



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

POSGRADO EN FÍSICA APLICADA

**“Desarrollo y Evaluación de un Sistema Automatizado para
la Fabricación de Sensores QCM con Películas Sensibles en
la Detección de Compuestos Orgánicos Volátiles.”**

Tesis presentada al Posgrado en Física Aplicada como requisito para la obtención del
grado de:

Doctorado en Ciencias, Física Aplicada

Presenta:

Mtro. Alexis Iván Bravo Sánchez

Asesores de tesis:

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Dr. Juan Castillo Mixcóatl

Puebla, México

Diciembre, 2025

Comité

Título: Desarrollo y Evaluación de un Sistema Automatizado para la Fabricación de Sensores QCM con Películas Sensibles en la Detección de Compuestos Orgánicos Volátiles.

Estudiante: M.C. Alexis Iván Bravo Sánchez.

Dra. Georgina Beltrán Pérez

Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar

Presidente

Secretario

Dr. Aldo Yair Tenorio Barajas

Dr. Salvador Alcántara Iniesta

Vocal

Vocal Externo

Dr. Juan Pablo Padilla Martínez

Dr. Marcos Rodríguez Torres

Vocal Externo

Suplente

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Dr. Juan Castillo Mixcóatl

Asesor

Asesor

Agradecimientos

A mi familia por apoyarme en las decisiones que tomé durante mis estudios y siempre recibirme con brazos abiertos en cada viaje a mi bello puerto. A mi padre por brindarme todas las oportunidades que quise tomar y por nunca dejarme de sorprender con su conocimiento, a mi hermana por la increíble relación que tenemos. A mi madre por siempre estar conmigo y enseñarme que el amor de madre no conoce límites. A mi esposa por compartir todos nuestros éxitos, por estar en las buenas y en especial en las malas.

A todos mis amigos que me acompañaron en mis estudios, en especial a Marcos, Omar y Miguel que su amistad va más allá que el estudio.

Al Dr. Juan Castillo por enseñarme que todo puede tener una solución eficiente si uno sabe cómo buscar y mi eterno agradecimiento al Dr. Severino Muñoz Aguirre como asesor por permitirme trabajar con él y por compartirme el interés por las narices electrónicas.

Resumen

El presente trabajo describe el desarrollo y evaluación de un sistema integral automatizado para la fabricación de películas sensibles depositadas sobre microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM) mediante *drop-casting*. Se construyeron tres versiones consecutivas del sistema, orientadas a mejorar la repetibilidad del proceso, el control del volumen depositado y la precisión en la posición de la gota depositada.

El sistema 1.0, basado en servomotores y actuadores lineales, permitió validar la hipótesis principal al reducir la variabilidad en el espesor y aumentar la reproducibilidad respecto al método manual. Sobre esta base se desarrolló el sistema 2.0, una plataforma tipo CNC controlada con código G y firmware GRBL, integrada con una interfaz en MATLAB para operación manual y automatizada. Esta versión incorporó visión por computadora mediante transformada de Hough para la detección automática de los electrodos del QCM y la corrección de trayectoria de la micropipeta.

Con un mejor control de posición, el sistema 2.0 permitió fabricar y caracterizar sensores con películas de óxido de grafeno parcialmente reducido (OGr). Se estableció un protocolo de síntesis, se analizaron las superficies mediante AFM y UV-VIS, y se evaluó su respuesta dinámica ante variaciones de humedad, alcanzando incrementos de frecuencia de hasta 670 Hz en menos de 20 minutos para variaciones de hasta 70% de humedad relativa. Estos resultados superaron el desempeño observado en películas poliméricas tradicionales (ApL, PMMA y EC).

Finalmente, se desarrolló el sistema 3.0, un brazo robótico de tres grados de libertad con cinemática directa e inversa implementada en MATLAB y Arduino, diseñado para posicionamiento cartesiano en futuras aplicaciones de deposición asistida por visión.

Los resultados confirman que la automatización del drop-casting mejora de manera significativa la uniformidad, reproducibilidad y sensibilidad de los sensores QCM, El sistema automatizado demostró reducciones entre 2.3 y 3.4 veces en la dispersión del espesor para películas de ApL, EC y PMMA, confirmadas mediante pruebas F con un nivel de significancia del 5%. Las plataformas 2.0 y 3.0 se posicionan como herramientas viables para la fabricación avanzada de películas delgadas aplicadas a sensores químicos

Palabras clave: sensores, películas sensibles, COV, *drop-casting*, espesor.

Índice general

Capítulos	Página
Agradecimientos	1
Resumen	2
Lista de figuras	8
Lista de tablas	12
1 Introducción	13
1.1 Antecedentes	13
1.2 Justificación	15
1.3 Objetivos	16
2 Marco Teórico	17
2.1 Nariz Electrónica	17
2.2 Sensor	18
2.2.1 Sensores de gas	19
2.3 QCM	20
2.4 Ecuación de Sauerbrey	21
2.5 Películas	22
2.5.1 Etil Celulosa (EC)	22
2.5.2 Apiezon L (ApL)	23
2.5.3 Apiezon T (ApT)	24

2.5.4	Polimetilmetacrilato (PMMA)	24
2.5.5	Polidimetilsiloxano (PDMS)	25
2.5.6	Óxido de Grafeno (GO)	26
2.6	Concentración	26
2.7	COV	27
2.7.1	Etanol (EtOH)	28
2.7.2	Heptano (hp)	28
2.7.3	Acetona	29
2.8	Depósitos	30
2.8.1	Atomización Ultrasónica	30
2.8.2	Inmersión	31
2.8.3	Método de drop-casting	32
2.8.4	Sistema Automatizado	33
2.9	Sistemas de Medición	35
2.9.1	Sistema Estático	35
2.9.2	Sistema Dinámico	36
2.10	Prueba de Varianzas (<i>F-test</i>)	36
3	Desarrollo Experimental	38
3.1	Curva de Impedancias	38
3.2	Sensores de Gas	40
3.3	Cálculo del Espesor	41
3.4	AFM	41
3.5	UV-VIS	42
3.6	Sistema Estático	42
3.6.1	Cámara de Teflón	43
3.6.2	Bomba, válvulas y filtro	44
3.6.3	Sensores de Humedad y Temperatura	45
3.6.4	Frecuencímetro y Oscilador	45

3.6.5	Computadora y Datos Obtenidos	45
3.7	Sistema Dinámico	46
4	Resultados	49
4.1	Casting Automatizado 1.0	49
4.2	Validación del método automatizado	54
4.2.1	AFM de ApL, EC y PMMA	57
4.2.2	Cámara rápida	61
4.2.3	Sensibilidad del sensor QCMs a hp y EtOH	62
4.2.4	Crecimiento de película depositada	65
4.3	Desarrollo del sistema automatizado 2.0	66
4.3.1	Control de movimiento mediante código G y comandos	66
4.3.2	Diseño mecánico y fabricación de la plataforma 2.0	67
4.3.3	Integración de visión por computadora	69
4.3.4	Sistema completo 2.0 y su funcionalidad	71
4.3.5	Película de Óxido de Grafeno Parcialmente Reducido (OGr)	72
4.3.6	Análisis UV-VIS de OGr	73
4.3.7	Fabricación de sensores OGr	74
4.3.8	Micrografías AFM de OGr	75
4.3.9	Sensores de OGr fabricados mediante el sistema 2.0	76
4.4	Sistema de depósito 3.0	79
5	Conclusiones	83
5.1	Trabajo a futuro	85
5.2	Producción científica	87
5.2.1	Participación en congresos	87
5.2.2	Trabajos presentados como co-asesor en congresos	87
5.2.3	Patente en proceso	88
5.2.4	Artículos publicados	89

5.2.4.1	Artículos colaborativos	89
Bibliografía.		90

Índice de figuras

Figura 2.1	Comparación entre nariz electrónica y humana [3].	18
Figura 2.2	Diagrama de un sensor.	19
Figura 2.3	Efecto piezoeléctrico.	20
Figura 2.4	a) QCM comercial sin protección b) proceso de interacción de una película sensible sobre QCM y las moléculas de un gas.	21
Figura 2.5	Circuito electrónico equivalente Butterworth-Van Dyke para un QCM ([31]).	22
Figura 2.6	Estructura química del polímero etil celulosa.	23
Figura 2.7	Tubo comercial de Apiezon L.	23
Figura 2.8	Tubo comercial de Apiezon T.	24
Figura 2.9	Estructura química del PMMA.	25
Figura 2.10	Estructura química del PDMS.	26
Figura 2.11	Estructura química del Óxido de Grafeno ([41]).	26
Figura 2.12	Concentración de un gas encerrado en una botella.	27
Figura 2.13	Estructura molecular del Etanol [44].	28
Figura 2.14	Estructura molecular del heptano.	29
Figura 2.15	Estructura molecular de la acetona [46].	30
Figura 2.16	a) Esquema del método de depósito mediante atomización ultrasónica. b) Unidad del atomizador ultrasónico	31
Figura 2.17	Etapas del proceso de depósito de películas sensibles mediante el método de inmersión o <i>dip-coating</i>	32
Figura 2.18	Esquema del método de depósito de películas mediante casting. . .	33

Figura 2.19	Modelo del sistema automatizado de depósito tipo drop-casting. . .	34
Figura 3.1	Curvas de impedancia para un QCM de 30 MHz, para uno limpio (curva azul) y uno con película de ApL (Curva naranja).	39
Figura 3.2	Circuito del sistema de obtención de datos QCM.	39
Figura 3.3	Comparación entre QCM con protección y sin protección.	40
Figura 3.4	Diagrama del sistema estático.	43
Figura 3.5	Sistema estático real.	43
Figura 3.6	Cámara de teflón con sus 3 entradas/salidas.	44
Figura 3.7	Interfaz de medición de respuesta.	46
Figura 3.8	Diagrama del sistema dinámico de medición de respuesta.	48
Figura 4.1	Pipeta original antes y después de modificaciones.	50
Figura 4.2	Montaje del sistema de depósito automatizado (vista frontal).	51
Figura 4.3	Función de la curva en forma S.	52
Figura 4.4	Interfaz en MatLab del sistema de depósito automatizado.	53
Figura 4.5	Modelo 3D del sistema de depósito automatizado.	54
Figura 4.6	Mediciones de espesor de película de etil celulosa para (a) método automatizado y (b) manual, mediciones de espesor de película de PMMA para (c) método automatizado y (d) manual, mediciones de espesor de película ApL (e) método automatizado y (f) manual.	56
Figura 4.7	Micrografías AFM de (a) electrodo desnudo y películas de detección depositadas utilizando el método automatizado para (b) EC, (d) PMMA y (f) ApL comparadas con las depositadas utilizando el método manual para (c) EC, (e) PMMA y (g) ApL.	59

Figura 4.8 Una imagen de cámara de alta velocidad captura una gota de solución polimérica depositada en un electrodo QCM, donde es (a) el inicio del proceso de deposición, (b) se muestra una primera gota con un tiempo de deposición de 64 ms, (c) una segunda gota se deposita con un tiempo de deposición de 75 ms y (d) el proceso de deposición finaliza con un tiempo de 89 ms.	62
Figura 4.9 Respuesta de frecuencia promedio y desviación estándar para diferentes películas y compuestos.	63
Figura 4.10 Comparación de la sensibilidad de las películas de detección de ApL, PMMA y EC utilizando métodos de deposición automatizados y manuales a una concentración de heptano de 2130 ppm y una concentración de etanol de 2070 ppm.	64
Figura 4.11 Gráficas de espesores obtenidos para distintas películas poliméricas usando una disolución con relación 1:1 para ApL y 2:1 para PMMA.	65
Figura 4.12 Gráficas de espesores obtenidos para distintas películas poliméricas usando una disolución con relación 1:1.	66
Figura 4.13 GUI de control del sistema de depósito automatizado 2.0.	67
Figura 4.14 Diseño de base para 10 QCMs.	68
Figura 4.15 Diseño de base para disoluciones	69
Figura 4.16 Cámara endoscópica.	70
Figura 4.17 Diseño de base para cámara endoscópica.	70
Figura 4.18 Interfaz de reconocimiento de QCMs.	71
Figura 4.19 Sistema de depósito automatizado 2.0.	72
Figura 4.20 Análisis UV-VIS de OG y OGr.	74
Figura 4.21 Micrografía AFM de QCM de 12 MHz sin película.	75
Figura 4.22 Micrografía AFM de película de OGr (20:80).	76
Figura 4.23 Micrografía AFM de película de OGr (30:70).	76

Figura 4.24 Espesores obtenidos mediante el sistema de depósito automatizado 2.0.	77
Figura 4.25 Respuestas dinámicas de sensores OGr ante variaciones de humedad.	78
Figura 4.26 Comportamiento de sensores OGr (puntos azules, naranjas y amarillos) y EC (puntos morados) ante humedad.	78
Figura 4.27 Esquema de la geometría del brazo robótico MK2.	79
Figura 4.28 Interfaz para simulación del movimiento del brazo robótico MK2. . .	80
Figura 4.29 Ventana de monitor serial de Arduino mostrando la implementación física del movimiento del MK2.	81
Figura 4.30 Sistema de depósito automatizado 3.0.	82

Índice de tablas

Tabla 2.1	Propiedades físicas y químicas del polímero etil celulosa.	23
Tabla 2.2	Propiedades físicas y químicas del PMMA.	25
Tabla 2.3	Propiedades físicas y químicas del PDMS	25
Tabla 2.4	Propiedades físicas y químicas del Etanol.	28
Tabla 2.5	Propiedades físicas y químicas del heptano [45].	29
Tabla 2.6	Propiedades físicas y químicas de la acetona [46].	30
Tabla 4.1	Comparación de las desviaciones estándar de los tipos de película. .	57
Tabla 4.2	Comparación de la rugosidad media de las películas de detección EC, PMMA y ApL.	60
Tabla 4.3	Valores obtenidos por cámara de alta velocidad del sistema de depósito automatizado.	61

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes

A lo largo del tiempo se ha buscado crear condiciones más seguras para la vida humana, ya que en múltiples entornos se puede estar expuesto a riesgos sin ser conscientes de ellos. Por ello, el desarrollo de dispositivos capaces de sustituir o asistir al ser humano en tareas específicas ha sido de gran relevancia. Un ejemplo es la nariz electrónica, un arreglo de sensores electroquímicos con selectividad parcial y un sistema de reconocimiento de patrones, capaz de identificar olores simples o complejos [1].

Este tipo de tecnología tiene aplicaciones que van desde la evaluación de alimentos y bebidas hasta la detección de contaminantes o vapores tóxicos [2–5]. Por las razones antes mencionadas, es importante la detección de compuestos, ya sean de uso industrial o caseros que pueden perjudicar a la salud humana.

Una parte importante de la nariz electrónica son los arreglos de sensores, los cuales transforman una entrada química en una señal eléctrica, produciendo para cada aroma un único patrón de respuesta, al que se le asigna el nombre de huella digital olfativa. A esta respuesta se le aplican técnicas de reconocimiento de patrones para discriminar, clasificar o predecir el tipo de aroma que está analizando [6–8].

Existen diversos tipos de sensores de gas que puedan conformar el arreglo de sensores

[9], en nuestro caso, se usarán las microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM, por sus siglas en inglés), que son dispositivos piezoeléctricos capaces de detectar pequeñas variaciones de masa, lo que genera una señal de salida de cambios de frecuencias gracias a un cristal de cuarzo, que es el elemento principal.

Para este tipo de dispositivos (QCM) se les deposita una película sensible para la detección de un Compuesto Orgánico Volátil (COV), la cual se lleva a cabo por el proceso de adsorción (proceso por el cual átomos, moléculas de gases o líquidos son atrapados o retenidos en una superficie [10]) y absorción (es la retención de una sustancia por las moléculas de otra, ya sea en estado líquido o gaseoso [11]). En términos de lo descrito, tenemos como ejemplo que para un QCM de valor de 30 MHz se tiene una sensibilidad de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Esta detección también se da al tener una cierta cantidad de moléculas odorantes sobre la superficie de sus electrodos, hecho que se manifiesta en cambios en la frecuencia resonante del sensor [12].

En el Cuerpo Académico de Optoelectrónica y Fotónica (CAOyF) se han desarrollado investigaciones centradas en la caracterización de sensores de gas ante compuestos como etil acetato (ea), heptano (hp) y etanol (EtOH), los cuales representan riesgos importantes para la salud humana. Estos peligros pueden ir desde desmayos, mareos o pueden llegar a provocar la muerte, dependiendo del tiempo de exposición. Dentro de los trabajos en desarrollo del CAOyF([13–15]), referentes a las narices electrónicas y/o sensores de gas, está la caracterización de condiciones atmosféricas como la humedad relativa y la temperatura, discriminación de mezclas de gases y mejora en el proceso de fabricación de sensores de gases, este último tema será el desarrollado en este trabajo de investigación.

1.2. Justificación

El presente trabajo propone mejorar el proceso de fabricación de sensores de gas mediante la automatización del depósito de películas sensibles, optimizando el control del espesor y la homogeneidad de los recubrimientos. Este desarrollo basado en la técnica drop-casting automatizada, implementada previamente durante la maestría, tiene como objetivo incrementar la eficiencia y la repetibilidad del proceso [16–18]. Este control más preciso en la fabricación busca superar una de las principales limitaciones del método manual: la variabilidad en el espesor, que afecta directamente la respuesta del sensor.

Se eligió utilizar sensores con películas poliméricas depositadas sobre QCM debido a su alta sensibilidad como sensores microgravimétricos [19] [20] [22], así como por su bajo costo y disponibilidad. Las películas sensibles seleccionadas, Etil celulosa (EC), Apiezon L (ApL), Apiezon T (ApT) y Polimetilmetacrilato PMMA— presentan afinidad hacia compuestos orgánicos volátiles (COVs) que, en concentraciones superiores a 400 ppm, representan un riesgo para la salud humana [23,24].

Los sensores, fabricados en el Laboratorio de Sensores del CAOyF, serán evaluados en un sistema estático bajo condiciones controladas de temperatura y humedad. Se emplearán películas poliméricas de EC, ApL, ApT y PMMA, seleccionadas por su afinidad hacia COVs y su compatibilidad con microbalanzas de cuarzo. Estos compuestos son altamente inflamables y neurotóxicos en altas concentraciones, por lo que su detección oportuna es fundamental para la seguridad en ambientes industriales o cerrados.

Con el uso del sistema automatizado se busca mejorar la homogeneidad y reproducibilidad de los sensores, facilitando el desarrollo de un arreglo multisensorial (nariz electrónica) con desempeño estable y sin fatiga operativa.

1.3. Objetivos

Objetivo general Desarrollar y evaluar un sistema automatizado de depósito de películas sensibles para la fabricación de sensores QCM destinados a la detección de compuestos orgánicos volátiles.

Objetivos específicos

- Ampliar la base de datos experimental obtenida con el primer sistema de depósito automatizado por drop-casting.
- Diseñar y construir un segundo sistema automatizado con movimiento cartesiano en tres ejes.
- Fabricar sensores QCM recubiertos con diferentes películas sensibles (Apiezon L, Etil Celulosa y Óxido de Grafeno) y caracterizar su morfología y espesor mediante curvas de impedancia, microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía UV-VIS.
- Evaluar la respuesta de los sensores ante COVs (etanol y heptano) en condiciones controladas de temperatura y humedad.
- Comparar estadísticamente y cuantitativamente los métodos de depósito manual y automatizado para determinar la eficiencia y reproducibilidad de cada técnica.

Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo se describirá a detalle los conceptos necesarios para entender la importancia de la fabricación de un sistema de depósito automatizado, se tocarán conceptos fundamentales como: nariz electrónica, sensor, película sensible, compuestos orgánicos volátiles y métodos de depósito.

2.1. Nariz Electrónica

Durante el paso del tiempo se ha buscado crear condiciones más seguras para la vida del ser humano, ya que en ciertas circunstancias podemos estar expuestos a riesgos sin siquiera notarlo. Es por eso que la creación de dispositivos que replacen al ser humano en ciertas tareas ha sido de vital importancia, existen varios ejemplos como lo es determinar si una comida está en buen estado o la detección de una bebida adulterada, entre otros. Por las razones antes mencionadas es importante la detección de gases de uso industrial o en el interior de los hogares que pueden tener afectaciones a la salud.

A través del tiempo se ha investigado la tecnología de la detección de olores, pero no fue hasta 1990 que Gardner define una nariz electrónica como un instrumento compuesto por un arreglo de sensores electroquímicos con selectividad parcial y un apropiado sistema de reconocimiento de patrones, capaz de reconocer olores simples o complejos [1].

Se puede comparar el proceso de detección de aromas para la nariz humana con el de una nariz electrónica como podemos observar en la Figura 2.1, el primer paso es la exposición de gas a los sensores que conforman la nariz electrónica. Dependiendo de las características químicas del gas, los sensores serán afines a dicho gas. El arreglo transforma una entrada química en una señal eléctrica, produciendo para cada aroma un único patrón de respuesta, que se le asigna el nombre de huella digital olfativa. Por último esta respuesta se le aplican técnicas de reconocimiento de patrones para discriminar, clasificar o predecir el tipo de aroma que está analizando [3].

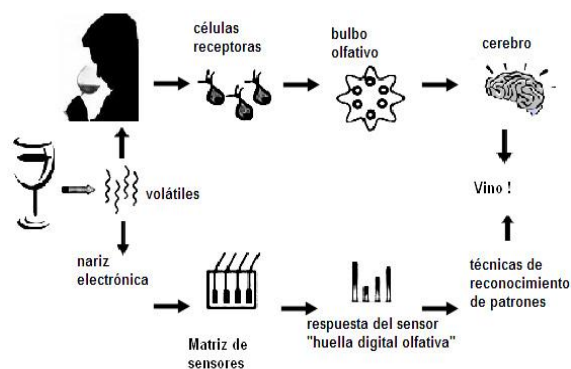


Figura 2.1. Comparación entre nariz electrónica y humana [3].

2.2. Sensor

Para definir qué es un sensor primero debemos definir que un transductor es todo dispositivo que convierte una señal de una forma física en una señal correspondiente pero de otra forma física distinta. Las señales que existen son de tipo magnéticas, térmicas, químicas, ópticas, eléctricas y mecánicas, entre otras. Entonces cualquier dispositivo que convierta una señal de este tipo a una señal de forma física útil debe ser considerado un transductor [20, 21]. Ahora podemos definir a un sensor como un dispositivo que, a partir de la energía del medio donde se mide, genera una señal de salida transducible que es función de la variable medida. Se puede pensar como iguales los sensores y los transductores sin embargo un sensor ya es un dispositivo que representa un sistema

más complejo (Figura 2.2), ya que no sólo transforma energía sino que también es capaz de dar información sobre un evento en específico como lo son los sensores de gas, temperatura, humedad, distancia, ópticos entre otros.

