar es la lectura del indicador colorimétrico, que se puede realizar mediante la tecnología de radiofrecuencia (RFID) que permite la transmisión de datos empleando un lector RFID. La desventaja de este sistema es que es necesario un lector RFID, sin embargo, para solucionar esto, hay una opción que combina

fuentes de energía alternativas con tecnología RFID. Así, se ha descrito una etiqueta pasiva para la determinación de  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$  basada en sensores químicos ópticos alimentados por medio de dos células solares miniaturizadas [39]. En ese sentido, y también con el uso de teléfonos inteligentes, la comunicación de campo cercano (NFC) se puede utilizar en un conjunto de protocolos de comunicación de baja velocidad y bajo rango que se incluye en los últimos teléfonos inteligentes, utilizándose, por ejemplo, para pagos sin contacto. Gracias a la tecnología NFC, los teléfonos inteligentes se pueden utilizar para alimentar e intercambiar información mediante una señal de radiofrecuencia entre el dispositivo NFC y la etiqueta pasiva sensora con enlace NFC incorporado [40].

### 6. Conclusiones y perspectivas de futuro

Se han propuesto diversos sensores para  $\text{CO}_2$  basados en procesos de filtro interno y nuevos indicadores de pH y luminóforos que consiguen compatibilizar todos los componentes en una única membrana sensora, simplificando el sistema. Se ha conseguido mejorar los sensores ópticos para determinar  $\text{CO}_2$  atmosférico en términos de tiempos de vida, tiempo de respuesta y recuperación mediante la sustitución del agente de transferencia de fase ampliamente usado TOAOH por TMAOH que no sufre la reacción de degradación de Hoffman. Además, se ha sustituido la membrana polimérica por otra más hidrofílica, reduciendo así la pérdida de agua, y se han incluido líquidos iónicos consiguiendo sensores que no necesitan atmósferas especiales para su conservación. Estas buenas propiedades redujeron los límites de detección hasta los niveles atmosféricos. Así, se ha propuesto una aplicación real de estos sensores incluyéndolos en instrumentación portátil, desarrollando un dispositivo óptico para la medida de  $\text{CO}_2$  en interiores con comunicación WiFi mostrando resultados comparables a los equipos disponibles comercialmente. Las perspectivas de futuro incluyen seguir trabajando en el desarrollo de nuevos sensores para determinación de diferentes gases, búsqueda de nuevos nanomateriales con posibilidades de inclusión de los sensores en instrumentación portátil, siempre que el problema analítico lo precise. Además de esta línea de investigación se está trabajando en el desarrollo de sensores microfluídicos sobre papel ( $\mu$  PAD) para el análisis de muestras de alimentos [41,42], y analitos de interés medioambiental y clínico [43].

