



# Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

## Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Estudio de la respuesta de una microbalanza de cristal de cuarzo  
usando nanopartículas de etil celulosa para la detección de  
compuestos orgánicos volátiles

Tesis presentada al

**Colegio del Posgrado en Física**

**Aplicada**

Requisito para la obtención del grado de

**Maestría en Ciencias Física**

**Aplicada**

Por

Ian Chuey Mendoza

Asesorada por:

Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Puebla, Pue. México

Junio del 2022

**Título:** Estudio de la respuesta de una microbalanza de cristal de cuarzo usando nanopartículas de etil celulosa para la detección de compuestos orgánicos volátiles

**Estudiante:** Ian Chuey Mendoza

### COMITÉ TUTORIAL

---

Dra. Claudia Oliva Mendoza Barrera  
Presidente

---

Dra. Georgina Beltrán Pérez  
Secretario

---

Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde  
Vocal

---

Dr. Juan Castillo Mixcoatl  
Suplente

---

Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar  
Asesor

---

Dr. Severino Muñoz Aguirre  
Coasesor

# Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por la formación brindada.

Al Cuerpo Académico de Optoelectrónica y Fotónica de la FCFM-BUAP por su apoyo.

Al CONACyT, por la beca otorgada como apoyo financiero educativo de posgrado.

Al Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar y al Dr. Severino Muñoz Aguirre por su apoyo y asesoría en la realización de esta tesis.

Al Dr. Aldo Yair Tenorio Barajas por su apoyo en la implementación de las simulaciones.

Al M. C. Josué F. Perzábal Domínguez por su apoyo técnico.

Al M. C. Alexis Iván Bravo Sánchez y al M. C. Omar Sosa Ramos por su apoyo técnico en la parte experimental de esta tesis.

Al Dr. Efraín Rubio Rosas por el uso del FT-IR Vortex80.

Al CUCEI de la Universidad de Guadalajara por el uso del SEM JSM-6610.

A los proyectos SEP-CONACyT (Proyecto 175542, 1602719, A1-S-31886) por el apoyo brindado para esta tesis.

# Dedicatoria

Para todos aquellos que me apoyaron en estos dos años de maestría, tanto en el ámbito académico como en el ámbito personal, ya que fue una época difícil, pero de mucho crecimiento. Pero también, esta tesis está especialmente dedicada a mis amigos y familiares, que siempre estuvieron conmigo y me hacen ser mejor cada día.

# Resumen

El sensado de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) es de vital importancia. El ozono presente en la estratósfera absorbe la radiación ultravioleta proveniente del sol y la radiación térmica terrestre, pero su presencia en la tropósfera lo hace actuar como un fuerte gas invernadero. Su presencia se debe a los VOCs, que participan en los procesos fotoquímicos de la atmósfera, dando como resultado ozono. Una de las formas en las que se pueden detectar y monitorear a los VOCs es mediante el uso de narices electrónicas, las cuáles se componen de sensores no específicos capaces de cuantificar mezclas complejas de gases. Uno de los sensores que se emplean en la construcción de estos dispositivos, es la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), que por sí sola es capaz de detectar cambios de masa del orden de nanogramos. Ahora, si a la QCM se le añade una película polimérica capaz de interactuar con los VOCs que se buscan detectar, se construye un sensor de VOCs con alta sensibilidad. Esta sensibilidad se puede incrementar si se emplean nanopartículas (NPs) poliméricas como elemento sensible.