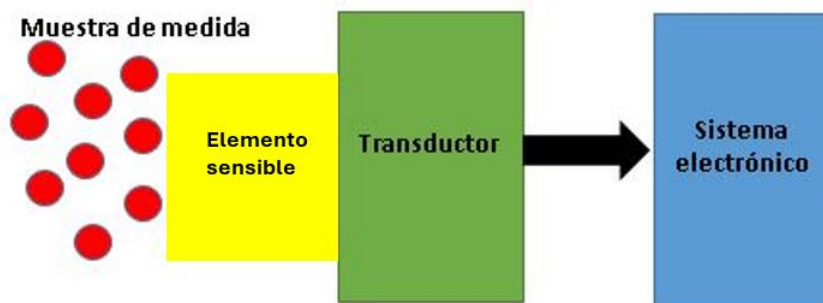


Figura 2.2. Diagrama de un sensor.

2.2.1. Sensores de gas

Una parte importante de la nariz electrónica son los sensores, en específico los sensores de gas, estos se clasifican principalmente en dos tipos, los basados en propiedades eléctricas como los son oxido-metálico semiconductor, los basados en polímeros conductores, nano-tubos de carbón y los basados en otro tipo de propiedades como los son métodos ópticos o acústicos.

En este trabajo se eligió a los sensores a base de polímeros ya que generalmente están basados en el depósito de películas de polímeros y son altamente sensibles a gases inorgánicos y compuestos orgánicos como los alcoholes. Su funcionamiento es mediante la exposición de la película ante compuestos orgánicos volátiles en forma gaseosa lo cual genera una interacción y una modificación de las propiedades físicas o químicas de dicha película. Podemos decir que estos compuestos orgánicos volátiles están presentes en una variedad de sustancias, entonces tener un sensor que nos permita trabajar a temperatura ambiente, sea altamente sensible a estos compuestos y con poco consumo de energía (pilas comerciales) puede ser de gran utilidad en la vida diaria.

2.3. Microbalanza de Cristal de Cuarzo

Los QCM (Quartz Crystal Microbalance, por sus siglas en inglés) son dispositivos piezoeléctricos que pueden detectar pequeñas variaciones de la masa, lo que genera una señal de salida de cambios de frecuencias gracias a un cristal de cuarzo que es el componente principal. El proceso de conversión de los cambios de masa detectada (señal de entrada) hasta obtener cambios de frecuencia (señales de salida) se debe al efecto piezoeléctrico (Figura 2.3) Este fenómeno explica que al ejercer una presión o una fuerza externa sobre la superficie de un material piezoeléctrico aparecen cargas eléctricas cuya polarización depende de la dirección de la fuerza ejercida; esta polarización produce un campo eléctrico y puede ser usado para convertir la energía mecánica aplicada sobre el material en señal eléctrica [25–27].

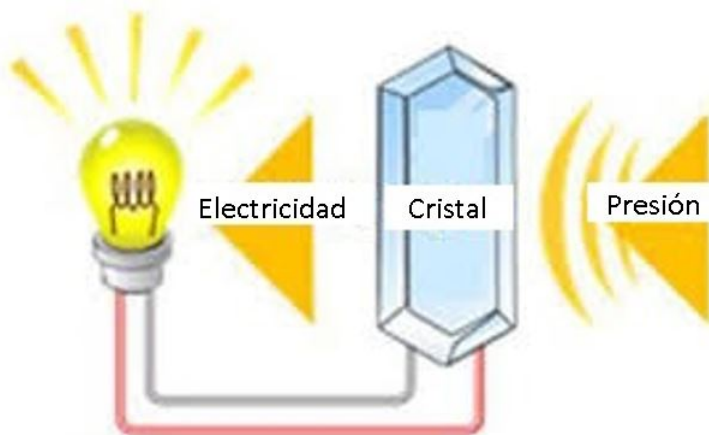


Figura 2.3. Efecto piezoeléctrico.

Dependiendo del tipo de aplicación es la película sensible con la que es cubierto el electrodo del QCM. En nuestro caso la película polimérica es sensible para la detección de un aroma u olor, la cual se lleva a cabo por el proceso de adsorción (proceso por el cual átomos, moléculas de gases son atrapados o retenidos en una superficie [10]) y absorción (es la retención de una sustancia por las moléculas de otra ya sea en estado líquido o gaseoso [11]). En términos de lo descrito tenemos como ejemplo que para un QCM de

valor de 30 MHz se tiene una sensibilidad de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Esta detección también se da al tener una cierta cantidad de moléculas odorantes sobre la superficie de los electrodos del QCM, hecho que se manifiesta en cambios de la frecuencia resonante del sensor [28].

Con toda la información anterior podemos decir que se eligió el sensor de polímeros (Figura 2.4), los cuales se elaboraron depositando sobre un QCM una película sensible en su superficie, debido a su sensibilidad como sensor microgravimétrico, disponibilidad en el mercado y bajo costo (con un aproximado a 5 pesos por cristal).

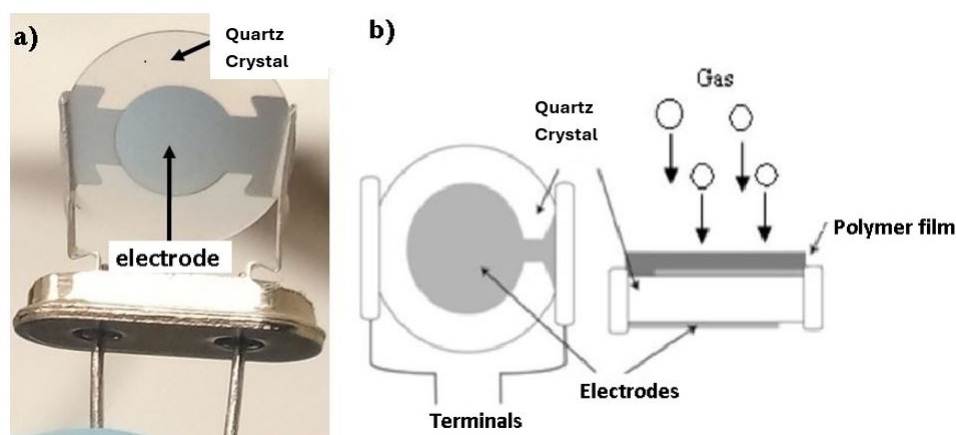


Figura 2.4. a) QCM comercial sin protección b) proceso de interacción de una película sensible sobre QCM y las moléculas de un gas.

2.4. Ecuación de Sauerbrey

La ecuación usada para calcular la relación del cambio de frecuencia con el espesor de la película sensible depositada y el material adsorbido o absorbido es la ecuación de Sauerbrey (Ec. 2.1) [29].

$$\Delta f = \frac{2f^2}{A_p \sqrt{\mu_p \rho_p}} \Delta m \quad (2.1)$$

Donde A_p es el área del electrodo (cm^2), μ_p es el módulo de cizalla del cuarzo para un corte AT ($2.947 \times 10^{11} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}^2}$) y ρ_p es la densidad del cuarzo o material piezoeléctrico ($2.648 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$); mientras que Δm es la masa (g) que se deposita en el área sensible, la cual provoca un cambio en la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo, Δf (Hz). La ecuación de

Sauerbrey es una relación lineal entre el cambio de masa y el cambio de frecuencia [30]. El circuito eléctrico equivalente de un resonador piezoeléctrico (Figura 2.5), en este caso el QCM, fue propuesto por Butterworth Van-Dyke ([31]). Éste está formado por dos ramas paralelas: la primera es la rama estática, que es un capacitor C_0 que corresponde al que incrementa su valor debido al material dieléctrico entre los electrodos; y la otra rama modela el fenómeno físico del movimiento del cristal o la impedancia del resonador, es un circuito en serie (R, L, C), donde R modela las pérdidas por disipación de energía, L es la masa vibrante y C es la elasticidad del cuarzo.

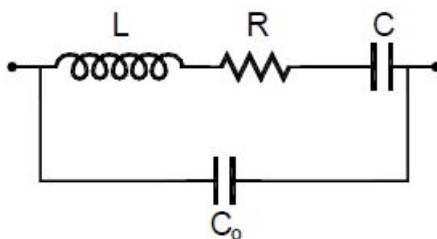


Figura 2.5. Circuito electrónico equivalente Butterworth-Van Dyke para un QCM ([31]).

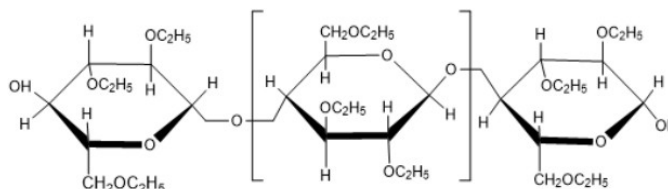
2.5. Películas Sensibles

2.5.1. Etil Celulosa (EC)

Para la elaboración de nuestros sensores se realizó el depósito de la película de etil celulosa (Figura 2.6) comprada de Sigma-Aldrich con CAS 9004-57-3. En general, la etil celulosa es un polímero insoluble en agua, pero se puede disolver en los diferentes solventes orgánicos tales como cloroformo, acetato de etilo y ácido clorhídrico, entre otros. Ocurre la degradación oxidativa fácilmente si está bajo la luz solar o la luz ultravioleta [32]. Se muestran algunas de sus principales propiedades en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Propiedades físicas y químicas del polímero etil celulosa.

Propiedad	Valor
Fórmula	$C_{20}H_{38}O_{11}$
Peso molecular	454.513 g/mol
Densidad	1.14 g/cm^3

**Figura 2.6.** Estructura química del polímero etil celulosa.

2.5.2. Apiezon L (ApL)

El Apiezon L ha sido desarrollado para el uso al vacío, pero también se usan ampliamente para el no vacío en un sin fines de aplicaciones industriales y científicas tales como cromatografía de gases, éste fue comprado en Sigma Aldrich (Figura 2.7) con CAS 1267-02-3. El Apiezon L tiene las mejores propiedades de presión a vapor de todos los productos de hidrocarburo y se puede utilizar en aplicaciones de ultra alto vacío, tiene una densidad de $0.896 g/cm^3$. Como grasas a base de hidrocarburos, las distintas variedades de Apiezon son L, M y N son altamente resistentes al arrastre, este fenómeno es asociado con productos a base de silicona. Ésta tiene una tendencia a viajar lejos del área de aplicación y contaminar superficies adyacentes [33].

**Figura 2.7.** Tubo comercial de Apiezon L.

2.5.3. Apiezon T (ApT)

Como grasa de vacío, la grasa Apiezon T comprada en Sigma Aldrich (CAS 9064-45-3) está específicamente diseñada para usarse en el rango de vacío bajo a medio, pero es adecuada para usarse en el rango de alto vacío a temperaturas más bajas. Apiezon T (Figura 2.8) se usa tanto para sellado como para lubricación en entornos de temperatura, tiene una densidad de 0.912 g/cm^3 . La grasa T confiere una excelente resistencia cohesiva y, por lo tanto, cuando las juntas se acoplan, permanecen acopladas y forman un sellado hermético al gas extremadamente eficiente. El Apiezon T proporciona una amortiguación adicional entre las superficies acopladas y es muy eficaz en la protección de uniones frágiles de vidrio a vidrio [34].



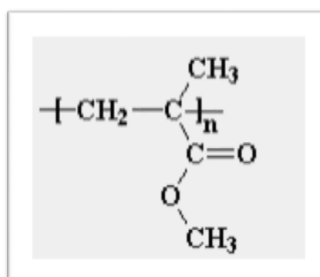
Figura 2.8. Tubo comercial de Apiezon T.

2.5.4. Polimetilmetacrilato (PMMA)

El polimetacrilato de metilo comprado de Sigma Aldrich (CAS 9011-14-7), es un plástico (Termoplástico) duro, resistente, transparente, de excelentes propiedades ópticas con alto índice de refracción, buena resistencia al envejecimiento y a la intemperie. Es un material ligero con una densidad de 1.18 g/cm^3 , más propiedades son mostradas en la Tabla 2.2. presenta buena resistencia mecánica y estabilidad, su estructura química es mostrada en la Figura 2.9 [35].

Tabla 2.2: Propiedades físicas y químicas del PMMA.

Propiedad	Valor
Fórmula	$C_5O_2H_8$
Peso molecular	100.12 g/mol
Densidad	1.18 g/cm^3

**Figura 2.9.** Estructura química del PMMA.

2.5.5. Polidimetilsiloxano (PDMS)

El Polidimetilsiloxano (Figura 2.10) es un polímero de silicona ampliamente utilizado en diversas aplicaciones gracias a sus propiedades únicas. Debido a su flexibilidad y baja viscosidad, el PDMS se puede moldear fácilmente en diferentes formas y tamaños, lo que lo hace ideal para aplicaciones de microfluídica, donde se utilizan canales microscópicos para el transporte y análisis de líquidos en el campo de la biología y la química, más de sus propiedades [36] son mostradas en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Propiedades físicas y químicas del PDMS

Propiedad	Valor
Fórmula	C_2H_6OSi
Peso molecular	207.4 g/mol
Densidad	0.86 g/cm^3

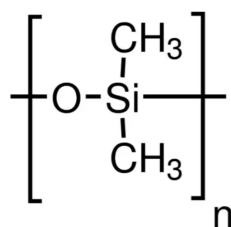


Figura 2.10. Estructura química del PDMS.

2.5.6. Óxido de Grafeno (GO)

El óxido de grafeno, conocido también como GO por sus siglas en inglés (Graphene Oxide), es un derivado del grafeno obtenido mediante un proceso de oxidación y exfoliación del grafito. Aunque comparte la estructura base del grafeno, el óxido de grafeno presenta la incorporación de grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno en su estructura [37], como se muestra en la Figura 2.11. El GO ha mostrado gran desempeño en humedad y gases [38–40].

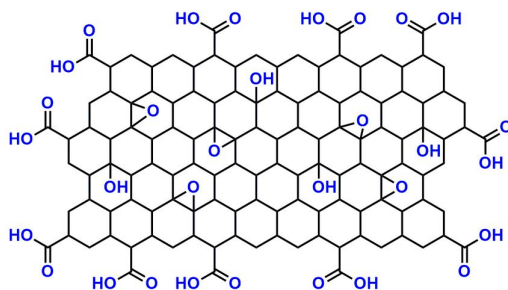


Figura 2.11. Estructura química del Óxido de Grafeno ([41]).

2.6. Cálculo de Concentración en Sistema Estático

Para la parte experimental es necesario conocer el valor de concentración del vapor de una sustancia con respecto a un volumen de aire (Figura 2.12) en este caso para nuestro compuesto orgánico volátil.

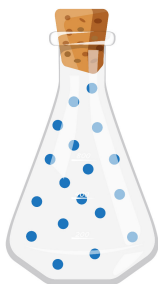


Figura 2.12. Concentración de un gas encerrado en una botella.

Para el cálculo de la concentración se tiene la Ecuación 2.2, en donde C es la concentración en partes por millón (ppm), considerando que el volumen de un gas ideal en condiciones normales 1 mol de gas ocupa un volumen de $22.4 L/mol$, ρ es la densidad de la muestra líquida en g/ml , T_s es la temperatura de la cámara en Kelvin, V_l es el volumen de la muestra líquida en μl , PM es el peso molecular de la muestra y V_{tol} es el volumen de la cámara en L .

$$C = \frac{(22.4L/mol)(\rho)(T_s)(V_l) \times 10^3}{273(P_M)(V_{tol})} \Delta m \quad (2.2)$$

2.7. Compuestos Orgánicos Volátiles

Se considera un Compuesto Orgánico Volátil (COV) a aquel compuesto orgánico que a temperatura de $20^\circ C$ tenga una presión de vapor de 0.01 kPa. Un impacto importante que tendrá la mejora en la fabricación de sensores de gas será en la detección de COVs, ya que al tener caracterizado un método para obtener espesores deseados, es posible fabricar de manera más sencilla un arreglo de sensores de una o de distintas películas sensibles.

En lugares como fábricas o incluso en uso doméstico, donde se encuentran con concentraciones mayores a 400 ppm pueden provocar alteraciones graves a la salud [42], por lo que la fabricación de una nariz electrónica con sensores de gas que realice este trabajo

sin fatiga, como se presenta en la nariz humana, puede evitar accidentes.

2.7.1. Etanol (EtOH)

Uno de los compuestos a probar es el alcohol etílico (Figura 2.13), en trabajos previos [43] se encontró que la película de etil celulosa es sensible al etanol. De igual manera, este compuesto es de la familia de alcoholes y tiene gran presencia en la industria de bebidas alcohólicas, cosméticos y soluciones para limpieza, por lo que al ser usado en altas concentraciones (500 *ppm*) puede tener afectaciones a la salud como somnolencia, tos, irritación de los ojos, el tracto respiratorio, dolor de cabeza y síntomas similares a los descritos en el caso de la ingestión. Tiene un olor que se describe como alcohol, y su umbral olfativo es de 84 *ppm*, más propiedades son descritas en la Tabla 2.4. [44].

Tabla 2.4: Propiedades físicas y químicas del Etanol.

Propiedad	Valor
Fórmula	C_2H_6O
Peso molecular	46.069 <i>g/mol</i>
Densidad	0.6838 <i>g/cm³</i>

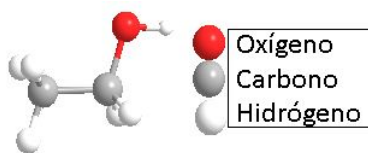


Figura 2.13. Estructura molecular del Etanol [44].

2.7.2. Heptano (hp)

El heptano (Figura 2.14), pertenece a la familia de alcanos y es de igual manera altamente inflamable y en concentraciones altas (5000 *ppm*) tiene grandes efectos sobre la salud humana ya que la sustancia tanto de manera líquida como gaseosa, irrita los ojos

y la piel. El vapor de la sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Por deglución puede pasar a los pulmones con riesgo de neumonitis química. La sustancia puede tener efectos sobre el sistema nervioso central. Tiene un olor descrito como gasolina y su umbral olfativo es de 150 *ppm*, más propiedades [45] son descritas en la Tabla 2.5..

Tabla 2.5: Propiedades físicas y químicas del heptano [45].

Propiedad	Valor
Fórmula	C_7H_{16}
Peso molecular	100.205 <i>g/mol</i>
Densidad	0.789 <i>g/cm³</i>

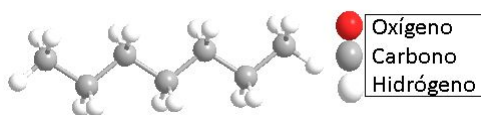


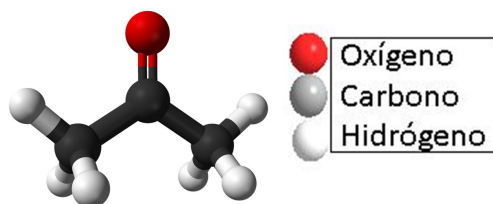
Figura 2.14. Estructura molecular del heptano.

2.7.3. Acetona

La acetona (Figura 2.15) es un compuesto químico orgánico. Es un líquido incoloro, volátil y con un olor característico fuerte. Es soluble en agua y se utiliza en una amplia gama de aplicaciones industriales y domésticas. Concentraciones alrededor de 500- 1000 *ppm* o más, pueden causar irritación en los ojos, la nariz, la garganta y los pulmones. La exposición a largo plazo a concentraciones elevadas puede provocar dolores de cabeza, mareos, náuseas y efectos más graves en la salud [46]. Más propiedades son descritas en la Tabla 2.4.

Tabla 2.6: Propiedades físicas y químicas de la acetona [46].

Propiedad	Valor
Fórmula	C_3H_6O
Peso molecular	58.08 g/mol
Densidad	0.788 g/cm ³

**Figura 2.15.** Estructura molecular de la acetona [46].

2.8. Métodos de Depósito para Películas Sensibles

En el ámbito de los sensores de gas, se han desarrollado distintos métodos para la fabricación de películas delgadas sensibles [47–52]. Entre los más utilizados se encuentran la atomización ultrasónica [53,54], el método por spray [55,56], la inmersión [57] y el casting [16,59–61]. Los dos últimos destacan por su sencillez y bajo costo, aunque presentan limitaciones en la reproducibilidad del espesor, un parámetro crítico cuando se trabaja con arreglos de sensores [62]. En estos sistemas, la posibilidad de reemplazar un sensor sin requerir recalibración depende directamente de la uniformidad de las películas depositadas.

2.8.1. Atomización Ultrasónica

El método de atomización ultrasónica (Figura 2.16) emplea un atomizador que transforma la solución polimérica en una niebla fina mediante vibraciones ultrasónicas, similares a las utilizadas en los nebulizadores médicos. Las microgotas generadas son

transportadas hacia el electrodo del QCM, donde el solvente se evapora, dejando una película delgada del material sensible [29].

Este procedimiento permite obtener películas con mejor control en espesor y homogeneidad que el método por spray, ya que las gotas formadas son de tamaño más uniforme. Sin embargo, su aplicación requiere un ajuste preciso de parámetros como la frecuencia de oscilación del atomizador, el flujo de aire y la distancia de deposición, variables que influyen directamente en la morfología final de la película. Aunque es un método más complejo desde el punto de vista experimental, ofrece ventajas significativas en estabilidad y repetibilidad, especialmente cuando se busca un control fino del espesor y la distribución del material depositado.

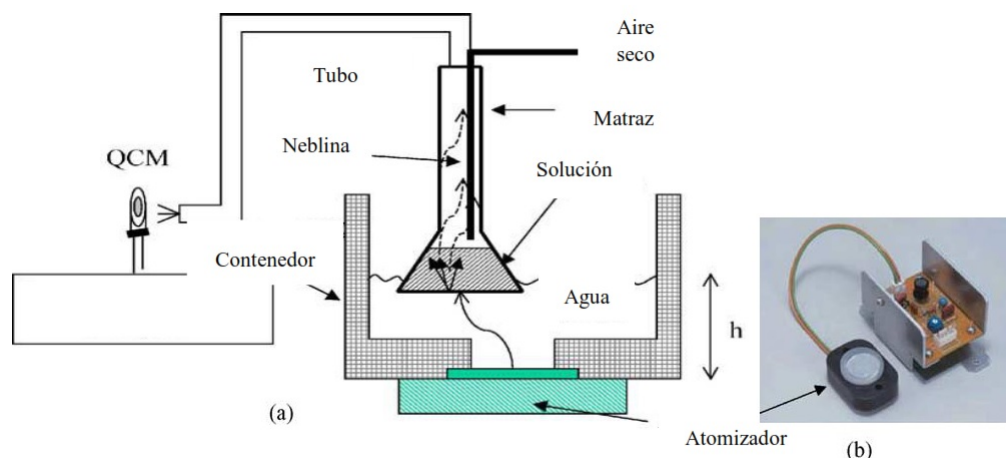


Figura 2.16. a) Esquema del método de depósito mediante atomización ultrasónica. b) Unidad del atomizador ultrasónico .

2.8.2. Inmersión

Otro método ampliamente utilizado por su simplicidad y bajo costo es la inmersión o dip-coating (Figura 2.17). Este procedimiento consiste en sumergir el QCM en una disolución que contiene el material polimérico a depositar y posteriormente retirarlo a una velocidad controlada. Durante este proceso, una capa delgada de la solución se adhiere al electrodo, y tras la evaporación del solvente, se forma la película sensible [63].