Referencias

- [1] G.A. Olah, A. Goeppert, G.K.S. Prakash, J. Org. Chem., 74, 487-498, 2009.
- [2] Y. Zilberman, S.R. Sonkusale, Biosens. 67, 465-471, 2015.
- [3] P. Puligundla, J. Jung, S. Kjo, Food Control, 25, 328-333, 2012.
- [4] J. Jarnata, Principles of Chemical Sensors Plenum Press, 2009.
- [5] G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, Sensors, 10, 5469-5502, 2010.
- [6] J. Hodgkinson, R. Smith, W.O. Ho, W.O, J.R. Saffell, R.P.Tatam, Sens. Actuators B, 186, 580-588, 2013.
- [7] G. Zhang, Y. Li, Q. Li, Optic. Laser Eng. 48, 1206-1212, 2010.
- [8] C. Munkholm, D.R. Walt, F.P. Milanovich, Talanta, 35, 109-112, 1988.
- [9] A. Mills, Q. Chang, N. McMurray, Anal. Chem., 64, 1383-1389, 1992.
- [10] S.M. Borisov, M.C. Waldhier, I. Klimant, O.S. Wolfbeis, Chem. Mater, 19, 6187-6194, 2007.
- [11] C.V. Bültzingslöwen, A.K. McEvoy, C. McDonagh, B.D. MacCraith, Anal. Chim. Acta, 480, 275-283, 2003.
- [12] Y. Amao, N. Nakamura, Sens. Actuators B, 100, 347-351, 2004.
- [13] S.M. Borosov, C. Krause, S. Arain, O.S. Wolfbeis, Adv. Mater., 18, 1511-1516, 2006.
- [14] X. Ge, Y. Kostov, G. Rao, Biosens. Bioelectron. 18, 857-865, 2003.
- [15] M. Cajlakovic, A. Bizzarri, V. Ribitsch, Anal. Chim. Acta, 573-574, 57-64, 2006.
- [16] I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, M.A. Carvajal, O.M. Roldán-Muñoz, J. Banqueri, M.D. Fernández-Ramos, L.F. Capitán-Vallvey, Anal.Chim. Acta, 655, 66-74, 2009.
- [17] N. Nakamura, Y. Amao, Anal. Bioanal. Chem., 376, 642-646, 2003.
- [18] S.C. Lee, D. Zhai, P. Mukherjee and Y.T. Chag, Materials, 6, 1779-1788, 2013.
- [19] N. Boens, V. Leenand W. Dehaen, Chem. Soc. Rev., 41, 1130-1172, 2012.
- [20] S. Shutting, T. Jokic, M. Strobl, S.M. Borisov, D. d. Beer, I. Klimant, J. Mater. Chem. C 3, 5474-5483, 2015.
- [21] M.D. Fernández Ramos, M.L. Aguayo-López, E. de los Reyes-Berbel, F. Santoyo-González, L.F. Capitán-Vallvey, Analyst, 144, 3870-3877, 2019.
- [22] M.L. Aguayo-López, L.F. Capitán-Vallvey, M.D. Fernández-Ramos, Talanta, 126, 196-201, 2014.
- [23] J. M. Krochta, C. De Mulder-Johnston, Food Technol., 51, 61-74, 1997.
- [24] B. Kirchner, Ionic Liquid, Springer, 2010.
- [25] D.F. Mohshim, H. Mukhtar, Z. Man, Sep. Purif. Technol., 196, 20-26, 2018.
- [26] S. Aydogdu, K. Eterkin, A. Suslu, M. Ozdemir, E. Celik, U. Cocen, J. Fluoresc., 21, 607-613, 2011.
- [27] M.D. Fernández-Ramos, M.L. Aguayo-López, I. Pérez de Vargas-Sansalvador, L.F. Capitán-Valvey, Anal. Bioanal. Chem., 410, 5931-5939, 2018.
- [28] M.D. Fernández-Ramos, F. Mirza-Montoro, L.F. Capitán-Vallvey, I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, Coatings, 11, 163, 2021.
- [29] I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, C.Fay, T. Phelan, M.D. Fernández-Ramos, L.F. Capitán-Vallvey, D. Diamond, F. Benito-López, Anal. Chim. Acta, 699, 216-222, 2011.
- [30] M.D. Fernández Ramos, F. Moreno-Puche, P. Escobedo, P.A. García-López, L.F. Capitán-Vallvey, A. Martínez-Olmos, Talanta, 208, 120387, 2020.
- [31] M.D. Fernández Ramos, Y. F. Ordoñez, L.F. Capitán-Vallvey, I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, J. Ballesta-Claver, Sens. Actuators B, 220, 528-533, 2015.
- [32] V.M.C. Rérolle, C.F.A. Floquet, A.J.K. Harris, M.C. Mowlem, R.R.G.J. Bellerby, E.P. Anal.Chim.Acta, 786, 124-131, 2013.
- [33] A. Calvo-López, O. Ymbern, D. Izquierdo, J. Alonso-Chamarro, Anal.Chim. Acta, 932, 64-69, 2016.
- [34] I.M. Pérez de Vargas Sansalvador, N. López Ruiz, M.M. Erenas, L.F. Capitán Vallvey, S. Coleman, D. Daimond, M.D. Fernández Ramos, Microchem. J., 139, 216-221, 2018.
- [35] C.F. Deirdre Cogan, A. Rickard, J. Clearly, T. Phelan, K. Jankowski, M. Bowkett, D. Diamond, Anal. Methods, 6, 7606-7614, 2014.
- [36] I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, M. M. Erenas, A. Martínez-Olmos, M.D. Fernández-Ramos, L.F. Capitán Vallvey, Carbon dioxide sensors for food packaging, Elsevier 1-6, 2019.
- [37] I.M. Perez de Vargas-Sansalvador, M.M. Erenas, Dermot Diamond, Brid Quilty, L.F. Capitan-Vallvey, Sensor and Actuators B, 253,302-309, 2017.
- [38] M.D. Fernández Ramos. M. Pageo-Cabrera, L.F. Capitán-Vallvey, I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, Analyst, 146, 3177-3184, 2021.
- [39] P. Escobedo, I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, M. Carvajal, L.F. Capitán-Vallvey, A. J. Palma, A. Martínez-Olmos, Sens. Actuators B, 236, 226-232, 2016.
- [40] P. Escobedo, Miguel M. Erenas, A. Martínez-Olmos, M. Carvajal, S. González Chocano, L.F. Capitán-Vallvey, Biosens. Bioelec., 141, 111360, 2019.
- [41] A.M. Jiménez-Carvelo, K.D. Sallom-Llargo, L. Cuadros-Rodríguez, L.F. Capitán-Vallvey, M.D. Fernández-Ramos, Microchem. J., 157, 104930, 2020.
- [42] L. Cuadros-Rodríguez, A.M. Jiménez-Carvelo, M.D. Fernández-Ramos, Microchem. J. 164, 105959, 2021.
- [43] M.D. Fernández-Ramos, A.L. Ogunneye, N.A.A. Babarinde, M.M. Erenas, L.F. Capitán-Vallvey, Talanta, 218, 121108, 2020.