En este trabajo se sintetizaron NPs de etil celulosa (EC) con diámetros hidrodinámicos promedio de  $d_{h,p} = 60.43 \pm 14.54$  nm y se caracterizaron mediante SEM y FT-IR. También en este trabajo se estudió y comparó la sensibilidad de sensores QCM con NPs de EC (NPECs) en cuatro frecuencias de resonancia, 5, 12, 20 y 30 MHz, hacia tres VOCs en tres concentraciones: etanol ( $C_{ppm} = 2036$  ppm, 4075 ppm y 6109 ppm) etil acetato ( $C_{ppm} = 1228$  ppm, 2457 ppm y 3685 ppm) y heptano ( $C_{ppm} = 878$  ppm, 1756 ppm y 2634 ppm). También se implementaron modelos computacionales de QCMs de 5, 12, 20 y 30 MHz siguiendo las dimensiones experimentales de éstas, pero con electrodos virtuales mediante el método del elemento finito (FEM) en COMSOL y se estudió el comportamiento del voltaje a través de estas, así como la deformación que sufrían al oscilar y sus parámetros eléctricos. Finalmente, los resultados obtenidos de las simulaciones de las QCMs mediante FEM se compararon con los obtenidos experimentalmente.

# Objetivos

## Objetivo General

Estudiar la sensibilidad de masa de una microbalanza de cristal de cuarzo de corte tipo AT de 12, 20 y 30 MHz usando nanopartículas de etil celulosa y su interacción COVs mediante el método de elemento finito.

## Objetivos Específicos

1. Implementar computacionalmente en COMSOL Multiphysics modelos para QCMs de 12, 20 y 30 MHz.
2. Obtener las distribuciones de sensibilidad de masa de QCMs de 12, 20 y 30 MHz de forma teórica y mediante simulación por el método de elemento finito usando COMSOL Multiphysics.
3. Obtener y comparar las distribuciones de sensibilidad de masa de QCMs de 12, 20 y 30 MHz con NPs de EC de forma teórica y mediante simulación por el método de elemento finito usando COMSOL Multiphysics con las de las QCMs sin NPs de EC.
4. Obtener la respuesta de las QCMs de 12, 20 y 30 con NPs de EC a etanol, etil acetato y heptano mediante COMSOL Multiphysics.
5. Comparar la respuesta obtenida en las simulaciones a 20 °C y 20% de humedad relativa con las obtenidas experimentalmente con sensores QCM de 30 MHz con micropartículas ( $\mu$ Ps) de EC hacia los mismos COVs en las mismas condiciones ambientales.
6. Implementar un programa para llevar a cabo el análisis de componentes principales (PCA) y el análisis de discriminantes en MatLab y emplearlo para analizar la respuesta de los sensores QCMs a los tres COVs.
7. Presentar el avance de tesis de maestría en modalidad poster y/o plática en el LXIV Congreso Nacional de Física de la Sociedad Mexicana de Física.

# Introducción

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM por sus siglas en inglés), ha sido empleada ampliamente en varios campos como la ingeniería, química analítica, ciencias biomédicas y de superficies e interfaces debido a su facilidad de uso, bajo costo y alta sensibilidad [1]. Generalmente, se trata de un dispositivo compuesto por una oblea delgada de cristal de cuarzo de corte tipo AT (a  $125.25^\circ$  del eje  $y$ ) que se encuentra entre dos electrodos metálicos circulares. La aplicación de un voltaje a través de los electrodos da como resultado la generación de ondas del tipo corte de espesor (TSM por sus siglas en inglés) que viajan a través de la mayor parte del cristal de cuarzo [2]. Es decir, estas ondas viajan a lo largo del espesor del cristal de cuarzo. Esto se debe al efecto piezoeléctrico inverso, que es la deformación de ciertos tipos de materiales debido a la aplicación de campos eléctricos en ellos. El efecto piezoeléctrico directo, que se trata de la aparición de densidades de carga superficiales en ciertos tipos de materiales debido a la aplicación de fuerzas mecánicas sobre estos, fue descubierto por los hermanos Curie en 1880 pero el efecto inverso, el cual se utiliza en la microbalanza de cristal de cuarzo, fue predicho por Lippmann en 1881 y confirmado por los hermanos Curie ese mismo año [3].