El proceso general puede resumirse en los siguientes pasos:

- Preparación de la disolución polimérica en el solvente adecuado.
- Inmersión del QCM durante aproximadamente 30 segundos.
- Extracción controlada del QCM a velocidad constante.
- Evaporación completa del solvente.
- Medición del espesor de la película obtenida y repetición del proceso si es necesario.

Aunque este método fue considerado para su implementación en la fabricación de sensores dentro del Cuerpo Académico de Optoelectrónica y Fotónica (CAOyF), su adopción requiere un estudio detallado de las variables de inmersión y extracción, especialmente de la velocidad de retiro, la cual determina el espesor final de la película. Debido a la falta de experiencia previa en su aplicación y a la necesidad de un control preciso de estas variables, se optó por continuar con métodos más dominados experimentalmente, como el casting y su versión automatizada desarrollada durante este trabajo doctoral.

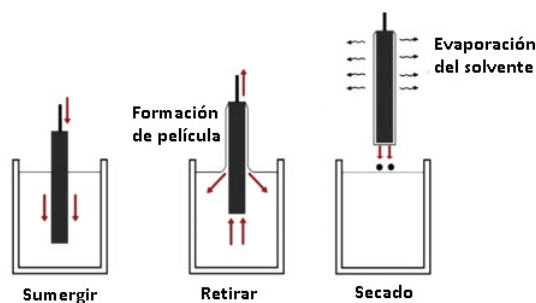


Figura 2.17. Etapas del proceso de depósito de películas sensibles mediante el método de inmersión o *dip-coating*.

2.8.3. Método de drop-casting

El método de drop-casting (Figura 2.18) se caracteriza por su simplicidad de aplicación y bajo costo, ya que el procedimiento consiste en depositar directamente la di-

solución del material polimérico sobre el sustrato. Generalmente, el proceso se realiza mediante una micropipeta capaz de dispensar volúmenes en el rango de microlitros.

La principal limitación de este método radica en la falta de reproducibilidad del espesor de la película [64], lo cual depende en gran medida de la habilidad y precisión del operador. Factores como la velocidad de dispensación, el ángulo de contacto de la gota y las condiciones ambientales (temperatura, humedad y tiempo de evaporación) influyen considerablemente en el resultado final [65,66]. Debido a ello, obtener dos películas idénticas bajo las mismas condiciones experimentales resulta complejo, especialmente cuando se busca fabricar sensores reproducibles o matrices sensoriales con respuestas homogéneas.

A pesar de estas limitaciones, el método de casting ha sido ampliamente utilizado en la preparación de sensores QCM, dado que permite controlar de forma directa la cantidad de material depositado y trabajar con volúmenes mínimos de disolución. Este procedimiento sirvió como base para el desarrollo del sistema automatizado implementado en este trabajo doctoral, cuyo objetivo principal fue mantener la sencillez del método manual, pero incrementar la precisión y repetibilidad del proceso de deposición.

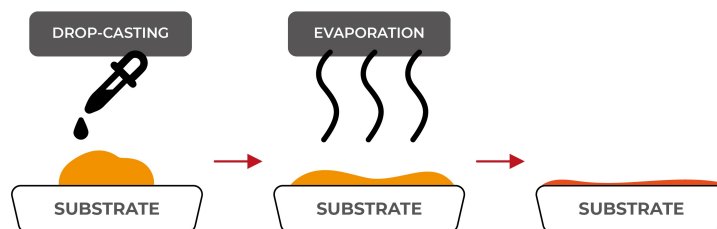


Figura 2.18. Esquema del método de depósito de películas mediante casting.

2.8.4. Sistema Automatizado

El sistema automatizado de drop-casting desarrollado durante el posgrado representa una evolución del método manual, al incorporar control por servomotores y actuadores lineales para mejorar la precisión en el volumen depositado y la posición del goteo sobre el electrodo del QCM (Figura 2.19). Este diseño mantiene la facilidad de operación del

método original, pero elimina gran parte de la variabilidad introducida por el operador humano, incrementando así la reproducibilidad y homogeneidad del espesor en las películas obtenidas.

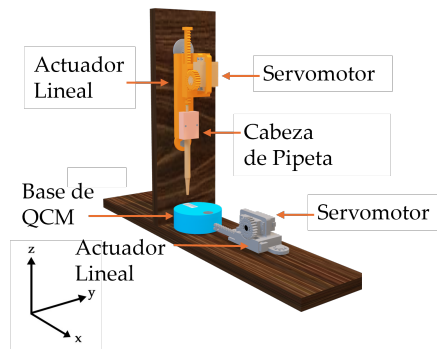


Figura 2.19. Modelo del sistema automatizado de depósito tipo drop-casting.

El procedimiento general de operación del sistema es el siguiente:

1. Colocar el cristal QCM en la base del sistema.
2. Iniciar la interfaz gráfica en MATLAB.
3. Seleccionar el puerto de comunicación correspondiente.
4. Definir el número de depósitos a realizar.
5. Activar el proceso mediante el botón de inicio.
6. El sistema posiciona el vial con la disolución debajo de la micropipeta y ejecuta la succión controlada.
7. Una vez cargada la disolución, se desplaza la base hasta posicionar el QCM bajo la micropipeta.
8. Se realiza el depósito automatizado sobre el electrodo del QCM.
9. El sistema mantiene una pausa programada de 3 segundos para permitir la estabilización del depósito.
10. Se retrae la base y el QCM se gira para recubrir la cara opuesta.

11. El proceso se repite siguiendo la secuencia programada hasta completar el recubrimiento en ambas caras del cristal.

2.9. Sistemas de Medición de Respuestas para Sensores QCM

La respuesta de un sensor QCM ante gases o vapores depende directamente de las condiciones bajo las cuales se realiza la exposición del analito. Existen principalmente dos configuraciones experimentales utilizadas para caracterizar este tipo de sensores: el **sistema estático** y el **sistema dinámico**. Ambos presentan ventajas y limitaciones dependiendo del tipo de compuesto a analizar, la estabilidad requerida y el tiempo de respuesta deseado.

2.9.1. Sistema Estático

En un sistema estático, la exposición del sensor se realiza en una cámara cerrada que contiene una cantidad fija de gas o vapor del compuesto de interés. Una vez que el analito se introduce en la cámara, ésta se sella y se mantiene en equilibrio durante el tiempo de medición. Este tipo de sistema permite una caracterización sencilla y de bajo costo, ya que no requiere controladores de flujo ni bombas de recirculación. Sin embargo, su principal desventaja es la *falta de renovación del gas*, lo cual puede provocar una disminución gradual en la concentración del analito conforme avanza la adsorción sobre la superficie sensible. El sistema estático es ideal para estudios preliminares o pruebas donde se busca observar la sensibilidad y selectividad del material depositado, evitando la complejidad del control de flujos.

2.9.2. Sistema Dinámico

En contraste, el sistema dinámico utiliza un flujo continuo de gas que pasa a través de la cámara de sensado, permitiendo mantener la concentración del analito constante a lo largo del tiempo. Para ello, se emplean controladores de flujo másico (MFC) que regulan la proporción entre el gas portador y el vapor del compuesto analizado. De esta manera, la concentración del COV puede controlarse con alta precisión y reproducibilidad. Este tipo de sistema ofrece varias ventajas: permite evaluar la respuesta dinámica del sensor (adsorción y desorción), controlar las condiciones de temperatura y humedad, y generar estímulos de tipo escalón o pulsado para estudiar la cinética de respuesta. No obstante, requiere una calibración más cuidadosa y un mayor número de componentes electrónicos y de control.

En términos generales, los sistemas estáticos son más simples y económicos, pero menos precisos en el control de concentración, mientras que los sistemas dinámicos son más complejos y costosos, aunque ofrecen una mayor reproducibilidad y capacidad de análisis en condiciones controladas.

2.10. Prueba de Varianzas (*F-test*)

Para comparar la dispersión de los resultados obtenidos con los métodos de depósito manual y automatizado (por ejemplo, en espesor o rugosidad de las películas sensibles), se empleó la prueba de igualdad de varianzas, conocida comúnmente como *F-test* [67]. Esta prueba evalúa la hipótesis nula:

$$H_0 : \sigma_{\text{manual}}^2 = \sigma_{\text{automatizado}}^2 \quad (2.3)$$

frente a la alternativa general:

$$H_1 : \sigma_{\text{manual}}^2 \neq \sigma_{\text{automatizado}}^2 \quad (2.4)$$

o, en algunos casos dirigidos, $H_1 : \sigma_{\text{manual}}^2 > \sigma_{\text{automatizado}}^2$ cuando se espera que el método automatizado reduzca la variabilidad.

La estadística de la prueba se define como:

$$F = \frac{s_{\text{manual}}^2}{s_{\text{automatizado}}^2} \quad (2.5)$$

siendo s^2 la varianza muestral del grupo correspondiente. Bajo H_0 , F se distribuye como $F(d_1, d_2)$, donde $d_1 = n_1 - 1$ y $d_2 = n_2 - 1$ son los grados de libertad del numerador y denominador, respectivamente.

En la práctica, esta prueba se llevó a cabo con la función `vartest2` de MATLAB, que devuelve la decisión de rechazo h , el valor p , un intervalo de confianza para la razón de varianzas, y una estructura `stats` que contiene el valor de F así como los grados de libertad utilizados. Por ejemplo: `[h, p, ci, stats] = vartest2(x_manual, x_automatizado);`

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

En este capítulo se describirán los elementos usados para la fabricación de un arreglo de sensores para la discriminación de COVs. Se describirá el proceso de obtención de los sensores y su caracterización en un sistema estático.

3.1. Curva de Impedancias

Se trabajó en la caracterización de sensores de gas construidos en el laboratorio de sensores, debido a que los dispositivos que se adquieren vienen de fábrica encapsulados, por lo que se necesita retirar el encapsulado que protege al resonador de cristal de cuarzo. Como parte de la caracterización, se realizaron barridos de frecuencias de cada uno de los QCM, con el fin de analizar la curva de impedancia (Figura 3.1). Esto se realiza con un generador de funciones (Keysight DSOX4024A) y un osciloscopio (Keysight 33600A) que se conectan a una computadora. Por medio de una interfaz en la computadora se adquieren datos de voltaje y frecuencia mediante un divisor de voltaje, conformado por una resistencia de $1\text{ k}\Omega$ y el QCM en serie (Figura 3.2). De esta información se obtienen variables como el pico de resonancia, donde el QCM se comporta como una resistencia según el modelo de Butterworth Van Dyke y asociado a ello se determina la frecuencia de resonancia, es decir, el valor mínimo de voltaje

observado al hacer un barrido de frecuencia (Figura 3.2); también se obtiene el factor Q , que es el cociente de la frecuencia de resonancia y el ancho de banda.

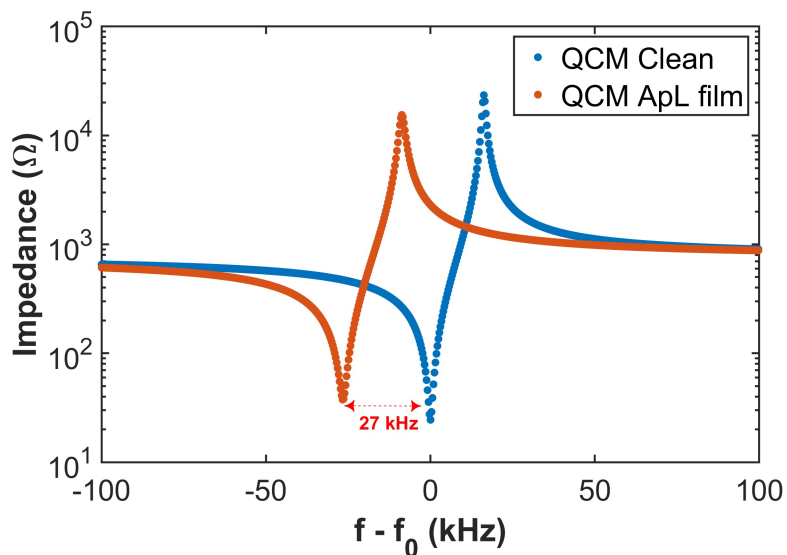


Figura 3.1. Curvas de impedancia para un QCM de 30 MHz, para uno limpio (curva azul) y uno con película de ApL (Curva naranja).

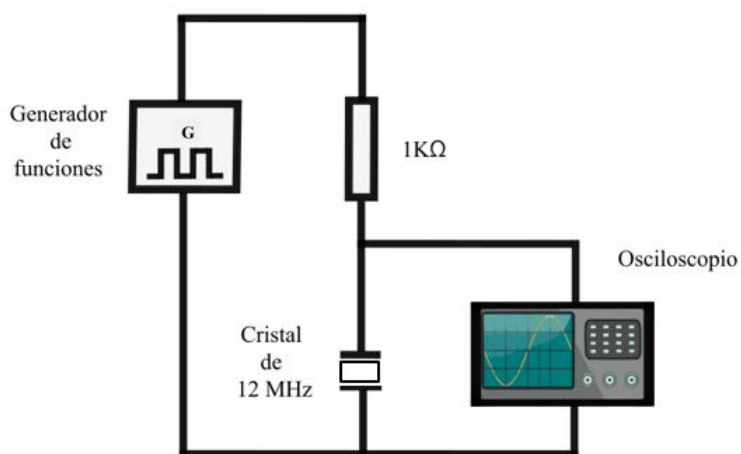


Figura 3.2. Circuito del sistema de obtención de datos QCM.

3.2. Protocolo de Elaboración de Sensores

Debido a que el cristal de cuarzo está expuesto al medio ambiente, existe la posibilidad de contaminación en su superficie, por lo que se implementó un tratamiento de limpieza. El protocolo completo para la elaboración de los sensores consta de los siguientes pasos:

- Se obtiene la curva del barrido de frecuencias del QCM antes de ser cortado.
- Se retira la protección de fábrica que trae el QCM (Figura 3.3) y se obtiene la curva del barrido de frecuencias.
- Se realiza una limpieza con una cámara de UV-Ozono por 1 minuto por cada cara.
- Se obtiene la curva de barrido de frecuencias después de la limpieza UV-ozono.
- Se realiza el depósito de película sensible.
- Se obtiene la curva de barrido de frecuencias con la película sensible ya depositada.
- Se obtienen los valores de frecuencia de resonancia antes y después del depósito.

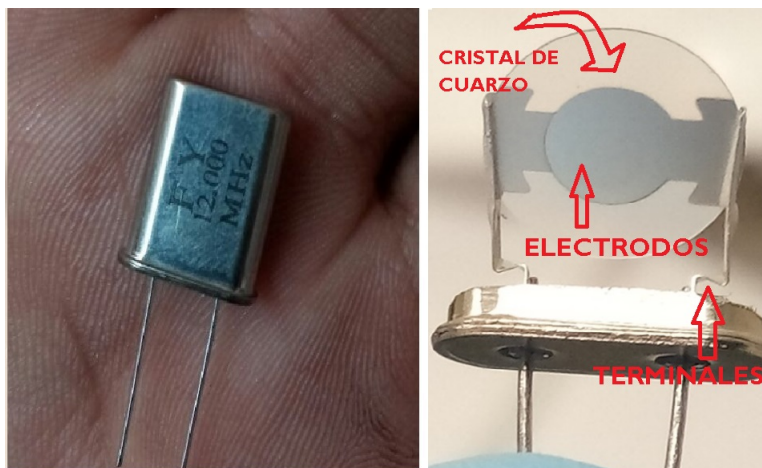


Figura 3.3. Comparación entre QCM con protección y sin protección.

3.3. Cálculo del Espesor

Para el cálculo del espesor de la película depositada se utiliza la Ecuación 3.2. Esta ecuación se deriva directamente de la ecuación de Sauerbrey [68].

$$d = \frac{\Delta f}{K_q f_0^2 \rho_f} \quad (3.1)$$

Donde:

- d es el espesor de la película (μm).
- Δf es la diferencia de frecuencia antes y después del depósito.
- K_q depende del cuarzo ($2.264 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s/g}$).
- f_0 es la frecuencia de resonancia antes del depósito (Hz).
- ρ_f es la densidad volumétrica de la etil celulosa (1.5 g/cm^3).

3.4. Microscopio de Fuerza Atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés de Atomic Force Microscope) es un instrumento de alta resolución que se utiliza para estudiar superficies a escala nanométrica. Fue desarrollado en la década de 1980 y desde entonces ha sido una herramienta fundamental en la investigación en nanotecnología, biología, física, química y ciencia de materiales.

El AFM funciona mediante el uso de una punta extremadamente fina y sensible, llamada sonda o punta del AFM, que se mueve sobre la muestra a analizar. Esta punta está unida a un brazo flexible y su extremo está compuesto por un material muy afilado, como un filamento de silicio o carbono. El funcionamiento básico implica el barrido de la punta sobre la superficie de la muestra, registrando las interacciones entre la punta y los átomos o moléculas de la muestra. La interacción entre la punta y la superficie crea una señal que se traduce en una imagen tridimensional de alta resolución de la muestra [69].

3.5. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis (Ultravioleta-Visible) es una técnica analítica que mide la absorbancia de la luz en la región ultravioleta (200-400 nm) y visible (400-700 nm) del espectro electromagnético. Esta técnica se basa en el principio de que las moléculas absorben luz a longitudes de onda específicas, lo que puede ser utilizado para identificar y cuantificar diferentes compuestos en una muestra.

Para este trabajo se usó el espectrofotómetro Thermo Scientific NanoDrop One, que es un dispositivo utilizado principalmente para la cuantificación y análisis de ácidos nucleicos, proteínas y otros tipos de muestras en solución.

3.6. Sistema Estático de Medición

El sistema que se usó para la medición de las respuestas de los sensores de gas fabricados es un sistema estático que se muestra en la Figura 3.4. se utilizó un sistema estático, ya que el interés principal fue estudiar la parte estable (cuando el tiempo tiende a infinito) de la respuesta de nuestros sensores. En comparación, un sistema dinámico no solo aporta la parte estable sino que cuenta también con el aporte de una respuesta transitoria. El sistema donde obtendremos las respuestas de nuestros sensores fabricados ante los COVs, denominado el sistema estático, el cual consta de 8 partes:

- Cámara de teflón.
- Bomba de vacío y válvulas de cierre.
- Filtro de humedad.
- Sensores de humedad y temperatura.
- Oscilador y frecuencímetro.
- Computadora.

En la Figura 3.5 se muestra una fotografía del sistema estático real, como se maneja en el laboratorio.

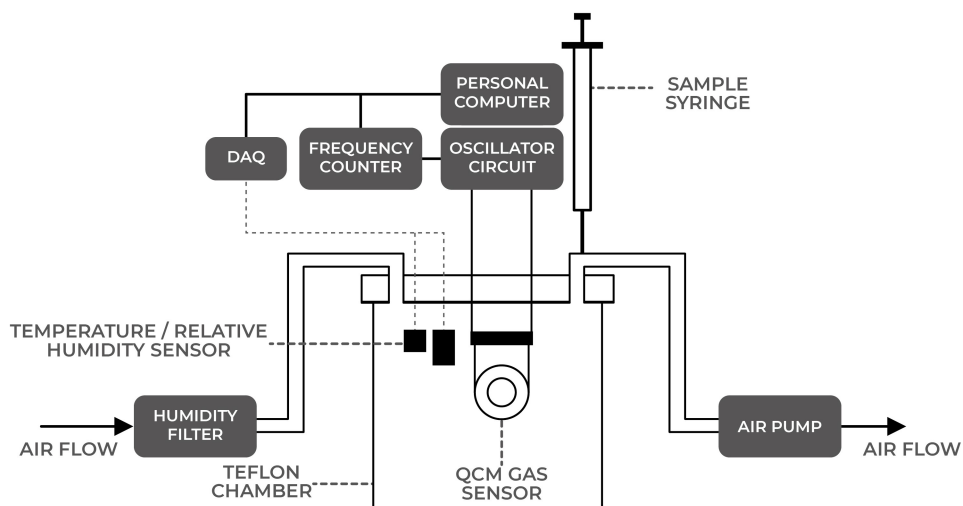


Figura 3.4. Diagrama del sistema estático.

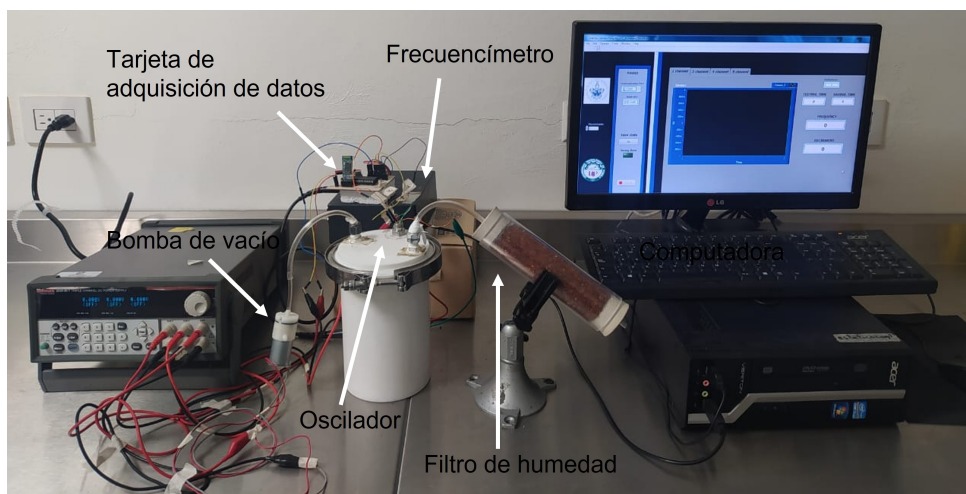


Figura 3.5. Sistema estático real.

3.6.1. Cámara de Teflón

La cámara de teflón (Figura 3.6) cuenta con un volumen de 1 L, esta cuenta con una tapa en la cual están distribuidas tres válvulas que funcionan como entradas/salidas para el control del proceso de inyección-purga del COV, cableado para conexiones del sensor de gas y los sensores de humedad y temperatura. La última entrada/salida es para

control del aire del medio ambiente, ya sea para reproducir las condiciones externas o para reducir la humedad relativa interna. Es necesario que el compuesto a inyectar no permanezca en las paredes de la cámara por lo que se buscó que el material con el que se construyó tuviera esta propiedad y el teflón es uno de estos materiales al sustituir los átomos de hidrógeno por átomos de flúor.

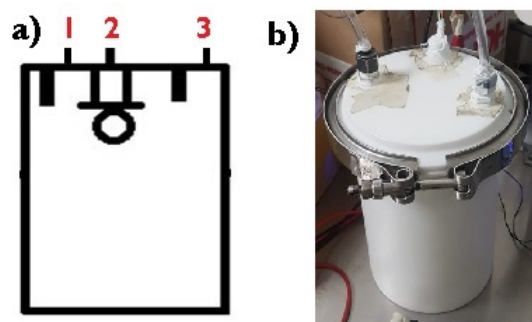


Figura 3.6. Cámara de teflón con sus 3 entradas/salidas.

3.6.2. Bomba de Vacío, Válvulas de Cierre y Filtro de Humedad

Para realizar el proceso de purga de la cámara se emplea una bomba de vacío a un flujo de 3.2 L/min , esto es conectado a una entrada de la tapa, mientras que otra entrada es empleada para ingresar aire del exterior el cual es reducido en humedad relativa mediante un filtro de silica gel, dicho filtro de humedad es afín a las moléculas de agua, por lo que el aire del exterior al pasar por el filtro con silica gel una cantidad de las moléculas de agua se quedan atrapadas y no ingresan a la cámara de teflón. En general la Silica gel no reacciona con otros compuestos a menos que sean ácido fluorhídrico, fluoruros, cloruros, trifluoruros, óxido diflórico, se puede regenerar calentádola a 180°C por 16 horas y puede adsorber hasta 40 por ciento de su peso debido a su porosidad. En su presentación comercial se venden como esferas de tamaño de 1 a 6 mm .

3.6.3. Sensores de Humedad y Temperatura

Debido a que las variables de control que se manejan son la temperatura y la humedad relativa, se emplearon sensores de temperatura (LM35) y de humedad (HIH4030) tanto dentro de la cámara como al exterior de ella. La respuesta de los sensores para las mediciones de temperatura y humedad provienen de señales analógicas, debido a esto se usó el Conversor Analógico Digital (A/D) integrado en el PIC 16F877A y este permite la comunicación con otros dispositivos vía serial. Estos datos son enviados vía Bluetooth a una computadora donde se despliegan en una interfaz desarrollada en el programa LabVIEW.

3.6.4. Frecuencímetro y Oscilador

El oscilador es el encargado de excitar al QCM y responde por medio de oscilaciones, estas oscilaciones pasan a través de un conjunto de compuertas inversoras que convierten la señal de entrada en una señal cuadrada con la misma frecuencia de oscilación. Es importante decir que se está tratando con un oscilador de baja frecuencia que debe obtener a su salida una señal de frecuencia determinada sin que exista una entrada, a diferencia de otros circuitos electrónicos [70].

El frecuencímetro tiene como finalidad el medir la frecuencia a la cual esta oscilando el QCM, el frecuencímetro utilizado toma mediciones cada segundo y la información la envía a la computadora guardando cada medición en un archivo con todos los datos de frecuencia que presentó el QCM. Es importante decir que este dispositivo se fabricó en el laboratorio del cuerpo académico de optoelectrónica y fotónica y se ha hecho acreedor a una patente [71].

3.6.5. Computadora y Datos Obtenidos

Se hace uso de una interfaz gráfica creada con el programa LabVIEW versión 2017 (Figura 3.7), dicha interfaz nos permite ver y almacenar datos en tiempo real, es decir la

respuesta del sensor ante algún COV inyectado afín a la película, esta respuesta se aprecia en la gráfica de frecuencia (Hz) contra el tiempo de medición (s). Gracias al despliegue de la información uno puede dar seguimiento a la respuesta del sensor lo cual es necesario para conocer cuándo este se comporta de manera estable antes y después a la exposición del COV.

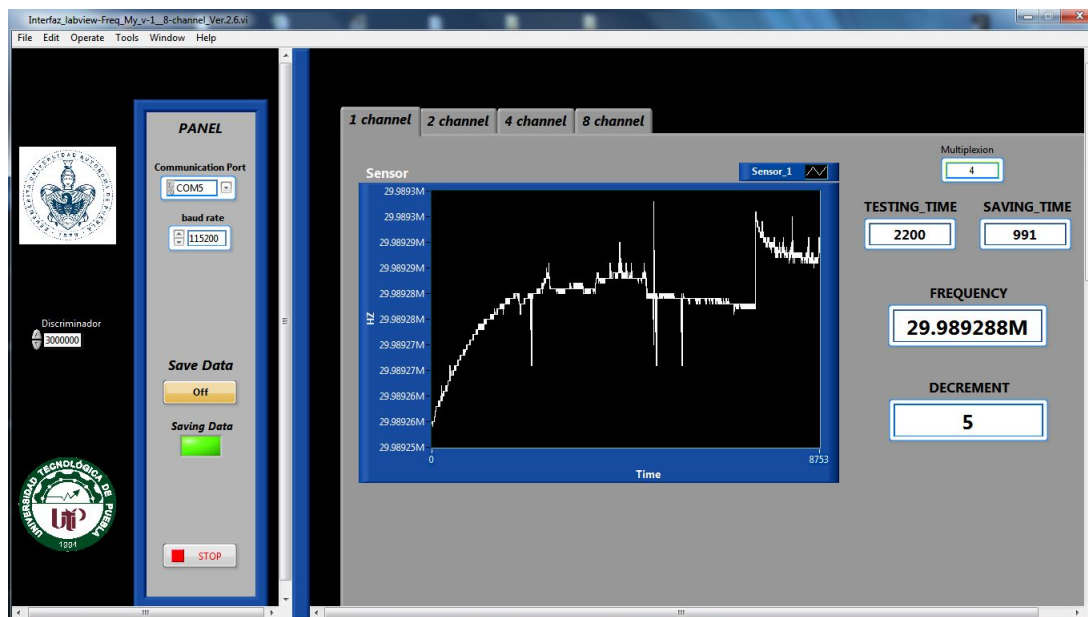


Figura 3.7. Interfaz de medición de respuesta.

3.7. Sistema Dinámico de Medición

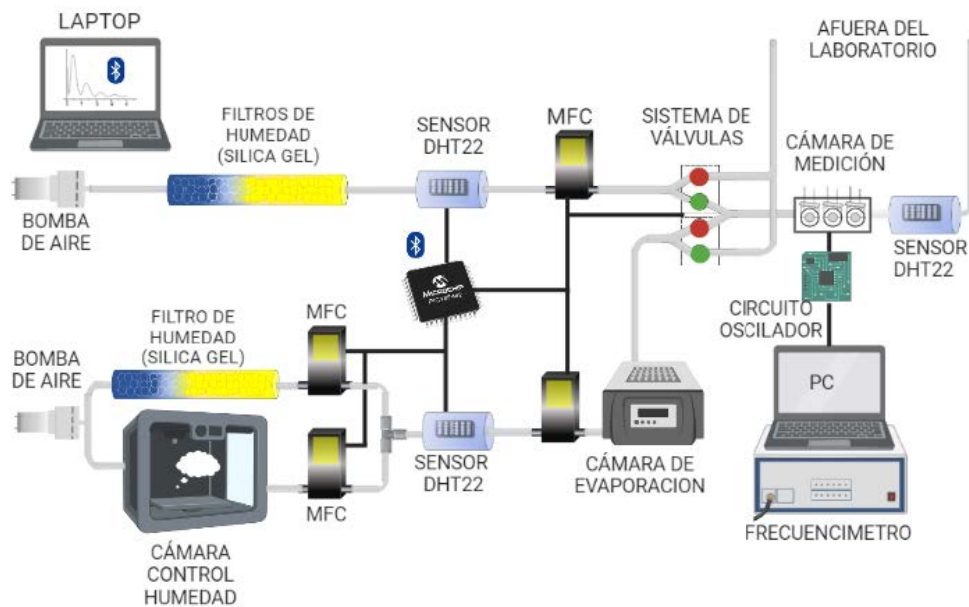
El sistema dinámico propuesto para las mediciones de los sensores con película de OGr (Figura 3.8) fue diseñado con el objetivo de mantener un control preciso y reproducible de las condiciones experimentales durante la caracterización de los sensores. Este montaje opera bajo un flujo continuo de gas y cuenta con un lazo de control PID para regular la humedad relativa, garantizando su estabilidad a lo largo de todo el proceso de medición.

La generación de los vapores correspondientes a los compuestos orgánicos volátiles se realiza en una cámara cuya temperatura se controla mediante un sistema térmico de ti-

po encendido/apagado (on/off), utilizando un baño de agua con temperatura regulada. Este control térmico permite generar vapores de forma constante y bajo condiciones reproducibles, reduciendo la variabilidad asociada a cambios de temperatura en el entorno experimental.

Para mantener la uniformidad del flujo dentro del sistema, se emplean dos controladores de flujo de masa (MFC), los cuales permiten ajustar con precisión la cantidad de gas que circula por las distintas líneas del circuito. Asimismo, el sistema dispone de dos válvulas solenoides que posibilitan realizar transiciones rápidas entre flujo de referencia y flujo con vapor del compuesto de interés, generando un estímulo tipo escalón. Este tipo de excitación es fundamental para analizar la respuesta dinámica del sensor sin alterar la estabilidad del flujo principal.

El gas mezclado se dirige finalmente hacia la cámara de sensado, donde se encuentra montado el sensor QCM. Dicho sensor opera mediante un circuito oscilador que convierte los cambios de masa sobre su superficie en variaciones de frecuencia. Las señales de frecuencia son adquiridas por un frecuencímetro con una tasa de muestreo de cinco lecturas por segundo, y los datos resultantes se almacenan en una computadora para su posterior análisis y procesamiento.



Created in BioRender.com bio

Figura 3.8. Diagrama del sistema dinámico de medición de respuesta.

Capítulo 4

Resultados

En esta sección se describe los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo de tres versiones progresivas del sistema automatizado de depósito de películas sensibles mediante la técnica de *drop-casting*. Cada versión del sistema fue diseñada con el propósito de mejorar la precisión, reproducibilidad y automatización del proceso de fabricación de sensores.

4.1. Sistema de Depósito Automatizado 1.0

Para automatizar el método de *drop-casting* fue necesario adaptar la micropipeta utilizada en el método manual y transformarla en un sistema capaz de reproducir la succión y dispensación de manera controlada. La micropipeta comercial fue modificada retirando el botón del émbolo, la cubierta de agarre, el expulsor de puntas y la perilla de ajuste de volumen, con el fin de integrarla adecuadamente en un mecanismo lineal (Figura 4.1). Posteriormente, se realizó un proceso de calibración mediante la regulación del recorrido del émbolo, ajustando el mecanismo hasta obtener depósitos reproducibles de $2\ \mu\text{L}$ de agua desionizada, el mismo volumen empleado en el método manual. La micropipeta posee dos topes internos que corresponden a las etapas de succión y dispensación. Para replicar estos movimientos, se utilizó un actuador lineal operado mediante un ser-

vomotor metálico MG995 [72], que desplaza un riel dentado con un recorrido útil de 125 mm. La elección de este servomotor se basó en su bajo costo, disponibilidad y facilidad de operación mediante modulación por ancho de pulso (PWM), lo cual permitió aplicar una fuerza constante sobre el émbolo y minimizar la variabilidad inherente al método manual.

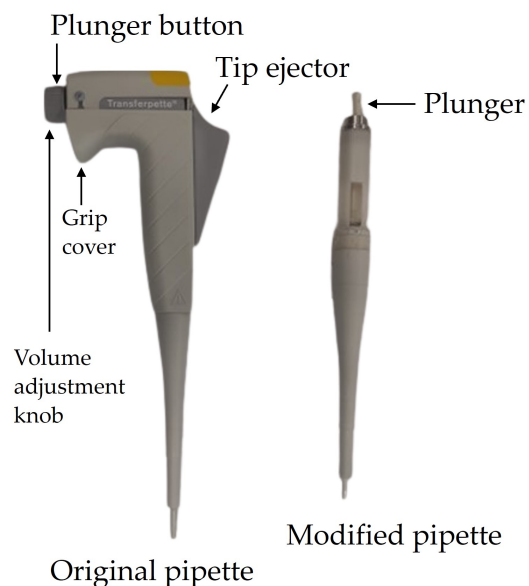


Figura 4.1. Pipeta original antes y después de modificaciones.

Para asegurar un posicionamiento adecuado de la gota sobre el electrodo del QCM, se diseñó una base en la cual se fijó tanto el cristal como un vial de 5 mL que contenía la solución a depositar. A esta estructura se integró un segundo actuador lineal encargado del desplazamiento en el eje x , logrando que la micropipeta depositara la gota en un punto con una precisión aproximada de $\pm 370 \mu\text{m}$. Este control contrasta con la operación manual, donde la ubicación del depósito presenta variaciones significativas. El sistema se ensambló en una plataforma de 20 cm de longitud, 48.5 cm de altura y 9 cm de ancho (Figura 4.2).

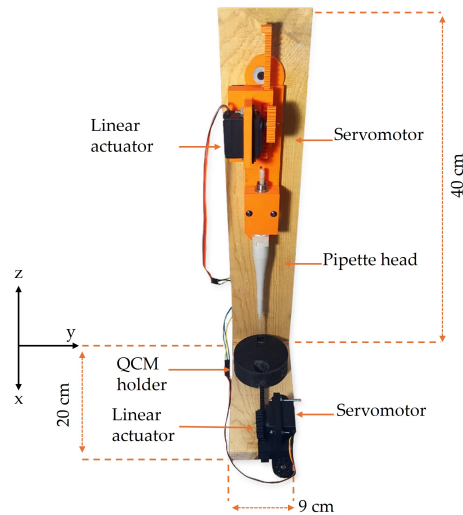


Figura 4.2. Montaje del sistema de depósito automatizado (vista frontal).

Un aspecto crítico del diseño fue el control de la velocidad de los actuadores, debido a que los servomotores pueden desplazar una fracción considerable de su recorrido en menos de medio segundo. Un movimiento brusco podría generar salpicaduras o errores durante la succión. Para evitarlo, se implementó un perfil de movimiento sigmoïdal tipo S ((Figura 4.3)), definido como $S(z; a, b, c)$, donde z corresponde al número de pasos del servomotor y los parámetros a , b y c determinan los límites inferior, de inflexión y superior de la curva. Este perfil permitió movimientos suaves, con aceleración y desaceleración progresivas, imitando el comportamiento de un operador experimentado y favoreciendo una deposición más uniforme del material sensible [73].

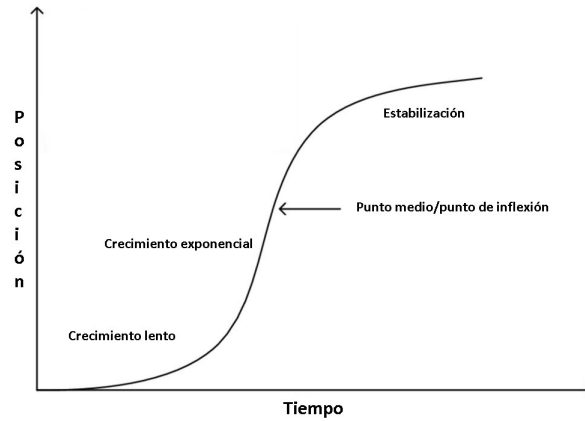


Figura 4.3. Función de la curva en forma S.

$$S(z; a, b, c) = \begin{cases} \text{si } z < a & 0 \\ \text{si } a \leq z \leq b & 2\left(\frac{z-a}{c-a}\right)^2 \\ \text{si } b < z \leq c & 1 - 2\left(\frac{z-c}{c-a}\right)^2 \\ \text{si } z > c & 1 \end{cases} \quad (4.1)$$

Donde:

z = distancia a recorrer.

a = crecimiento lento.

b = punto medio.

c = estabilización.

El control del sistema se realizó mediante una interfaz desarrollada en MATLAB R2023a (Licencia 41049758), que permite seleccionar el puerto de comunicación, establecer el número de depósitos y visualizar la trayectoria de los actuadores en los ejes x y z mediante una gráfica del perfil sigmoide. La interfaz incluye controles para iniciar y detener el proceso, facilitando la operación del sistema y asegurando la repetibilidad del método (Figura 4.4).

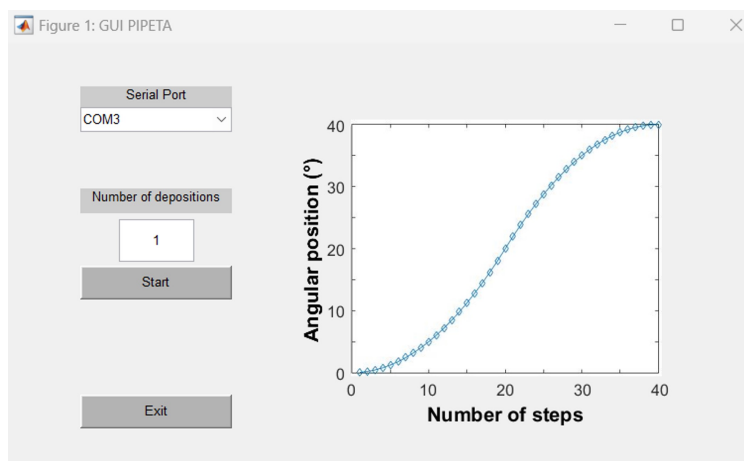


Figura 4.4. Interfaz en MatLab del sistema de depósito automatizado.

Finalmente, se elaboró un modelo tridimensional del sistema utilizando el software 3D Builder (Microsoft), con el propósito de explorar mejoras estructurales (Figura 4.5). El modelo permitió identificar alternativas para optimizar la orientación de la micropipeta, mejorar el control del punto de impacto de la gota y evaluar la posibilidad de fabricar las piezas mediante CNC. Estas mejoras abren la posibilidad de futuras versiones del sistema con mayor precisión mecánica, compatibilidad con diferentes micropipetas y aplicaciones ampliadas en ambientes industriales o de investigación.

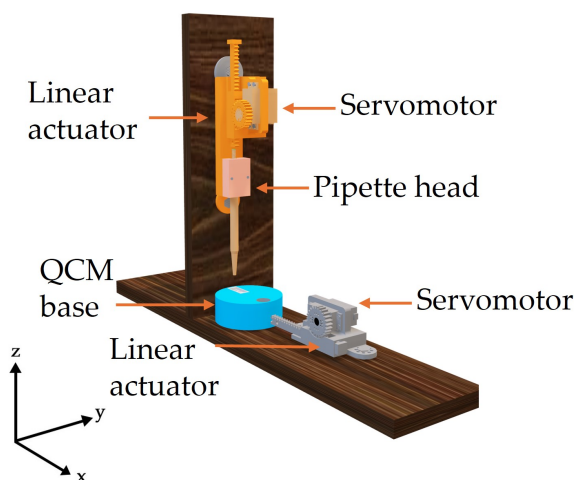


Figura 4.5. Modelo 3D del sistema de depósito automatizado.

4.2. Validación de la eficiencia del método automatizado de *drop-casting*

Como parte de la caracterización del sistema de depósito automatizado 1.0, se fabricaron un total de 10 cristales por cada tipo de película, ApL, EC y PMMA, utilizando tanto el método manual como el automatizado. Se obtuvieron resultados que muestran que el método automatizado proporciona una mayor consistencia en los espesores y la rugosidad de las películas. En promedio, se observaron reducciones significativas en la dispersión del espesor y la rugosidad cuando se utilizó el método automatizado en comparación con el método manual.

En la Figura 4.6, mostramos una comparación de los espesores de cada película obtenidos por ambos métodos, manual y automatizado. La variación en el espesor de las películas de etil celulosa se presenta en la Figura 4.6a y b, donde el método manual produjo un espesor promedio de 182 nm con una dispersión del 38%, mientras que el método automatizado produjo películas con un espesor promedio de 131 nm y una

dispersión del 16 %. Las áreas sombreadas en estas figuras representan la dispersión del espesor, calculada usando un criterio de 2-sigma, para todos los casos. Es importante notar que el área sombreada para el método automatizado es consistentemente menor en comparación con el método manual, lo que indica un mejor control sobre la uniformidad del espesor de la película. Un análisis de prueba F, realizado con un nivel de significancia del 5 % ($\alpha = 0.05$), confirmó una diferencia significativa entre la dispersión obtenida por ambos métodos para la película de etil celulosa ($p = 0.00120$).

Para las películas de PMMA, en la Figura 4.6c y d, se observa que el método automatizado alcanzó un espesor promedio de 139 nm con una dispersión del 23 %, mientras que el método manual resultó en un espesor promedio de 182 nm con una dispersión del 54 %. La relación de dispersión entre ambos métodos fue de aproximadamente 2:1, y la prueba F también reveló una diferencia estadísticamente significativa ($p = 0.00283$). En la Figura 4.6e y f, la película de ApL muestra una diferencia notable entre los métodos. El método automatizado produjo un espesor promedio de 151 nm con una dispersión del 15 %, mientras que el método manual produjo un espesor promedio de 84 nm con una dispersión del 60 %. La dispersión del método manual fue cuatro veces mayor que la del método automatizado. La prueba F indicó una diferencia significativa ($p = 0.02102$), respaldando la conclusión de que el método automatizado proporciona un proceso de deposición mucho más preciso y consistente para todas las películas.

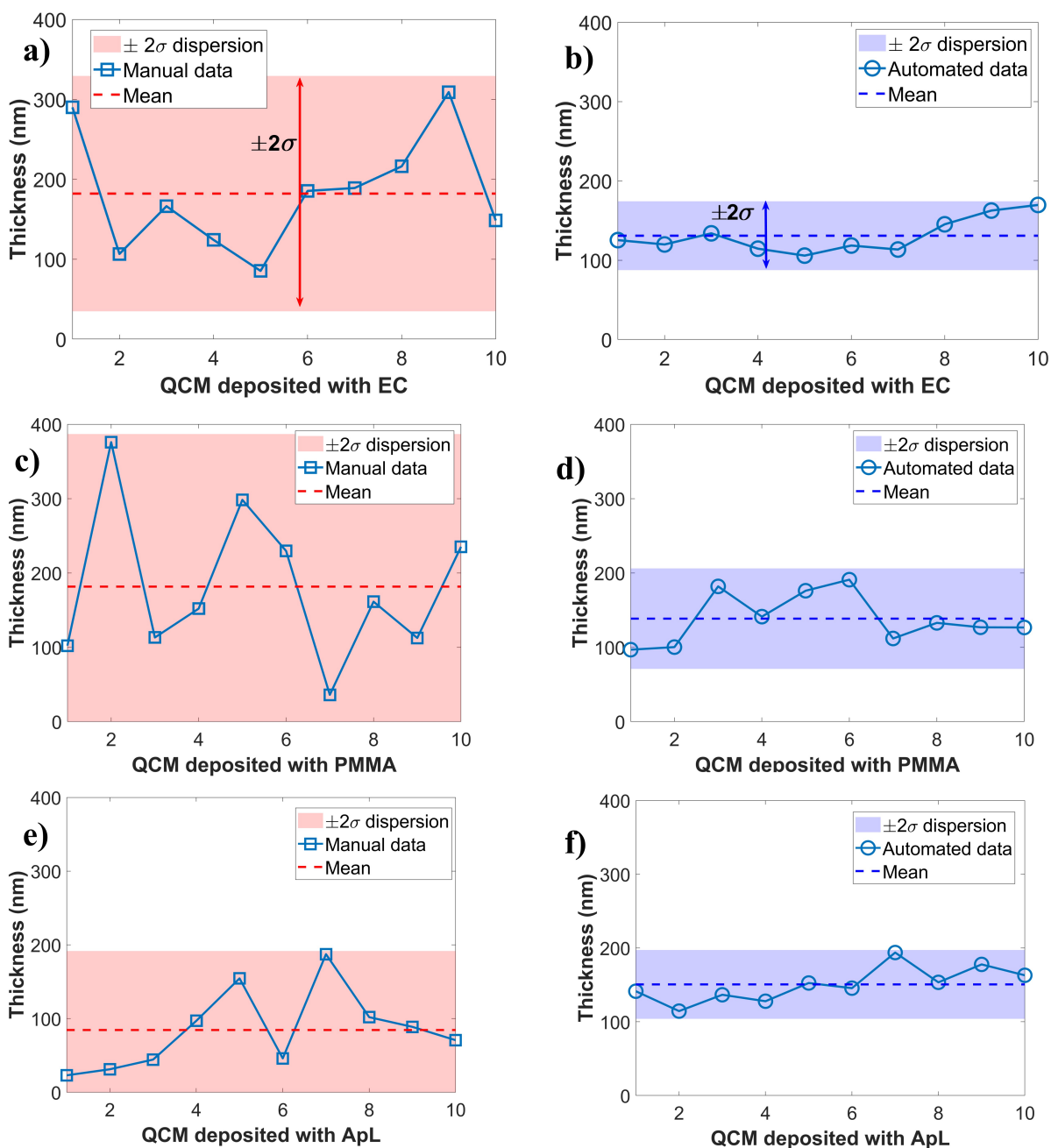


Figura 4.6. Mediciones de espesor de película de etil celulosa para (a) método automatizado y (b) manual, mediciones de espesor de película de PMMA para (c) método automatizado y (d) manual, mediciones de espesor de película ApL (e) método automatizado y (f) manual.