En 1959, Sauerbrey describió la relación que hay entre la variación en la frecuencia de resonancia de una QCM y el cambio en la masa depositada en la superficie de esta con una ecuación [4]. Dicha ecuación es llamada la ecuación de Sauerbrey y representa la relación lineal que hay entre la frecuencia de resonancia y la masa que se encuentra en la superficie de una QCM [5]. Para la oscilación de una QCM en un medio líquido, en 1981 Kanazawa y Bruckenstein derivaron teóricamente la relación lineal y simple entre la frecuencia de resonancia de una QCM y la viscosidad y densidad del medio líquido tomando en consideración la mecánica de fluidos [4]. Esto da como resultado una ecuación que toma en consideración más aspectos de vital importancia para acercarse más a la realidad.

La ecuación de Sauerbrey ha sido usada ampliamente para determinar la sensibilidad de masa de las QCM. Sin embargo, dicha ecuación asume que la sensibilidad de masa se encuentra distribuida de manera uniforme sobre toda la QCM o que esta tiene un valor constante en toda la superficie. Pero dicha sensibilidad de masa tiene una distribución Gaussiana en la dirección radial debido al efecto de trampa de energía de un cristal de cuarzo

resonador [5]. La sensibilidad de masa  $S_f(r, \theta)$  de una QCM, con unidades de Hz/kg, es una función de  $r$  y  $\theta$  (las coordenadas polares del punto en el cual la masa es añadida en su superficie) que se obtiene a partir de la función de la amplitud de desplazamiento de las partículas en la superficie  $A(r, \theta)$  (la cual es solución de la ecuación de Bessel que gobierna el tipo de oscilación que tiene un cristal de cuarzo de corte tipo AT) y la constante de sensibilidad de Sauerbrey  $C_f$  [6].

La poca repetibilidad que se tiene al hacer mediciones con QCMs se puede atribuir en cierta medida a la distribución no uniforme de la sensibilidad de masa en la superficie por lo que este tema ha llamado mucho la atención de investigadores [7]. Además, cabe mencionar que la distribución de la sensibilidad de masa de una QCM puede variar dependiendo de la geometría, material, espesor y tamaño de los electrodos [8]. Se ha estudiado ampliamente la sensibilidad de QCMs con electrodos tipo “m-m” (donde ambos electrodos tienen los mismos diámetros, con m representando el diámetro de los electrodos, usualmente en milímetros), tipo “n-m” (donde los electrodos son de diferentes diámetros, con  $n < m$ ), tipo anillo, tipo punto-anillo o tipo doble anillo [9]. Las frecuencias de resonancia en las cuáles dichas geometrías se han estudiado son de 5 MHz [10], 10 MHz [11] y 11 MHz [6], principalmente.

Los compuestos orgánicos volátiles (o VOCs por sus siglas en inglés) son compuestos orgánicos que cumplen con tres características principales: su presión de vapor debe ser superior a los 10 Pa a 25 °C, su punto de ebullición no va más allá de los 260 °C a presión atmosférica y están compuestos por 15 o menos átomos de carbono. Estos, a pesar de encontrarse a muy bajas concentraciones en la atmósfera, han mostrado tener efectos considerables en esta, debido a sus propiedades como gases de efecto invernadero y su capacidad de formar aerosoles al oxidarse. Además, estos participan activamente en la fotoquímica de la atmósfera. Estos se producen de forma natural mediante diversos procesos biológicos en la atmósfera (emisiones biogénicas) y a la vez de manera artificial por nosotros los humanos (emisiones antropogénicas). La necesidad de monitorear su concentración de manera constante y en tiempo real ha crecido debido al calentamiento global [12].

Una de las aplicaciones que se le ha dado a las QCM es en la construcción de arreglos de sensores para la detección de compuestos orgánicos volátiles. Estos arreglos también son conocidos como narices electrónicas. Esto ha sido posible mediante el uso de películas

poliméricas delgadas depositadas sobre la superficie de las QCMs, las cuáles interaccionan sus grupos funcionales con los VOCs. Estas interacciones provocan cambios en la frecuencia de resonancia, lo que permite determinar la concentración de diversos VOCs en el ambiente. En este ámbito, se ha visto un incremento en la sensibilidad a los VOCs en estos sensores al incrementar la frecuencia de resonancia de las QCMs. Por ejemplo, al pasar de los 12 MHz a los 30 MHz en sensores QCM con una película sensible de etil celulosa (EC) para la detección de etanol, etil acetato y heptano fue de 5.73 veces [13].

Otro factor importante que incrementa la sensibilidad de estos sensores es si se utiliza una distribución de nanopartículas (NPs) poliméricas en lugar de una película polimérica [14]. Recientemente se ha demostrado un incremento de hasta dos órdenes de magnitud en la sensibilidad de un sensor de gas QCM que utilizó NPs de oro en lugar de una monocapa modificada. Esto se debe al incremento en el área sensible del sensor gracias a las NPs [15]. Por otro lado, emplear NPs poliméricas para el sensado puede permitir hacer mediciones en condiciones ambientales no adecuadas para una película polimérica. Por ejemplo, el sensado de formaldehído a una humedad relativa de 50 % no fue posible al emplear una película polimérica de estireno, ácido metacrílico y dimetilacrilato de etilenglicol impresas molecularmente sobre QCMs. Sin embargo, al agregar grupos primarios amino al polímero mediante alilalanina y al cambiar la morfología del recubrimiento de película a NPs, sí fue posible su sensado [16]. Por último, las NPs puede dar características nuevas al sensor. En un trabajo reciente se emplearon NPs de metacrilato en una QCM e incrementaron hasta en un factor de 3 la sensibilidad hacia metabolitos, como leucovorina y anhidroleucovorina. Pero no aumentó la sensibilidad del sensor cuando se emplearon NPs de polivinilpirrolidona, pero sí su selectividad hacia dichos metabolitos [17].

Con estos antecedentes, se puede apreciar que la sensibilidad de masa de una QCM puede ser mejorada al incrementar su frecuencia de resonancia y que dicha no ha sido estudiada de forma minuciosa en frecuencias altas, como la de 30 MHz. Comprender la distribución de la sensibilidad de masa de una QCM con alta frecuencia de resonancia puede ayudar a mejorar la sensibilidad de sensores basados en dichos dispositivos con dichas frecuencias, así como hacer más eficiente la construcción de estos. Pues esto ayudaría a determinar que métodos son convenientes para la deposición de estas películas poliméricas o mono o multicapas de nanopartículas poliméricas para así obtener alta sensibilidad y

selectividad. De igual forma, se pudiera determinar qué parámetros son los que mayormente influyen en su sensibilidad. El presente trabajo de investigación se enfocará en el estudio de la sensibilidad de masa de QCMs de 5, 12, 20 y 30 MHz con nanopartículas de EC a tres compuestos orgánicos volátiles: etanol, etil acetato y heptano.

# Nomenclatura y Abreviaciones

AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
FT-IR	Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier
EC	Etil celulosa
NPs	Nanopartículas
NPEC	Nanopartículas de etil celulosa
EtOH	Etanol
EA	Etil acetato
Ht	Heptano
AD	Agua desionizada
ACT	Acetona
QCM	Microbalanza de cristal de cuarzo
QCM/NPECs	Sensor QCM con NPECs
FEM	Método del elemento finito
HR	Humedad relativa
AT	Uno de los cortes del cristal de cuarzo
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles
$C_{ppm}$	Concentración en partes por millón de los VOCs
$\mathbf{f}$	Vector de las fuerzas de cuerpo
$\mathbf{t}$	Vector de tracción
$\mathbf{T}$ o $\tau_{ij}$	Tensor de las tensiones mecánicas o <i>stress</i>
$\mathbf{S}$ o $S_{ij}$	Tensor de las deformaciones mecánicas
$c_{ij}$	Matriz elástica
$e_{ij}$	Matriz de acoplamiento piezoeléctrico
$\epsilon_{ij}$	Matriz dieléctrica
$\mathbf{E}$	Vector de campo eléctrico
$\mathbf{D}$	Vector de desplazamiento eléctrico
$\phi$	Potencial eléctrico