Tabla 4.1: Comparación de las desviaciones estándar de los tipos de película.

Película	Método automatizado Desviación estándar (nm)	Método manual Desviación estándar (nm)	Proporción (Manual/Automatizado)
ApL	23.34	53.59	2.3
EC	21.68	73.62	3.4
PMMA	33.78	102.62	3.04

La Tabla 4.1 muestra una comparación entre las desviaciones estándar de todos los compuestos poliméricos para los métodos manual y automatizado, revelando que el método automatizado alcanzó consistentemente desviaciones estándar de 2.3 a 3.4 veces menores. La menor dispersión observada con el método automatizado implica un control superior sobre el proceso de deposición y una reducción significativa de los errores típicamente asociados con la intervención manual. Esto es crucial para aplicaciones donde se requiere alta precisión y uniformidad en el espesor de las películas. El análisis estadístico respalda la conclusión de que la automatización del método de deposición por drop-casting reduce significativamente la dispersión, mejorando la precisión en la fabricación de sensores y disminuyendo el desperdicio de material, lo que ofrece beneficios tanto económicos como ambientales.

4.2.1. Análisis de rugosidad de la superficie de la película de detección

Se tiene que la deposición de la película con el método automatizado de drop-casting presenta una baja dispersión, como lo muestran los resultados anteriores. Estos resultados se confirman mediante la comparación de micrografías de las películas depositadas sobre los electrodos de QCM, realizadas en un área de $20 \times 20 \mu\text{m}$ utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM Park XE7, Park Systems Corp., Suwon, República de Corea) en modo sin contacto, que se presentan en la Figura 4.7. Las películas de polímero utilizadas en la sección anterior se analizaron para determinar la rugosidad promedio de la superficie (S_a) y su desviación estándar (SD). El objetivo del análisis es discernir qué método de deposición proporciona un mejor rendimiento en términos de uniformidad superficial y distribución del compuesto en la superficie del electrodo de QCM.

Los resultados indicaron diferencias significativas entre los métodos de deposición manual y automatizado en todas las películas poliméricas. En las micrografías se observan diferencias cualitativas notables: para la película de EC, el método automatizado produjo una distribución más uniforme con algo de porosidad, mientras que el método manual mostró una distribución de masa irregular, incluyendo un poro de 10 μm de diámetro en el centro de la micrografía, lo que sugiere acumulación de masa en ciertas áreas. De manera similar, para la película de PMMA, la micrografía del método automatizado mostró una distribución consistente del compuesto en el electrodo de QCM, mientras que el método manual presentó picos más pronunciados, lo que indica una deposición menos uniforme. La película de ApL mostró características morfológicas distintas; el método automatizado resultó en una deposición más uniforme a pesar de tener un mayor promedio de rugosidad, mientras que la película del método manual fue menos consistente. Probablemente, debido a las propiedades físicas particulares de ApL, como su naturaleza no polar y consistencia grasosa debido a su estructura de cadena de hidrocarburo, podría requerir un solvente diferente para optimizar la deposición. Además, la mayor viscosidad de ApL en comparación con EC y PMMA también podría contribuir a una deposición menos uniforme de la película, lo que indica la necesidad de una mayor optimización de los parámetros de deposición.

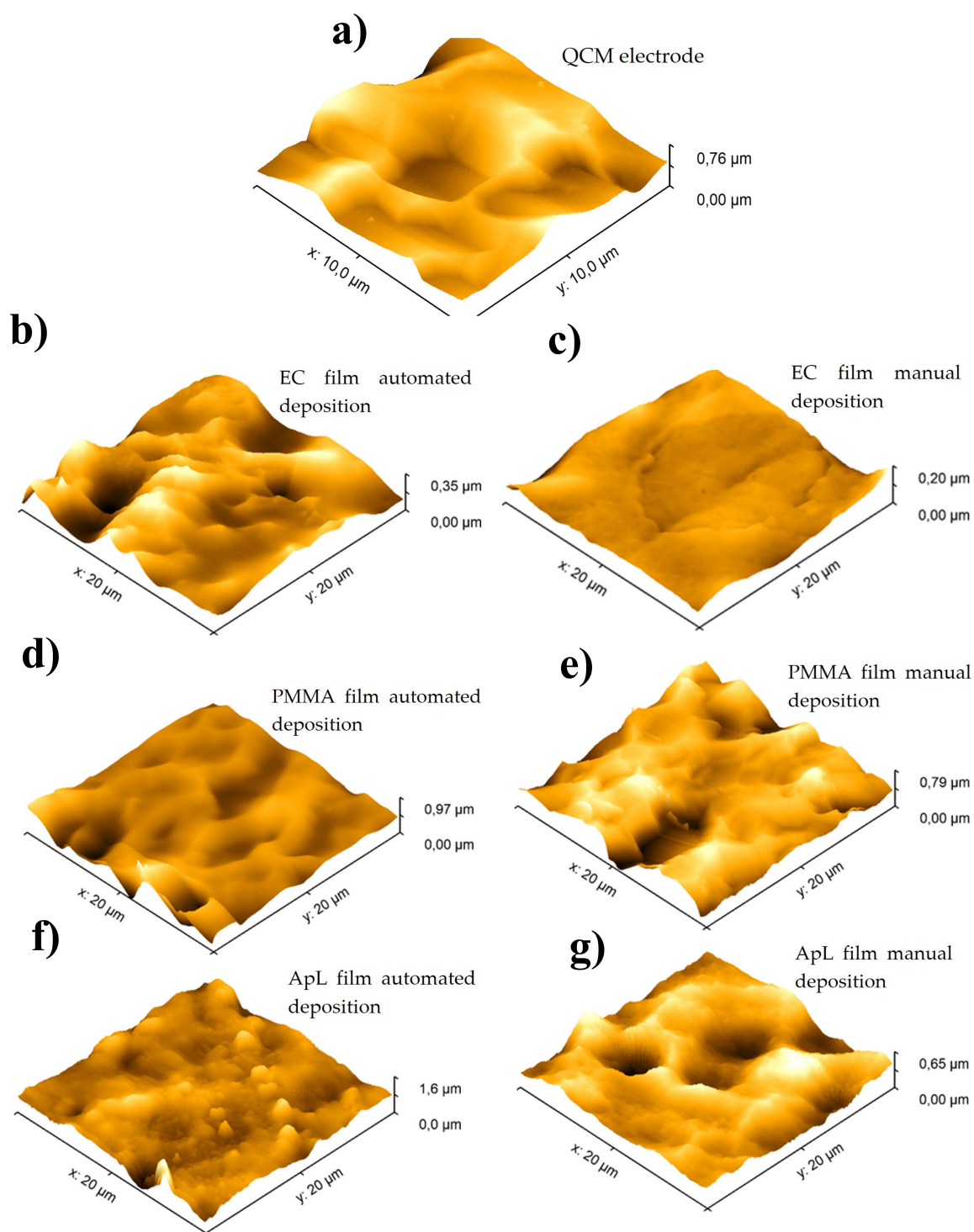


Figura 4.7. Micrografías AFM de (a) electrodo desnudo y películas de detección depositadas utilizando el método automatizado para (b) EC, (d) PMMA y (f) ApL comparadas con las depositadas utilizando el método manual para (c) EC, (e) PMMA y (g) ApL.

Cuantitativamente, las mediciones respaldan los hallazgos cualitativos mencionados, como se muestra en la Tabla 4.2. Para la película de EC, el método automatizado produjo un Sa promedio de 40.76 nm con una desviación estándar de 17.10 nm, resultando en una dispersión del 41.95 %, en comparación con el método manual, que tuvo un Sa promedio más alto de 48.46 nm y una desviación estándar de 35.31 nm, con una dispersión del 72.86 %. Para las películas de PMMA, el método automatizado produjo un Sa promedio de 64.77 nm con una desviación estándar de 8.70 nm, correspondiente a una dispersión del 13.43 %, mientras que para el método manual la rugosidad promedio fue de 126.62 nm con una desviación estándar de 60.25 nm, lo cual se traduce en una dispersión significativamente mayor del 47.58 % respecto al método automatizado. En las películas de ApL, el método manual produjo un Sa de 49.69 nm con una dispersión del 45.52 % y una desviación estándar de 22.62 nm, mientras que el método automatizado, aunque tuvo un Sa promedio ligeramente mayor de 86.59 nm, mostró una dispersión mucho menor del 23.86 % y una desviación estándar de 20.66 nm, indicando una superficie más uniforme. Estos resultados destacan la ventaja de los métodos automatizados para lograr una deposición de películas más uniforme y confiable en todos los polímeros, enfatizando que, debido a las propiedades físicas únicas de ApL, podría requerirse una optimización adicional de los parámetros para mejorar la uniformidad de la deposición.

Tabla 4.2: Comparación de la rugosidad media de las películas de detección EC, PMMA y ApL.

Tipo de película	Método de depósito	Sa (nm)	Desviación estándar(nm)	Dispersión en porcentaje
EC	Manual	48.46	35.31	72.86 %
	Automatizado	40.76	17.10	41.95 %
PMMA	Manual	126.62	60.25	47.58 %
	Automatizado	64.77	8.70	13.43 %
ApL	Manual	49.69	22.62	45.52 %
	Automatizado	86.59	20.66	23.86 %

4.2.2. Análisis del sistema de depósito automatizado mediante cámara de alta velocidad

Se realizaron pruebas del sistema de depósito automatizado con una cámara de alta velocidad (Phantom VEO 710) [74] a 28,000 cuadros por segundo y se encontraron nuevos valores de características con las que cuenta dicho sistema (Tabla 4.3). Se cuentan con las siguientes características del sistema de depósito:

Tabla 4.3: Valores obtenidos por cámara de alta velocidad del sistema de depósito automatizado.

Característica	Valor
Diámetro de punta de pipeta	0.6 <i>mm</i>
Diámetro de gota depositada	3.4 <i>mm</i>
Altura de gota depositada	0.92 <i>mm</i>
Velocidad de impacto de gota	56.006 <i>mm/s</i>
Duración del depósito	0.0876 <i>s</i>

De igual manera, se puede observar en la Figura 4.8 con mayor detalle el comportamiento del sistema de depósito automatizado durante la liberación de la gota sobre el electrodo del QCM. En la Figura 4.8a se observa el inicio del proceso de deposición, mientras que en Figura 4.8b se muestra la formación y caída de la primera gota, la cual ocurre aproximadamente a los 64 ms. Posteriormente, la secuencia continúa con la deposición de una segunda gota a los 75 ms (Figura 4.8c), y finalmente, en Figura 4.8d se aprecia el cierre del proceso alrededor de los 89 ms. Además, estas imágenes permiten identificar que, en algunos casos, pueden quedar pequeños residuos de la disolución adheridos en la punta de la pipeta al finalizar el goteo, lo cual es importante para comprender tanto la dinámica del fluido como las posibles variaciones en el volumen depositado.

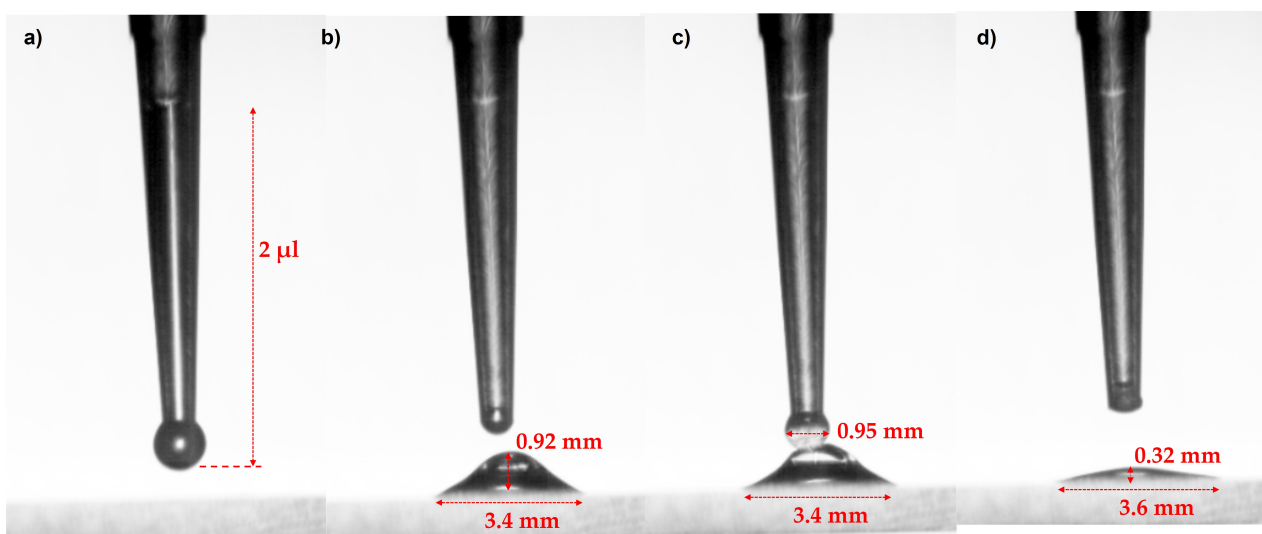


Figura 4.8. Una imagen de cámara de alta velocidad captura una gota de solución polimérica depositada en un electrodo QCM, donde es (a) el inicio del proceso de deposición, (b) se muestra una primera gota con un tiempo de deposición de 64 ms, (c) una segunda gota se deposita con un tiempo de deposición de 75 ms y (d) el proceso de deposición finaliza con un tiempo de 89 ms.

4.2.3. Sensibilidad del sensor QCMs a hp y EtOH

Se midieron las respuestas de frecuencia en Hz y sus respectivas desviaciones estándar para las películas de ApL, PMMA y EC cuando se expusieron a 2130 ppm de hp y 2072 ppm de EtOH. Estos datos se pueden observar en la Figura 4.9 y permitieron cuantificar la estabilidad de la respuesta de los sensores, mostrando que el método automatizado produce respuestas más estables y con menores desviaciones estándar, lo cual es esencial en aplicaciones que requieren alta precisión.

En comparación, el método manual mostró una mayor dispersión en la respuesta de frecuencia, lo cual puede afectar la reproducibilidad de los sensores. Para ejemplo, las películas de PMMA mostraron una variabilidad hasta 3.5 veces menor cuando se usó el método automatizado, lo cual se traduce en una mayor estabilidad del sensor.

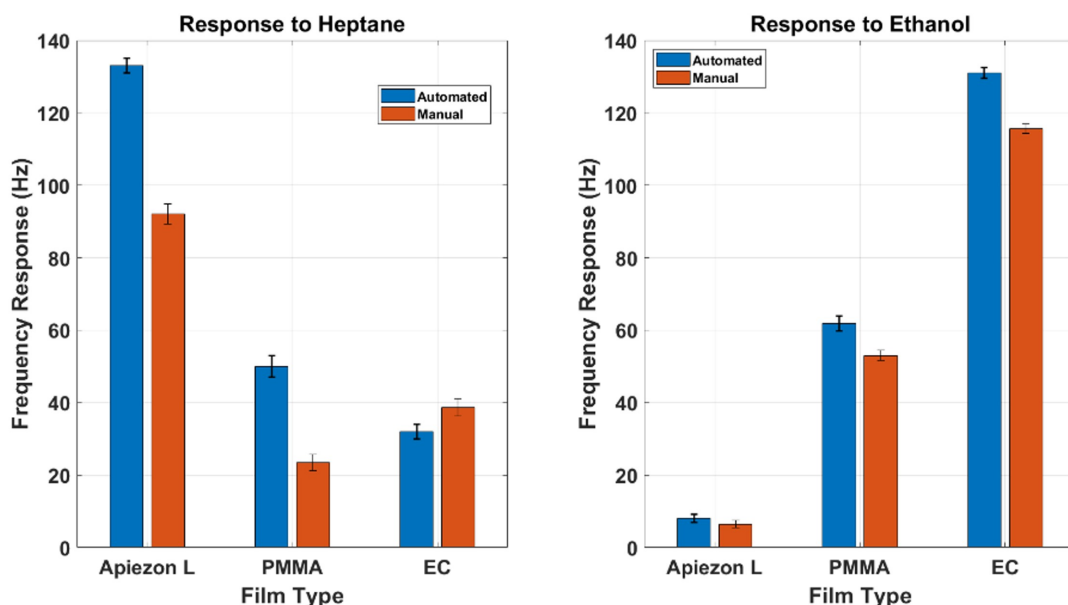


Figura 4.9. Respuesta de frecuencia promedio y desviación estándar para diferentes películas y compuestos.

Posterior a la evaluación de las respuestas en frecuencia, dos sensores fueron seleccionados de cada conjunto fabricado utilizando los métodos de deposición automatizado y manual. Los sensores fueron evaluados para su exposición a una concentración de 2130 ppm de heptano (hp) y 2070 ppm de etanol (EtOH) en un sistema de medición estática. El comportamiento de sensibilidad se muestra en la Figura 4.10. Para la película de ApL, la sensibilidad estimada para hp utilizando el método automatizado fue $S_{ApL-AM} = 66 \text{ mHz/ppm}$, lo que representa un 15 % más que la sensibilidad estimada utilizando el método manual ($S_{ApL-MM} = 57 \text{ mHz/ppm}$). En el caso de EtOH, estos valores fueron $S_{ApL-AM} = 5.6 \text{ mHz/ppm}$ y $S_{ApL-MM} = 5.5 \text{ mHz/ppm}$, lo que muestra una diferencia mínima del 1%, debido a la baja afinidad de ApL con este compuesto. El comportamiento de los sensores con película sensible de PMMA fue similar al de ApL al comparar los métodos manual y automatizado. Estos sensores mostraron sensibilidades de $S_{PMMA-AM} = 25 \text{ mHz/ppm}$ para hp y $S_{PMMA-AM} = 31 \text{ mHz/ppm}$ para EtOH, mientras que con el método manual se obtuvieron sensibilidades de $S_{PMMA-MM} =$

19 mHz/ppm para hp y $S_{\text{PMMA-MM}} = 27 \text{ mHz/ppm}$ para EtOH. Observamos una diferencia de sensibilidad de un 30 % y un 15 % más alta para los sensores fabricados mediante el método automatizado.

Finalmente, la película de EC exhibió valores de sensibilidad de $S_{\text{EC-AM}} = 17.8 \text{ mHz/ppm}$ para hp y $S_{\text{EC-AM}} = 65 \text{ mHz/ppm}$ para EtOH (método automatizado), mientras que para el método manual se obtuvieron $S_{\text{EC-MM}} = 17 \text{ mHz/ppm}$ para hp y $S_{\text{EC-MM}} = 58 \text{ mHz/ppm}$ para EtOH. Estos valores indicaron una mayor sensibilidad del 4 % cuando la película sensible de EC fue expuesta a hp, y un aumento del 11 % al ser expuesta a EtOH.

El desempeño mejorado en la sensibilidad de los sensores fabricados mediante el método automatizado respalda aún más las ventajas generales de la automatización para lograr dispositivos sensores de alta precisión, sensibilidad y confiabilidad.

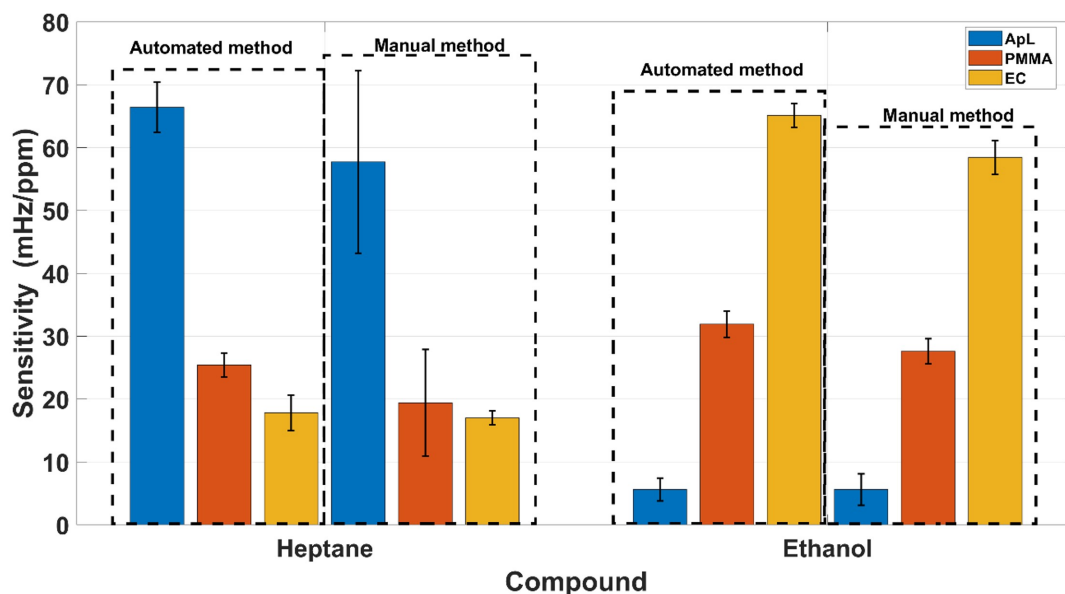


Figura 4.10. Comparación de la sensibilidad de las películas de detección de ApL, PMMA y EC utilizando métodos de deposición automatizados y manuales a una concentración de heptano de 2130 ppm y una concentración de etanol de 2070 ppm.

4.2.4. Crecimiento de película depositada

Se han realizado pruebas con distintas películas sensibles para la fabricación de sensores de gas, con una disolución con relación de 1:1 usando cloroformo. Se encontró que para la película de ApL y usando el sistema de depósito automatizado, al aumentar el número de gotas depositadas por lado del QCM, se tiene un aumento de espesor con cada depósito realizado para los casos de QCMs con frecuencias de 30 MHz y 12 MHz. Sin embargo, para la película de PMMA en el caso de 30 MHz, el espesor alcanzado es menor a $0.1 \mu\text{m}$ y sólo se logra aumentar el espesor incrementando el número de depósitos o utilizando una disolución con relación de 2:1 (Figura 4.11).

También, al estudiar las películas de ApT y PDMS (Figura 4.12), se encontró el mismo comportamiento presentado por el PMMA. El espesor alcanzando con una sola gota por lado del QCM para las 3 películas es, en la mayoría de los casos, menor a $0.05 \mu\text{m}$; por lo que se debe estudiar si el solvente usado hasta ahora (cloroformo) es el adecuado para la disolución de estos compuestos o se debe proponer un solvente distinto para el caso de estos 3.

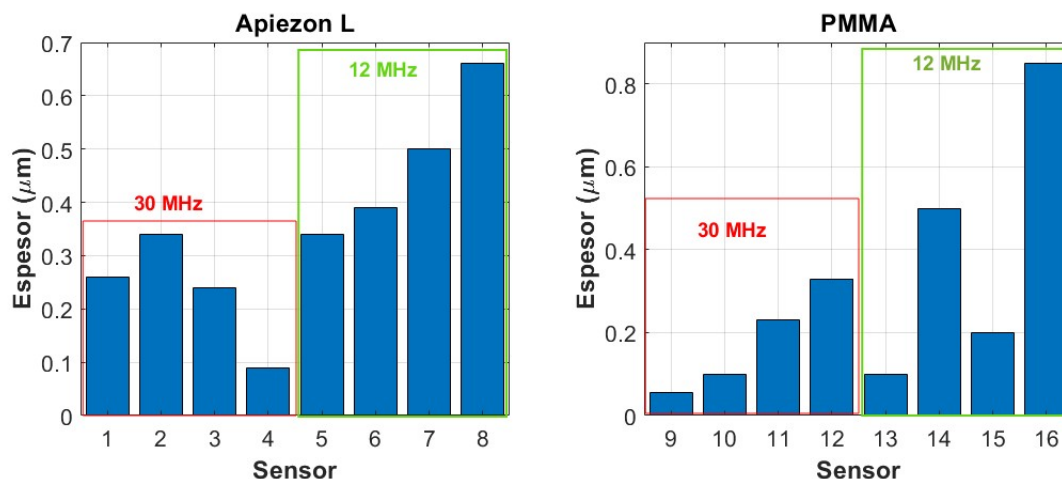


Figura 4.11. Gráficas de espesores obtenidos para distintas películas poliméricas usando una disolución con relación 1:1 para ApL y 2:1 para PMMA.

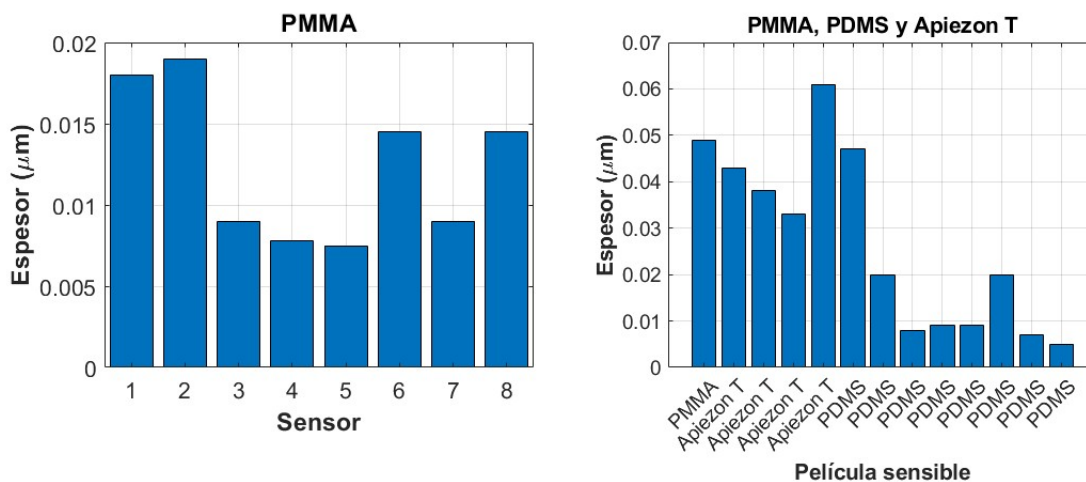


Figura 4.12. Gráficas de espesores obtenidos para distintas películas poliméricas usando una disolución con relación 1:1.

4.3. Desarrollo del sistema automatizado 2.0

La segunda versión del sistema automatizado de depósito fue concebida como una evolución del sistema 1.0, incorporando mayor precisión en el control del movimiento, capacidad de ejecutar trayectorias complejas y la posibilidad de integrar visión por computadora para localizar automáticamente los electrodos de los QCM. A diferencia del sistema inicial (basado en actuadores lineales y servomotores) el sistema 2.0 emplea motores a pasos, controladores tipo CNC y un flujo de trabajo basado en código G, como el utilizado en impresoras 3D y máquinas de control numérico [75].

4.3.1. Control de movimiento mediante código G y comandos

Para controlar la trayectoria de la micropipeta durante los procesos de succión y deposición, se implementó una arquitectura basada en el firmware GRBL [76], el cual permite interpretar instrucciones en código G desde una computadora. La comunicación entre el sistema y el Arduino se realizó mediante el software *Universal G-Code Sender*, que envía las instrucciones al controlador de movimiento. Esto permitió definir despla-

zamientos precisos en los ejes necesarios, modificar la velocidad, establecer aceleraciones y programar rutinas repetibles para la deposición.

Adicionalmente, se desarrolló una interfaz gráfica en MATLAB (Figura 4.13) que cumple dos funciones principales:

- Verificar el correcto funcionamiento del sistema mediante rutinas de prueba.
- Permitir el control manual e independiente de cada motor a pasos.

Esta interfaz también incluye un módulo específico para ejecutar depósitos automáticos, donde el usuario puede configurar parámetros como número de gotas, velocidad de desplazamiento y posición objetivo.

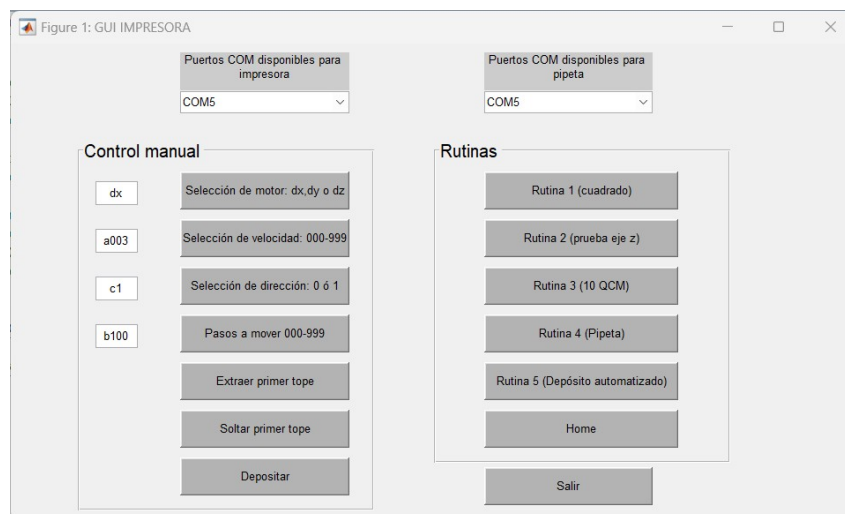


Figura 4.13. GUI de control del sistema de depósito automatizado 2.0.

4.3.2. Diseño mecánico y fabricación de la plataforma 2.0

Se modeló en 3D la estructura completa del sistema para optimizar la distribución de elementos y garantizar la precisión del proceso de deposición. La nueva plataforma incluye:

- Base capaz de alojar hasta 10 QCM (Figura 4.14).

4.3. DESARROLLO DEL SISTEMA AUTOMATIZADO 2.0 CAPÍTULO 4. RESULTADOS

- Soportes intercambiables para vasos de precipitado y tubos cónicos (Figura 4.15).
- Sistema giratorio que permite voltear el conjunto de QCM sin necesidad de manipularlos manualmente.

Este último elemento fue una mejora clave, ya que garantiza que ambas caras del QCM se depositen en la misma orientación, eliminando errores derivados del reposicionamiento manual del cristal. Además, debido a que los QCM presentan una cubierta protectora, fue necesario comenzar el desarrollo de un sistema de apertura que garantizara una remoción uniforme de las tapas antes de colocarlos en la base.

Todas las piezas mecánicas fueron diseñadas e impresas en 3D, y el sistema quedó completamente ensamblado y funcional tras la integración de los controladores, soportes y la nueva arquitectura CNC.

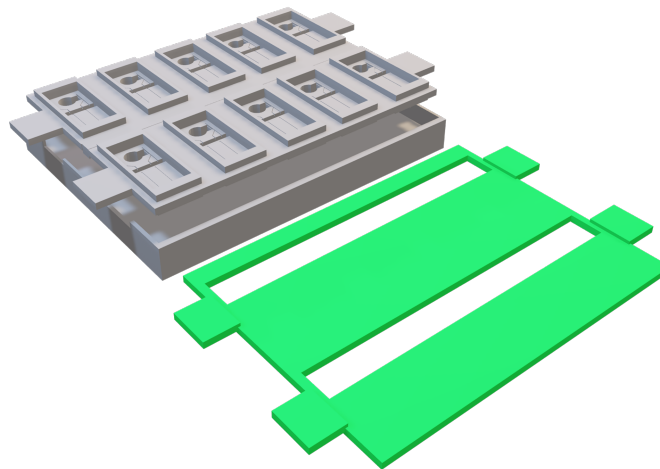


Figura 4.14. Diseño de base para 10 QCMs.

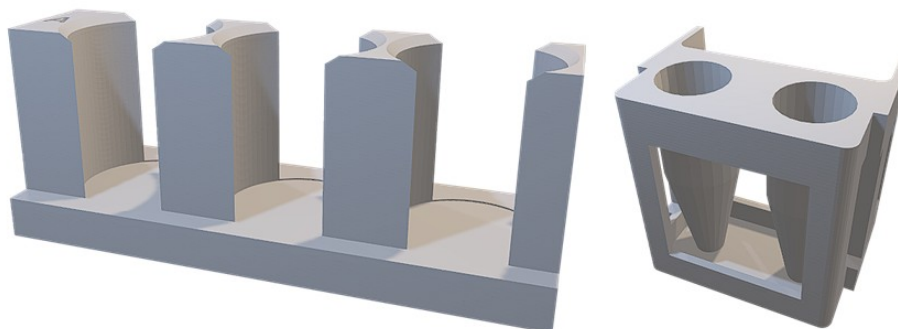


Figura 4.15. Diseño de base para disoluciones

4.3.3. Integración de visión por computadora

Para mejorar la precisión en la posición de la gota sobre el electrodo activo del QCM, se incorporó una cámara endoscópica (Figura 4.16) con su base para que se añadiera en la base de la micropipeta (Figura 4.17), permitiendo obtener imágenes del cristal justo antes de cada depósito. Con esta información visual, se desarrolló un algoritmo en MATLAB basado en la transformada de Hough circular (CHT) [77] mediante la función `imfindcircles` [78], con el objetivo de detectar automáticamente los electrodos circulares de los QCM.

El procesamiento de imágenes permitió:

- Identificar la posición del electrodo.
- Compensar desplazamientos del QCM.
- Corregir la trayectoria de la pipeta antes del depósito para acercarse al centro del electrodo.



Figura 4.16. Cámara endoscópica.

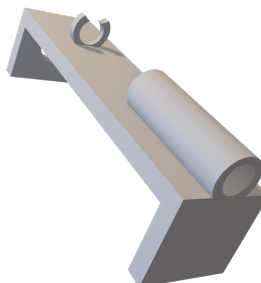


Figura 4.17. Diseño de base para cámara endoscópica.

Se realizaron experimentos bajo diferentes condiciones de iluminación y distancia focal para determinar el escenario óptimo de adquisición. Hasta el momento, el sistema es capaz de localizar los círculos correspondientes a los 10 QCM colocados en la base, como se puede ver en la Figura 4.18a, se muestra la detección geométrica de los electrodos, donde cada uno está marcado con sus coordenadas en píxeles. La distribución regular de los centros detectados confirma que el algoritmo es capaz de localizar correctamente

los 10 QCM dentro de su arreglo, incluso cuando existen variaciones mínimas en posición. De igual manera, en Figura 4.18b, la detección se superpone sobre la fotografía real capturada por la cámara endoscópica. Esto permite validar visualmente la precisión del algoritmo: los círculos azules coinciden con la posición real de los electrodos, y los valores numéricos de X y Y reproducen con exactitud su ubicación dentro del plano de imagen. Esta validación experimental confirma que el sistema es capaz de corregir desplazamientos en la posición del QCM y ajustar la trayectoria de la micropipeta previo al depósito, lo cual incrementa la repetibilidad del proceso.

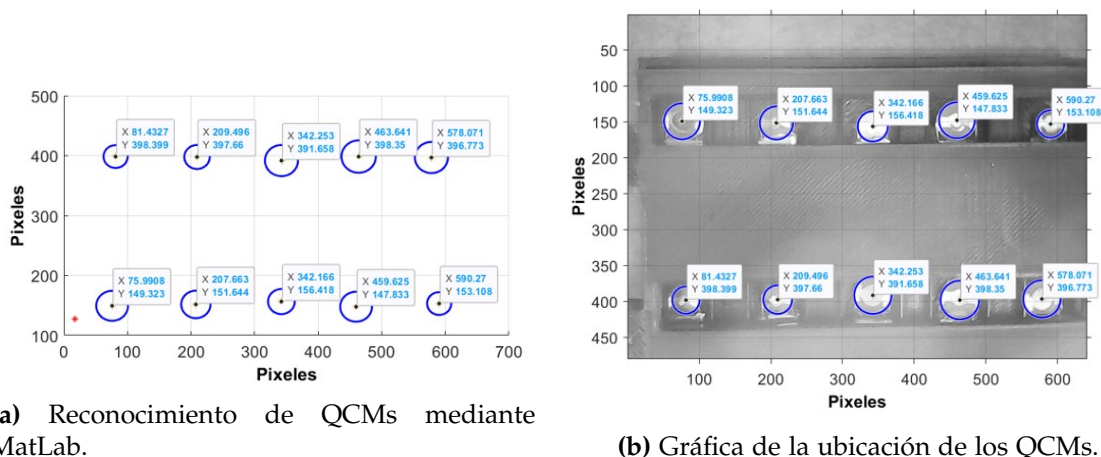


Figura 4.18. Interfaz de reconocimiento de QCMs.

4.3.4. Sistema completo 2.0 y su funcionalidad

En la Figura 4.19 se muestra el sistema de depósito automatizado 2.0 completamente ensamblado, integrando el montaje de la micropipeta, la cámara endoscópica y la base para 10 QCM. La estructura final permite realizar el proceso completo de succión, posicionamiento, detección del electrodo y deposición de forma totalmente automatizada.

La funcionalidad conjunta de sus módulos se resume de la siguiente manera:

- Micropipeta automatizada: Capaz de realizar succión y expulsión controlada del volumen de disolución.

4.3. DESARROLLO DEL SISTEMA AUTOMATIZADO 2.0 CAPÍTULO 4. RESULTADOS

- Visión por computadora: Localiza los electrodos y corrige la trayectoria antes del depósito, mediante una cámara endoscópica.
- Bases para QCM: Permite colocar simultáneamente 10 cristales y mantener su orientación al voltear la base.
- Compatibilidad con múltiples disoluciones: Soportes diseñados para vasos de precipitado y tubos cónicos.

Esta integración convierte al sistema 2.0 en un sistema completo para la fabricación de sensores QCM, combinando automatización mecánica, control de precisión y análisis visual para mejorar la uniformidad del depósito y reducir errores propios del método manual.

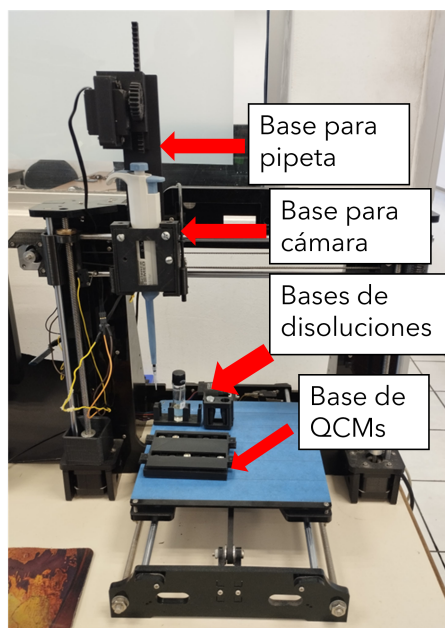


Figura 4.19. Sistema de depósito automatizado 2.0.

4.3.5. Película de Óxido de Grafeno Parcialmente Reducido (OGr)

Como parte del desarrollo del sistema de depósito automatizado 2.0, se incorporó una nueva película sensible basada en óxido de grafeno parcialmente reducido (OGr), debido

a su afinidad hacia moléculas polares y su potencial aplicación como sensor de humedad y compuestos orgánicos volátiles. Para utilizar esta película fue necesario desarrollar un protocolo de fabricación [79] [80], el cual se detalla a continuación.

Protocolo de preparación de OGr

- Preparar en un vaso de precipitado 2.4525 g de óxido de grafeno (OG) comprado Sigma Aldrich (CAS 7664-93-9) [37].
- Agregar 25 mL de agua desionizada [81] y agitar la mezcla a 700 rpm a temperatura ambiente.
- Incorporar 5 mg de ácido L-ascórbico como agente reductor [82].
- Aplicar un baño ultrasónico durante 15 minutos.
- Continuar la agitación a 700 rpm elevando la temperatura a 65 °C durante una hora.
- Centrifugar la disolución a 14,000 rpm realizando tres ciclos de lavado de 40, 35 y 30 minutos; en cada ciclo retirar 600 µL del sobrenadante y reemplazar con igual volumen de agua desionizada.
- Preparar disoluciones OGr:AD en proporciones 90:10, 50:50, 30:70, 20:80, 10:90 y 1:99.

Estas disoluciones fueron posteriormente utilizadas para la fabricación de sensores mediante *drop-casting*, atomización ultrasónica y con el sistema de depósito automatizado 2.0.

4.3.6. Análisis UV-VIS de OGr

Se obtuvieron espectros UV-VIS (Figura 4.20a) para evaluar el grado de reducción del OGr, comparando:

- La disolución original de OG.
- La disolución OGr recién preparada.
- La evolución de OGr tras diferentes horas de tratamiento térmico.

Aunque la literatura ([83] [84]) describe un corrimiento hacia longitudes de onda mayores como indicador de reducción (Figura 4.20a), las gráficas obtenidas no mostraron el desplazamiento esperado. Esto sugiere que el protocolo de reducción debe optimizarse o compararse con otros métodos alternos (reducción térmica, fotoquímica o métodos intensificados).

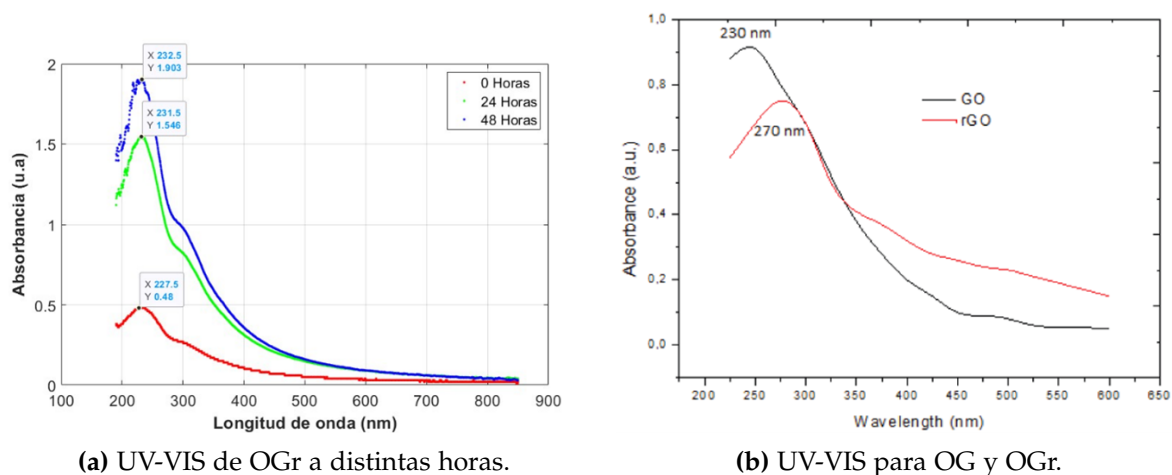


Figura 4.20. Análisis UV-VIS de OG y OGr.

4.3.7. Fabricación de sensores OGr

Se construyeron sensores QCM de 12, 20 y 30 MHz utilizando diferentes lotes de disolución OGr. Los espesores obtenidos fueron de aproximadamente 100 nm para 12 MHz, 370 nm para 20 MHz y 200 nm para 30 MHz. Debido a que el sistema ultrasónico presenta limitaciones para alcanzar espesores altos, se repitieron los lotes de 20 y 30 MHz, obteniendo valores promedio de 80 nm y 120 nm, respectivamente.

Estos rangos de espesor permitieron establecer condiciones controladas para su caracterización morfológica y funcional.

4.3.8. Micrografías AFM de OGr

Se realizaron micrografías AFM para un QCM de 12 MHz sin película (Figura 4.21) y en dos sensores de OGr correspondientes a las proporciones OGr:AD de 20:80 (Figura 4.22) y 30:70 (Figura 4.23). Las imágenes se obtuvieron en áreas de 10 μm para analizar la morfología y distribución del material.

Los resultados mostraron:

- Presencia de rugosidad heterogénea.
- Zonas con espesores locales de hasta 370 nm.
- Regiones más delgadas alrededor de 25 nm.

El espesor promedio teórico estimado se encontraba entre 280 nm y 300 nm, y la morfología observada presentó estructuras tipo *arrugas*, similares a las reportadas en la literatura para OGr [85] [86] [87].

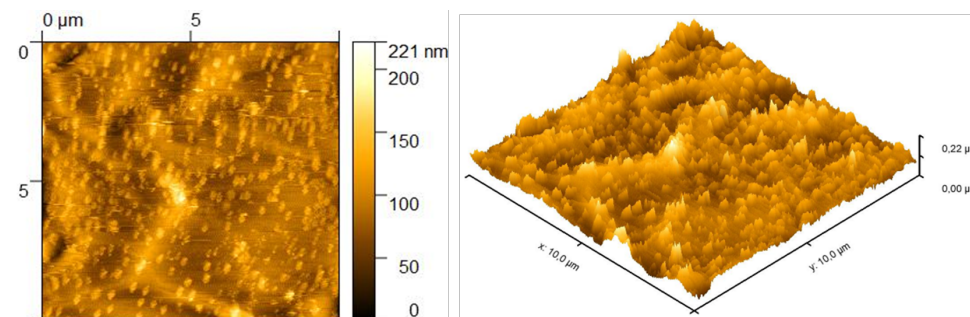


Figura 4.21. Micrografía AFM de QCM de 12 MHz sin película.

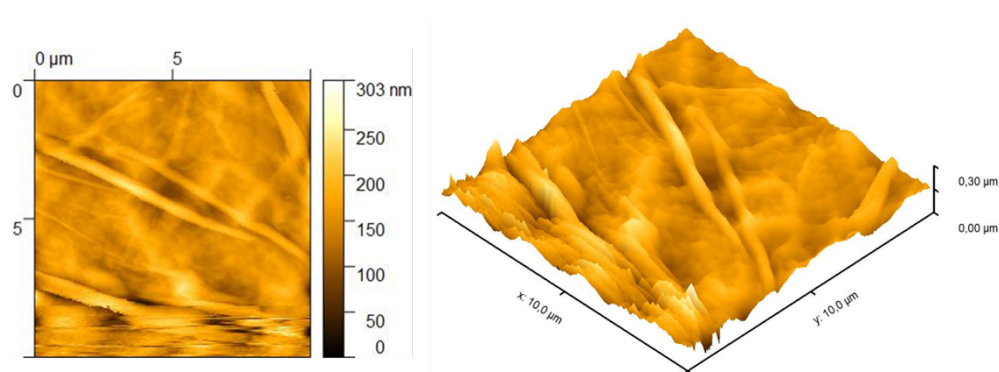


Figura 4.22. Micrografía AFM de película de OGr (20:80).

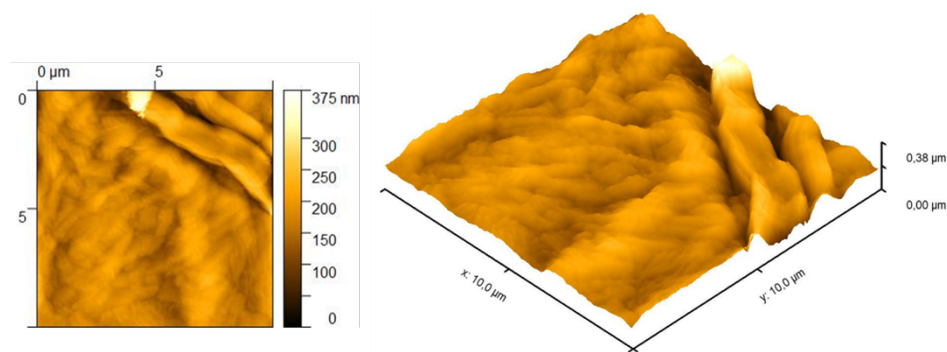


Figura 4.23. Micrografía AFM de película de OGr (30:70).

4.3.9. Sensores de OGr fabricados mediante el sistema 2.0

Se realizaron sensores adicionales mediante *drop-casting* automatizado en el sistema 2.0, obteniendo espesores entre 40 nm y 440 nm (Figura 4.24). Esta variedad permitió realizar estudios de sensibilidad ante humedad en un sistema dinámico y comparar los resultados con los encontrados en la literatura [88] [89].

Los resultados mostraron respuestas altamente favorables (Figura 4.25):

- Un sensor de 213 nm presentó un cambio máximo de 670 Hz ante un incremento de 70% de humedad.
- El tiempo de respuesta fue menor a 12 minutos.

En Figura 4.26 se puede observar que en comparación de sensores de EC de 230 nm (puntos morados) contra sensores de OGr (Puntos azules, naranjas y amarillos), que muestran respuestas de 200 Hz (Figura 4.26a) en aproximadamente 130 minutos (Figura 4.26b), los sensores de OGr presentan un desempeño significativamente superior, posicionándose como una película sensible altamente prometedora.

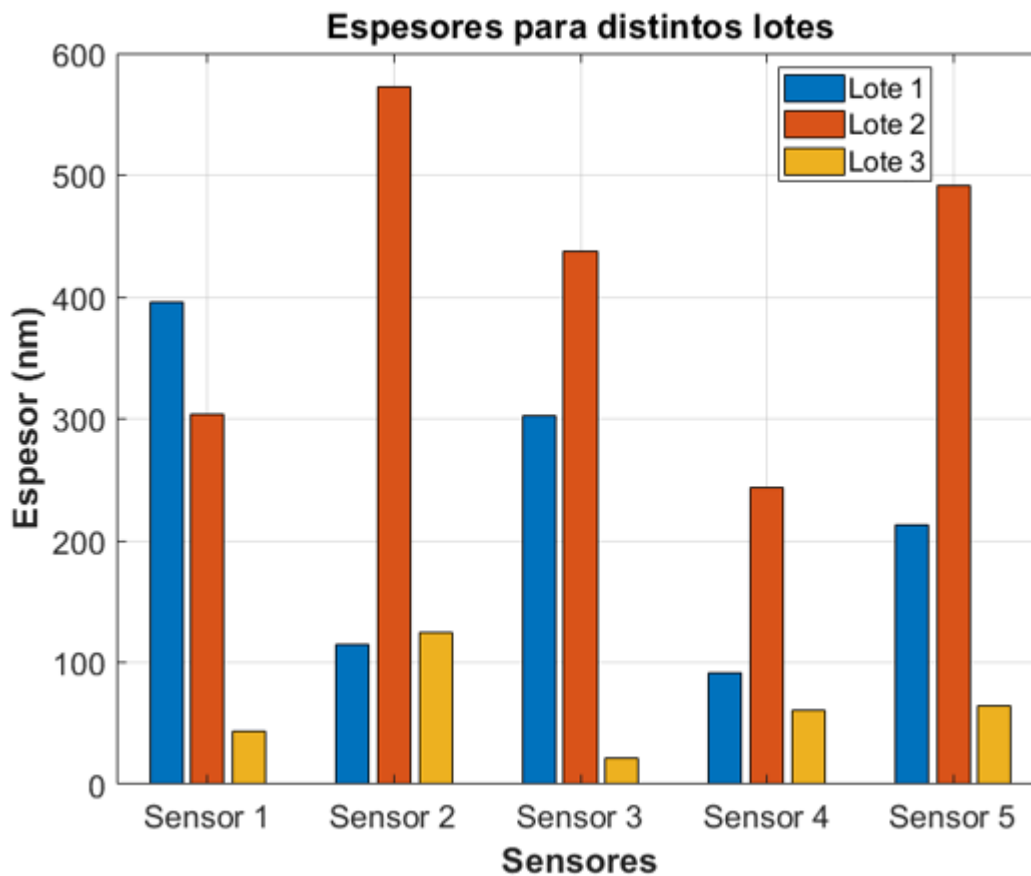


Figura 4.24. Espesores obtenidos mediante el sistema de depósito automatizado 2.0.

4.3. DESARROLLO DEL SISTEMA AUTOMATIZADO 2.0 CAPÍTULO 4. RESULTADOS

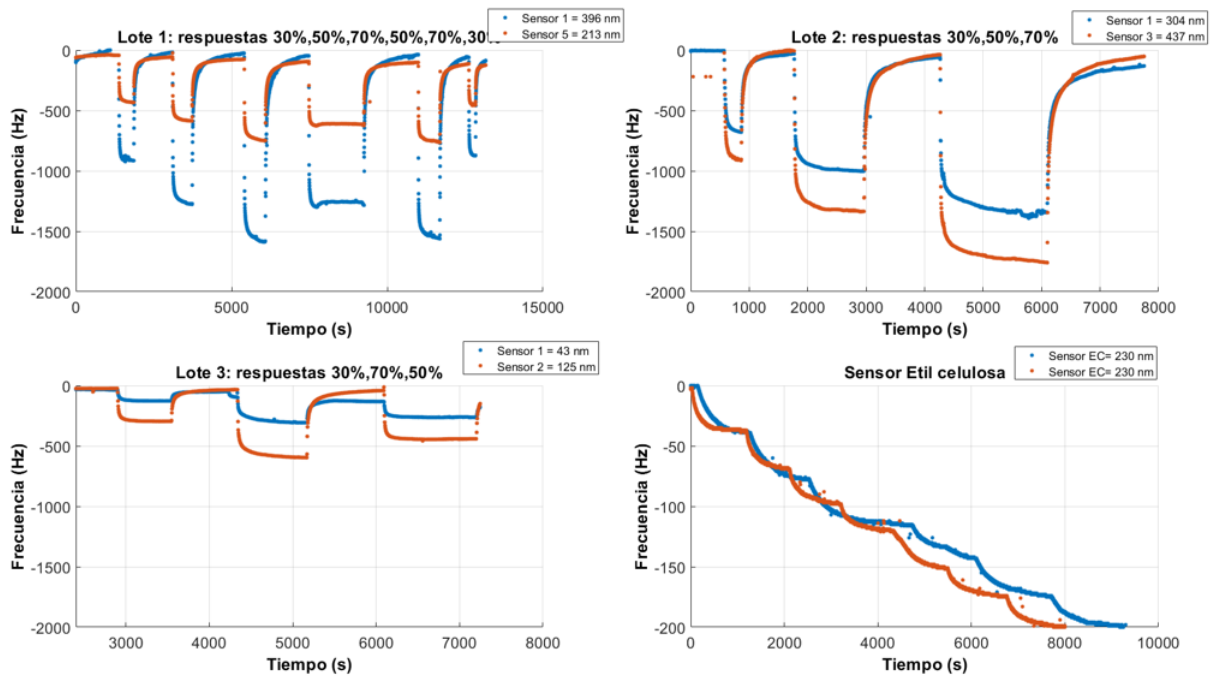
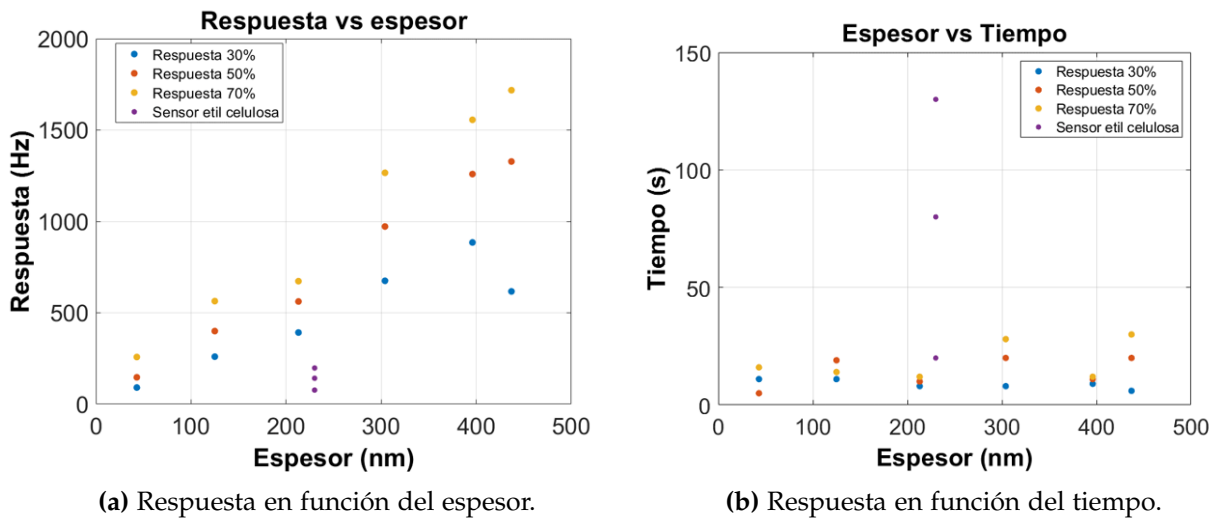


Figura 4.25. Respuestas dinámicas de sensores OGr ante variaciones de humedad.



(a) Respuesta en función del espesor.

(b) Respuesta en función del tiempo.

Figura 4.26. Comportamiento de sensores OGr (puntos azules, naranjas y amarillos) y EC (puntos morados) ante humedad.

4.4. Sistema de depósito 3.0

Como tercera etapa en la evolución del sistema automatizado de depósito, se desarrolló un mecanismo basado en un brazo robótico con tres grados de libertad, cuyo objetivo fue permitir el posicionamiento preciso de la micropipeta o herramienta de deposición en un espacio tridimensional. A diferencia de los sistemas 1.0 y 2.0 (basados en actuadores lineales y control CNC) la versión 3.0 emplea cinemática inversa para transformar coordenadas cartesianas (x, y, z) en los ángulos necesarios para controlar los servomotores del robot.

El primer paso consistió en determinar la geometría del brazo robótico MK2 ([90]) utilizado en este proyecto (Figura 4.27). Con esta información se derivaron las ecuaciones necesarias para convertir un punto deseado en el plano cartesiano en los tres ángulos de giro requeridos para posicionar el efector final. Las ecuaciones obtenidas se muestran en (4.2–4.4):

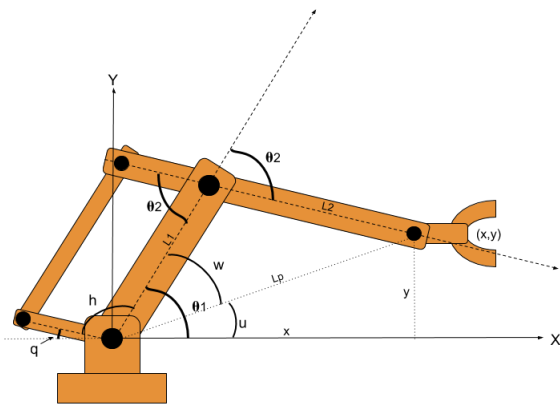


Figura 4.27. Esquema de la geometría del brazo robótico MK2.

$$\text{dist} = \sqrt{x_{\text{dest}}^2 + z_{\text{dest}}^2} \quad (4.2)$$

$$\theta_1 = \cos^{-1} \left(\frac{\text{dist}}{l_1 + l_2} \right) + \tan^{-1} \left(\frac{z_{\text{dest}}}{x_{\text{dest}}} \right) \quad (4.3)$$

$$\theta_2 = 180 - \cos^{-1} \left(\frac{l_1^2 + l_2^2 - \text{dist}^2}{2l_1l_2} \right) \quad (4.4)$$

$$\theta_3 = \tan^{-1} \left(\frac{y_{\text{dest}}}{x_{\text{dest}}} \right) \quad (4.5)$$

Estas ecuaciones permiten determinar la postura del robot a partir de coordenadas espaciales, lo cual representa una mejora significativa frente a los sistemas previos, donde las trayectorias dependían exclusivamente del control directo del actuador o del movi-

miento CNC.

Una vez obtenida la cinemática inversa, se desarrolló una interfaz gráfica en MATLAB (Figura 4.28) donde se visualiza el movimiento del brazo robótico en función de las coordenadas objetivo. Esta interfaz permitió:

- Comprobar la validez de las ecuaciones de cinemática inversa.
- Ajustar los límites de operación del robot.
- Visualizar la trayectoria del efector final antes de realizar pruebas físicas.

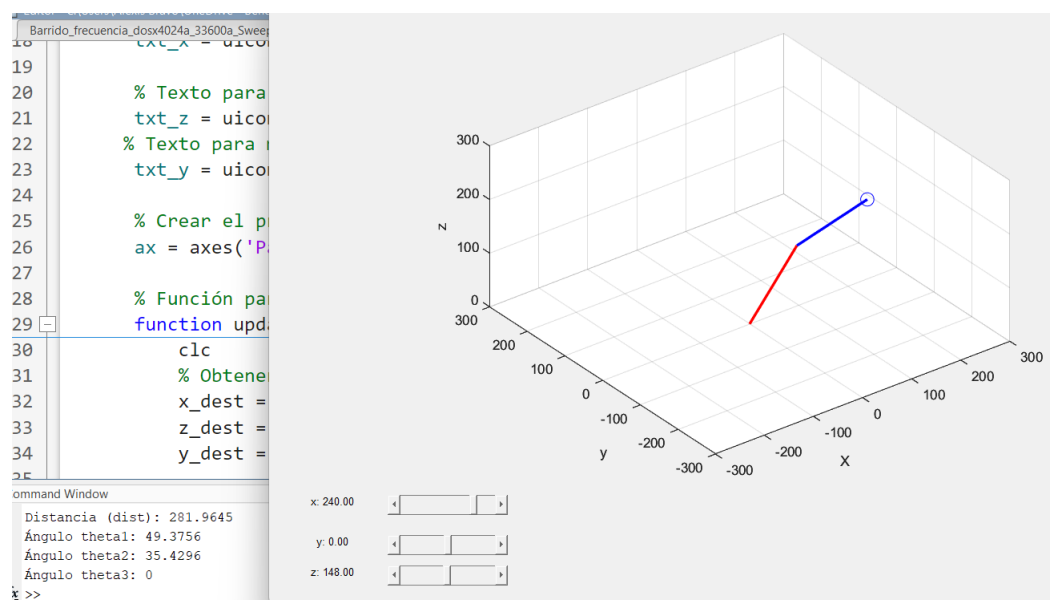


Figura 4.28. Interfaz para simulación del movimiento del brazo robótico MK2.

La simulación permitió validar que los ángulos calculados por las ecuaciones eran estables, continuos y físicamente alcanzables por el hardware real. Además, facilitó la detección anticipada de configuraciones singulares y rangos que debían ser limitados en la implementación final.

Una vez verificada la cinemática en MATLAB, las ecuaciones se trasladaron al entorno Arduino, donde fueron implementadas para controlar directamente los servomotores del brazo (Figura 4.29). El objetivo fue verificar que:

- Los ángulos generados coincidieran con los obtenidos en MATLAB.
- El brazo alcanzara correctamente la posición final para coordenadas indicadas en (x, y, z) .
- El movimiento físico reflejara el comportamiento predicho por la simulación.

```
#include <Servo.h>

// Definir pines para los servomotores
#define SERVO_PIN_1 9
#define SERVO_PIN_2 10
#define SERVO_PIN_3 11

// Parámetros del brazo robótico
long l1 = 148; // Longitud del primer brazo
long l2 = 148; // Longitud del segundo brazo

// Variables para las coordenadas
float x_dist = 240;
float y_dist = 0;
float z_dist = 148;
float theta1 = 90;
float theta2 = 90;
float theta3 = 90;
float dist = 281.96;

// Servo objetos
Servo servo1;
Servo servo2;
Servo servo3;
```

Figura 4.29. Ventana de monitor serial de Arduino mostrando la implementación física del movimiento del MK2.

Los resultados confirmaron que el sistema 3.0 (Figura 4.30) es capaz de recibir coordenadas cartesianas y posicionarse correctamente mediante cinemática inversa, tanto en simulación como en el entorno físico. Esto valida la arquitectura como base para una futura integración de depósito con control tridimensional y posible acoplamiento de visión por computadora.

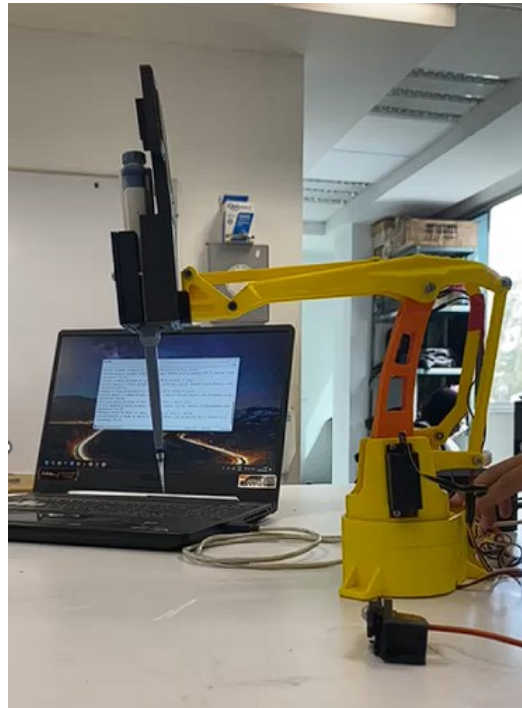


Figura 4.30. Sistema de depósito automatizado 3.0.

Capítulo 5

Conclusiones

- Se validó la hipótesis de la automatización del método *drop-casting* mejora de manera significativa la reproducibilidad, uniformidad y sensibilidad de los sensores QCM respecto al método manual.
- El sistema automatizado 1.0 demostró reducciones entre 2.3 y 3.4 veces en la dispersión del espesor para películas de ApL, EC y PMMA, confirmadas mediante pruebas F con un nivel de significancia del 5%. Esto comprobó que la automatización elimina variaciones humanas en fuerza, velocidad y posición durante la deposición.
- Las películas depositadas mediante el sistema 1.0 mostraron mayor uniformidad superficial, con disminuciones relevantes en la dispersión del parámetro S_a medidas mediante AFM, respaldando el mayor control del proceso de deposición.
- La sensibilidad de los sensores fabricados mediante el método automatizado mejoró entre un 4% y un 30%, dependiendo del polímero y del compuesto analizado (hp o EtOH), demostrando que una película más uniforme impacta directamente en el desempeño del sensor.
- El análisis del crecimiento de película mostró limitaciones dependientes del solvente y del polímero, especialmente para PMMA, Apiezon T y PDMS, indicando que

futuras optimizaciones deben enfocarse en ajustes químicos más que mecánicos.

- El sistema automatizado 2.0 incorporó control CNC basado en GRBL, permitiendo trayectorias más complejas, velocidades precisas y movimientos en trayectorias imposibles en la versión 1.0. Esto estandarizó completamente el proceso de succión, transporte y deposición.
- El modelado 3D de la plataforma 2.0 permitió el diseño de la primera base rotatoria para 10 QCM, garantizando que ambas caras del cristal mantuvieran la misma orientación, eliminando errores geométricos presentes en la versión anterior.
- La integración de visión por computadora mediante la transformada de Hough circular permitió localizar automáticamente los electrodos de los QCM y corregir la trayectoria antes del depósito, representando el primer paso hacia un sistema autónomo de alineación y deposición.
- La película de OGr fue sintetizada, caracterizada y utilizada exitosamente en el sistema 2.0, demostrando comportamientos altamente sensibles a la humedad con respuestas superiores a 600–2000 Hz, posicionándose como una película altamente prometedora.
- El análisis UV–VIS reveló que el protocolo de reducción de OGr requiere optimización, ya que no se obtuvo el corrimiento espectral característico de un óxido de grafeno completamente reducido, abriendo una línea clara de investigación futura.
- El desempeño del sensor de OGr superó ampliamente al de películas tradicionales como EC, mostrando tiempos de respuesta hasta 10 veces menores y amplitudes de cambio de frecuencia más de 3 veces superiores para variaciones similares de humedad.
- El sistema automatizado 3.0 implementó correctamente un modelo de cinemática inversa que convierte coordenadas cartesianas en ángulos articulares, validando que MATLAB y Arduino producen soluciones equivalentes.

- El brazo robótico 3.0 alcanzó posicionamiento repetible en el espacio tridimensional, demostrando que esta arquitectura puede sustituir a los sistemas lineales anteriores y habilitar trayectorias más complejas y procesos de deposición multietapa.
- En conjunto, los resultados demuestran que la automatización es esencial para la fabricación confiable de sensores de gas, permitiendo reducir desperdicio de material, aumentar la precisión y habilitar el uso de nuevas películas sensibles de manera controlada.

5.1. Trabajo a futuro

- Optimizar el protocolo de síntesis del óxido de grafeno parcialmente reducido (OGr), ya que los análisis UV-VIS no mostraron el corrimiento espectral característico. Es necesario comparar el método actual con otras rutas de reducción química, térmica o asistida por microondas.
- Realizar un estudio de la relación entre la concentración de OGr, el espesor final y la sensibilidad del sensor a humedad y otros analitos (etanol, acetona, heptano), con el fin de determinar la región óptima de operación de esta película.
- Integrar un módulo de control de iluminación para la cámara del sistema 2.0, ya que la detección automática de círculos depende de condiciones de luz estables. La incorporación de luz anular o iluminación coaxial puede mejorar la precisión del algoritmo.
- Implementar un sistema de auto-calibración en el software CNC: el sistema deberá medir su propio error de posición mediante la cámara y corregir desplazamientos antes de depositar las gotas, cerrando así un ciclo de control de realimentación.
- Construir la versión completa del sistema automatizado 3.0 con el brazo robótico, incorporando sujeciones estables, rutinas seguras de movimiento y módulos para

evitar colisiones. La versión actual es una prueba funcional que requiere robustecerse.

- Incorporar visión por computadora en el brazo robótico, para que el sistema 3.0 pueda localizar QCM en cualquier orientación y realizar autoalineamiento antes de depositar la película.
- Diseñar un sistema completamente automatizado de apertura de QCM, capaz de retirar las tapas protectoras sin dañar el electrodo ni alterar la geometría del cristal.
- Realizar pruebas de estabilidad a largo plazo (envejecimiento acelerado) para determinar cómo evoluciona el desempeño de sensores fabricados tanto con sistemas manuales como automatizados.
- Integrar un módulo de control de temperatura y humedad ambiental en la plataforma, con el propósito de garantizar condiciones reproducibles durante todo el proceso de secado y deposición.

5.2. Producción científica, participación en congresos y actividades académicas durante el doctorado

5.2.1. Participación en congresos

Durante el desarrollo del doctorado se participó en diversos congresos nacionales e internacionales, presentando avances relacionados con sistemas automatizados de depósito, sensores basados en QCM y análisis de compuestos orgánicos volátiles:

- Alexis Iván Bravo Sánchez, Juan Castillo Mixcóatl, Georgina Beltrán Pérez y Severino Muñoz Aguirre. Automatización del método de depósito drop casting de películas sensibles poliméricas sobre una micro balanza de cristal. LXII Congreso Nacional de Física, Michoacán (2020).
- Alexis Iván Bravo Sánchez, Juan Castillo Mixcóatl, Georgina Beltrán Pérez, Víctor Manuel Altuzar Aguilar y Severino Muñoz Aguirre. Automatización del método de depósito drop casting de películas sensibles poliméricas sobre una micro balanza de cristal. LXV Congreso Nacional de Física, Zacatecas (2022).
- Alexis Iván Bravo Sánchez, Juan Castillo Mixcóatl, Georgina Beltrán Pérez, Víctor Manuel Altuzar Aguilar y Severino Muñoz Aguirre. AUTOMATION OF THE DROP-CASTING DEPOSITION METHOD FOR POLYMERIC SENSING FILMS OVER A QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE. 12° Congreso Iberoamericano de Sensores, Portugal (2022).

5.2.2. Trabajos presentados como co-asesor en congresos

Se co-asesoraron los siguientes proyectos que posteriormente fueron presentados en congresos:

- Luis Manuel Zamudio Domínguez, *Implementación del algoritmo de Machine Learning*

para la predicción de concentración de sensores de gas ante compuestos orgánicos volátiles en un sistema estático. LXVII Congreso Nacional de Física, Chihuahua (2024).

- Ángel Ainar Lazcano Sánchez, *Reconocimiento de figuras dentro de una imagen para el control de un brazo robótico con 3 grados de libertad para su aplicación en la fabricación de sensores de gas. LXVII Congreso Nacional de Física, Chihuahua (2024).*
- Ángel Gerardo Hernández Cruz, *Fabricación de sensores de gas mediante un sistema de depósito automatizado basado en CNC. LXVII Congreso Nacional de Física, Chihuahua (2024).*

Tesis en proceso (co-asesor)

- Luis Manuel Zamudio Domínguez, *Implementación de un algoritmo de machine learning para la predicción de concentración de sensores de gas ante compuestos orgánicos volátiles en un sistema estático. Licenciatura en Física Aplicada, FCFM-BUAP.*
- Ángel Gerardo Hernández Cruz, *Fabricación de sensores de gas mediante un sistema de depósito automatizado basado en CNC. Licenciatura en Física Aplicada, FCFM-BUAP.*
- Daniel Enrique Moreno Martínez, *Implementación de sistema de reconocimiento de formas para depósito de películas sensibles en la fabricación de sensores de gas. Licenciatura en Física Aplicada, FCFM-BUAP.*

5.2.3. Patente en proceso

- *Sistema automatizado para el depósito de películas poliméricas sensibles por el método de drop-casting. Actualmente registro con el número de solicitud MX/a/2025/002525 y folio MX/E/2025/015474.*

5.2.4. Artículos publicados

Artículos derivados del trabajo doctoral

- Bravo-Sánchez, A. I., Castillo-Mixcóatl, J., Moreno-Acosta, M. Á., et al. **Automation of the drop-casting deposition method for polymeric sensing films over a quartz crystal microbalance.** *Discover Applied Sciences*, 7, 676 (2025). <https://doi.org/10.1007/s42452-025-06757-0>

5.2.4.1. Artículos colaborativos

- Sosa-Ramos, O., Castillo-Mixcóatl, J., Beltrán-Pérez, G., Altuzar, V., Mendoza-Barrera, C. O., Bravo-Sánchez, A. I., Rodríguez-Torres, M., Moreno-Acosta, M. A., Muñoz-Aguirre, S. **Study of the effect of relative humidity on the classification of volatile organic compounds for a quartz crystal microbalance sensors array.** *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 387, 2025, 116465. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2025.116465>

Bibliografía

- [1] Gardner, J. W., Bartlett, P. N. *Electronic Noses: Principles and Applications*. Oxford University Press, 1999.
- [2] Persaud, K., Dodd, G. "Analysis of discrimination mechanisms... model nose". *Nature*, 1982;299:352–355.
- [3] Moreno, I., Caballero, R., Galán, R., Matía, F., Jiménez, A. "La Nariz Electrónica: Estado del Arte". *Rev. Iberoamericana de Automática e Informática Industrial*, 2009;6:76–91. [https://doi.org/10.1016/S1697-7912\(09\)70267-5](https://doi.org/10.1016/S1697-7912(09)70267-5)
- [4] Ali, S. B., Ghatak, B., Debabhuti, N., *et al.* "Detection of B-caryophyllene in mango using QCM". *Sens. Actuators B*, 2018;255:3064–3073.
- [5] Wen, T., Sang, M., Wang, M., *et al.* "Rapid detection of *d*-limonene... QCM coated with ethyl cellulose". *Sens. Actuators B*, 2021;129048.
- [6] Cain, W. S., Cometto-Muñiz, J. E. "Irritation and odor as indicators of indoor pollution". *Occup. Med.*, 1995;10:133–145.
- [7] Greenberg, M. I., Curtis, J. A., Vearrier, D. "The perception of odor is not a surrogate marker for chemical exposure". *Clin. Toxicol.*, 2013;51:70–76. <https://doi.org/10.3109/15563650.2013.767908>
- [8] Gaskin, J. A., Robinson, A. M., Philpott, C. M., *et al.* "Does odour cross contamination alter olfactory thresholds...?". *Rhinology*, 2008;46:166–169.

- [9] Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D., Ning, H. "A Survey on Gas Sensing Technology". *Sensors*, 2012;12(7):9635–9665. <https://doi.org/10.3390/s120709635>
- [10] U.S. EPA. "Brownfields and Land Revitalization Technology Support Center – Glossary" (2018). <https://brownfieldstsc.org/glossary.cfm?q=1>
- [11] Ucha, F. "Absorción". *Definición ABC* (2009). <https://www.definicionabc.com/general/absorcion.php>
- [12] Stetter, J. R., Penrose, W. R. "Understanding chemical sensors and arrays...". *Sensors Update*, 2002;10:189–229.
- [13] López-Casique, A., Muñoz-Aguirre, S., Alcántara-Iniesta, S., Beltrán-Pérez, G. B., Castillo-Mixcóatl, J. "Gas sensors based on QCM for classification of VOCs". *IBER-SENSOR 2014*. <https://doi.org/10.1109/IBERSENSOR.2014.6995524>
- [14] Beltrán-Pérez, G., Muñoz-Aguirre, S., Castillo-Mixcóatl, J., Epitacio-Reyes, V. "Detection of VOCs with a polymeric sensing film deposited on a long period fiber grating". *ISOEN 2019*. <https://doi.org/10.1109/ISOEN.2019.8823355>
- [15] Muñoz-Aguirre, S., López-Casique, A., Alcántara-Iniesta, S., Castillo-Mixcóatl, J., Beltrán-Pérez, G., Muñoz-Aguirre, N. "High-resolution gas/odor sensors using high-frequency QCM". *Sensors and Materials*, 2014;26(3):131–136.
- [16] Chong, W. S., Gan, S. X., Al-Tuwirrit, H. M., *et al.* "Nanolitre solution drop-casting for selective area graphene oxide coating on planar surfaces". *Mater. Chem. Phys.*, 2020;249:122970. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122970>
- [17] Brian, D., Eslamian, M. "Design and development of a coating device: Multiple-droplet drop-casting (MDDC-Alpha)". *Rev. Sci. Instrum.*, 2020;91(3):033902. <https://doi.org/10.1063/1.5129699>

- [18] Pirovano, P., Dorrian, M., Shinde, A., *et al.* "A wearable sensor for the detection of sodium and potassium in human sweat during exercise". *Talanta*, 2020;219:121145. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121145>
- [19] Nakamoto, T., Fukunishi, K., Moriizumi, T. "Identification capability... QCM array + neural networks". *Sens. Actuators B*, 1990;1:473–476.
- [20] Muñoz-Aguirre, S., Yoshino, A., Nakamoto, T., Moriizumi, T. "Odor approximation of fruit flavors using a QCM odor sensing system". *Sens. Actuators B*, 2007;123:1101–1106. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.11.025>
- [21] Jiménez-Arellano, J. J., Muñoz-Aguirre, S., Castillo-Mixcóatl, J., Beltrán-Pérez, G., Muñoz-Mata, J. L. "Diseño e implementación de sensores de gas QCM de alta sensibilidad para una nariz electrónica". *Pistas Educativas*, 2018;39(128).
- [22] Osorio-Arrieta, D., Muñoz-Mata, J., Beltrán-Pérez, G., *et al.* "Reduction of the measurement time by prediction of steady-state response...". *Sensors*, 2018;18:2475.
- [23] Irudayaraj, J., Reh, C. *Nondestructive Testing of Food Quality*. 2008.
- [24] Dodd, T. H. *Monitoring of fishery product quality using an electronic nose and Vis/NIR*. PhD Thesis, NCSU, 2007.
- [25] Arnau, A. *Piezoelectric Transducers and Applications*. Springer, 2008.
- [26] Alassi, A., Benammar, M., Brett, D. "QCM electronic interfacing systems: a review". *Sensors*, 2017;17:2799.
- [27] Joseph, A., Emadi, A. "High frequency dual inverted mesa QCM sensor array". *IEEE Access*, 2020.
- [28] Rodríguez-Torres, M., Altuzar, V., Mendoza-Barrera, C., *et al.* "Discrimination Improvement of a Gas Sensors' Array Using High-Frequency QCM Coated with Polymeric Films". *Sensors*, 2020;20:6972.

- [29] Muñoz-Aguirre, S., Nakamoto, T., Moriizumi, T. "Study of deposition of gas sensing films on quartz crystal microbalance using an ultrasonic atomizer". *Sens. Actuators B*, 2005;105:144–149.
- [30] Huang, X., Chen, Q., Pan, W., Yao, Y. "Advances in mass sensitivity distribution of QCMs: a review". *Sensors*, 2022;22:5112.
- [31] Alassi, A., Benammar, M., Brett, D. (2017). Quartz Crystal Microbalance Electronic Interfacing Systems: A Review. *Sensors*, 17(12), 2799. <https://doi.org/10.3390/s17122799>
- [32] Sidley Chemical. "Etil celulosa" (2016/2017). <http://www.celluloseether.com/etil-celulosa>
- [33] MI Materials Ltd. "L, M, N Greases: Ultra High and High Vacuum Greases" (2018).
- [34] MI Materials Ltd. "Apiezon T Grease" (2018).
- [35] Sigma Aldrich. "Poly(methyl methacrylate)" (2020). <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/182230>
- [36] Sigma Aldrich. "Polydimethylsiloxane" (2023). <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/sial/phr1518>
- [37] Sigma Aldrich. "Graphene oxide" (2023). <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/aldrich/900704>
- [38] Fauzi, F., Rianjanu, A., Santoso, I., Triyana, K. "QCM gas/humidity with graphene-based materials — mini review". *Sens. Actuators A*, 2021;330:112837.
- [39] Yao, Y., Huang, X., Chen, Q., Zhang, Z., Ling, W. "QCM humidity sensors based on PDA-CNC/GO nanocomposite". *Nanomaterials*, 2020;10:2210.
- [40] Yu, X., Chen, X., Ding, X. "QCM humidity sensor based on pencil-drawn method with high Q". *IEEE TED*, 2021;68:5149–5154.

- [41] Da Rosa Salles, T., Da Silva Bruckmann, F., Da Silva, I. Z., Mortari, S. R., Rhoden, C. R. B. (2021). OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS. Anais Do XXV Simpósio de Ensino, Pesquisa E Extensão, Edição 2021. <https://doi.org/10.48195/sepe2021-210>
- [42] Hasan, N. H., Said, M. R., Leman, A. M. "Health Effect from VOCs...". *Int. J. Environmental Eng. Sci. Techn. Res.*, 2013;1:28–36.
- [43] Bravo Sánchez, A. (2018). Caracterización de sensores de gas a base de resonadores de cuarzo en función de espesor y concentración. <https://hdl.handle.net/20.500.12371/8267>
- [44] CORQUIVEN. "Hoja de Seguridad Alcohol Etílico" (2000). http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/alcohol_etilico.pdf
- [45] INSHT. "Heptano. Ficha" (1994/2018). <http://www.insht.es/.../nspn0657>
- [46] UNAM. "Hoja de Seguridad IV Acetona". Facultad de Química. <https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2008/05/4acetona.pdf>
- [47] Seo, S., Lee, S., Park, Y. T. "Automatic layer-by-layer spraying system for functional thin film coatings". *Rev. Sci. Instrum.*, 2016.
- [48] Rodríguez-Rodríguez, J. A., Rodríguez-Rodríguez, E. W., Luis-Morales, I., *et al.* "Automated platform to the deposition of thin-films and characterization in fiber optics sensors". *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020;739:012056.
- [49] Tang, C. J., Hassan, A. M. A., Yahya, I. "Direct injection CNT thin film deposition system". *SCORED 2021, IEEE*, pp. 416–421.
- [50] Li, J., Liu, T., Tang, Q., Han, L., Zhong, J. "Spray deposition for large size billet with swing atomizer". *J. Cent. South Univ. Technol.*, 2008;15:309–312.
- [51] Mavukkandy, M. O., McBride, S. A., Warsinger, D. M., *et al.* "Thin film deposition techniques for polymeric membranes—review". *J. Membr. Sci.*, 2020;610:118258.

- [52] Yunus, Y., Mahadzir, N. A., Ansari, M. N. M., *et al.* "Review of deposition methods of thin-film pentacene. . .". *Polymers*, 2022;14:1112.
- [53] Khusnah, N. F., Masruroh, M., Santjojo, D. J. D. H., Sakti, S. P. "Surface profile of polystyrene film on QCM deposited by ultrasonic atomizer spray". *Mater. Today Proc.*, 2019;13:143–148.
- [54] Rodríguez-Torres, M., Altuzar, V., Mendoza-Barrera, C., *et al.* "Acetone detection and classification as diabetes biomarker using QCM". *Sensors*, 2023.
- [55] Matsuguchi, M., Tada, A. "PNIPAM nanoparticles via simple spray-coating; QCM HCl gas sensor". *Sens. Actuators B*, 2017;251:821–827.
- [56] Grate, J. W., Klusty, M. "SAW vapor sensors based on resonator devices". *Anal. Chem.*, 1991;63:1719–1727.
- [57] Ge, C., Xie, C., Cai, S. "Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating". *Mater. Sci. Eng. B*, 2007;137:53–58.
- [58] Haghghi, E., Zeinali, S. "Formaldehyde detection using QCM coated by nanoporous MIL-101(Cr)". *Microporous Mesoporous Mater.*, 2020;300:110065.
- [59] Eslamian, M. "Inorganic and organic solution-processed thin-film devices". *Nano-Micro Lett.*, 2017.
- [60] Park, J. M., Sohn, I. B., Kang, C., *et al.* "THz modulation using TIPS-pentacene thin films deposited on patterned Si". *Opt. Commun.*, 2016;359:349–352.
- [61] Zeng, S., Pan, Q., Huang, Z., *et al.* "Ultrafast self-powered humidity sensor of flexible GO film". *Mater. Des.*, 2023;111683.
- [62] Liu, X., Wang, J., Hou, J. "Repeatability and sensitivity of QCM array with four materials". *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2022;106764.

- [63] Yoo, H. Y., Ju, M., Bruckenstein, S. "Increasing QCM sensitivity with high-MW porous polymer films". *Sens. Actuators B*, 2018;254:573–577.
- [64] Kumar, A. K., Zhang, Y., Li, D., Compton, R. G. "How reliable is the drop casting technique? A mini-review". *Electrochem. Commun.*, 2020;121:106867.
- [65] Yi, J., Jeong, H., Park, J. "Modulation of nanoparticle separation by initial contact angle in coffee-ring effect". *Micro Nano Syst. Lett.*, 2018;6:17.
- [66] Eslamian, M., Zabihi, F. "Ultrasonic substrate vibration-assisted drop casting (SVADC)...". *Nanoscale Res. Lett.*, 2015;10:462.
- [67] MathWorks. (2024). *F-statistic and t-statistic*. MATLAB Documentation. Recuperado de <https://la.mathworks.com/help/stats/f-statistic-and-t-statistic.html>
- [68] Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik* 155, 206–222 (1959). <https://doi.org/10.1007/BF01337937>
- [69] Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, C. "Atomic force microscope". *Phys. Rev. Lett.*, 1986;56(9):930–933. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
- [70] Muñoz-Mata, J. L., Muñoz-Aguirre, S., González-Santos, H., Beltrán-Pérez, G., Castillo-Mixcóatl, J. "System to measure QCM response using FPGA". *Meas. Sci. Technol.*, 2012;23:055104.
- [71] Muñoz Aguirre, S., Muñoz Mata, J. L., Castillo-Mixcóatl, J., Beltrán Pérez, G. "Medidor de Frecuencia de Alto Rendimiento". Patente Núm. 359609, 2018.
- [72] SANDOROBOTICS. "Servomotor Tower Pro MG995" (s.f.). <https://sandorobotics.com.mx/producto/mg995/>
- [73] Gonzalez, R. C., Woods, R. E. *Digital Image Processing*. Prentice Hall, 2008.

- [74] Vision Research Inc. "Phantom VEO 710" (2012/2021). <https://www.phantomhighspeed.com/products/cameras/veo/veo710>
- [75] Dangat, A., Zalte, V., Potdar, P., Gaikwad, V. "Low cost CNC Machine based on custom built Open Source CNC Controller". *Int. J. Eng. Res. Technol. (IJERT)*, 2022;11(06). <https://www.ijert.org/research/low-cost-cnc-machine-based-on-custom-built-open-source-cnc-controller-IJERTV11IS06.pdf>
- [76] GRBL Developers. "GRBL: An open-source, high-performance g-code parser and CNC milling controller". GitHub Repository. <https://github.com/gnea/grbl>
- [77] Elsalamony, H. A. "Detecting distorted and benign blood cells using the Hough transform based on neural networks and decision trees". En: Deligiannidis, L., Arabnia, H. R. (eds.), *Emerging Trends in Image Processing, Computer Vision and Pattern Recognition*. Morgan Kaufmann, 2015, pp. 457–473. ISBN 9780128020456. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802045-6.00030-2>.
- [78] MathWorks. "imfindcircles: Find circles using circular Hough transform". MathWorks Documentation. <https://la.mathworks.com/help/images/ref/imfindcircles.html>
- [79] Gupta, M., Athirah, N., Hawari, H. F. "Graphene derivative coated QCM-based gas sensor for volatile organic compound (VOC) detection at room temperature". *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, 2020;18(3):1279–1286.
- [80] Lunavictoria Beltrán, M. Á. "Síntesis y caracterización de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido". Tesis de Ingeniería Mecánica, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador, 2020. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/14311>
- [81] Sigma Aldrich. "Water, deionized 7732-18-5" (2023). <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/sigald/38796>

- [82] Sigma Aldrich. "L-Ascorbic acid" (2023). <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/sial/a92902>
- [83] Eluyemi, M. S., Eleruja, M. A., Adedeji, A. V., Olofinjana, B., Fasakin, O., Akinwunmi, O. O., Ajayi, E. O. B. "Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide thin films deposited by spray pyrolysis method". *Graphene*, 2016;5(3):143–154.
- [84] Andrijanto, E., Shoelarta, S., Subiyanto, G., Rifki, S. "Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent". *AIP Conference Proceedings*, 2016;1725(1):020003. AIP Publishing LLC.
- [85] Wang, Z., Yao, Q., Eigler, S. "Room-Temperature Transport Properties of Graphene with Defects Derived from Oxo-Graphene". *Chemistry*, 2020;26(29):6484–6489. <https://doi.org/10.1002/chem.201905252>
- [86] Esmaeili, Y., Bidram, E., Zarrabi, A., Amini, A., Cheng, C. "Graphene oxide and its derivatives as promising *in-vitro* bio-imaging platforms". *Scientific Reports*, 2020;10:18052. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75090-w>
- [87] Teklu, A., Barry, C., Palumbo, M., Weiwadel, C., Kuthirummal, N., Flagg, J. "Mechanical Characterization of Reduced Graphene Oxide Using AFM". *Advances in Condensed Matter Physics*, 2019;2019:8713965. <https://doi.org/10.1155/2019/8713965>
- [88] Ding, X., Chen, X., Chen, X., Zhao, X., Li, N. "A QCM humidity sensor based on fullerene/graphene oxide nanocomposites with high quality factor". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018;266:534–542. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.143>
- [89] Lu, G., Ocola, L. E., Chen, J. "Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors". *Nanotechnology*, 2009;20(44):445502. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/44/445502>

- [90] Jacky Le. (2017). Robot Arm MK2 Plus (Stepper Motor in Used). 20 de mayo de 2020, de Thingiverse Sitio web: <https://www.thingiverse.com/thing:2520572>