$f_o$	Frecuencia de resonancia
$\Delta m$	Cambio de masa en la superficie de los electrodos de una QCM o masa de las NPECs depositadas.
$\Delta f$	Cambio en la frecuencia de resonancia
$ \Delta f $	Respuesta del sensor QCM/NPECs hacia los VOCs o valor absoluto del cambio en la frecuencia de resonancia
$E_o$	Espesor efectivo de la película sensible de las NPECs
$V_{out}$	Voltaje de salida de una QCM
$ Z $	Módulo de la impedancia de una QCM
$C_o$	Capacitancia de la rama estática del circuito Butterworth Van-Dyke
$C_m$	Capacitancia de la rama dinámica del circuito Butterworth Van-Dyke
$L_m$	Inductancia de la rama dinámica del circuito Butterworth Van-Dyke
$R_m$	Resistencia de la rama dinámica del circuito Butterworth Van-Dyke
$R_s$	Resistencia en serie del circuito divisor de voltaje
$Q$	Factor de calidad
$\mathbf{u}$	Vector de desplazamiento mecánico
$\text{abs}(\mathbf{u})$ o $\tilde{u}_1$	Componente $x$ de la amplitud de desplazamiento mecánico
$t_q$	Espesor del cristal de cuarzo
$t_e$	Espesor del electrodo
$d_q$	Diámetro del cristal de cuarzo
$d_e$	Diámetro del electrodo
$A_s$	Área de los electrodos o el área piezoeléctricamente activa
$k_{26}$	Constante de acoplamiento electromecánico
$R$	Factor de carga de la masa de los electrodos
$\eta_q$	Viscosidad del cristal de cuarzo
$\eta_{eq}$	Viscosidad efectiva del cristal de cuarzo
$\xi_i$	Factor de pérdida estructural isotrópico
$\xi_{eq}$	Factor de pérdida estructural efectivo del cristal de cuarzo
$S_m$	Sensibilidad másica de una QCM
$S_{i,j}$	Sensibilidad de un sensor QCM/NPECs hacia los VOCs

$N_{AT}$	Constante de frecuencia del corte AT del cristal de cuarzo
$\rho_q$	Densidad del cristal de cuarzo
$\rho_{Ag}$	Densidad de la plata
$\rho_{EC}$	Densidad de la etil celulosa
$\rho_o$	Densidad del aire
$\rho_c$	Densidad del VOC
$V_c$	Volumen del VOC
$M_c$	Masa molar del VOC

# Índice General

Agradecimientos.....	i
Dedicatoria.....	ii
Resumen.....	iii
Objetivos.....	iv
Introducción.....	iv
Nomenclatura y Abreviaciones.....	ix
Índice General.....	xii
Índice de Tablas.....	xiv
Índice de Figuras.....	xv
<b>Capítulo 1: Marco Teórico.....</b>	<b>1</b>
1.1 Efecto Piezoeléctrico.....	1
1.2 Teoría Piezoeléctrica Lineal.....	3
1.2.1 Variables de Campo y Ecuaciones de Conservación.....	3
1.2.2 Tensor de las Tensiones Mecánicas.....	4
1.2.3 Ecuaciones de Movimiento de las Tensiones Mecánicas.....	6
1.2.4 Ecuaciones Constitutivas Piezoeléctricas.....	7
1.2.4.1 Consideraciones Energéticas.....	7
1.2.4.2 Relaciones Constitutivas.....	8
1.3 El Cristal de Cuarzo.....	10
1.4 Microbalanza de Cristal de Cuarzo.....	14
1.5 Ecuación de Sauerbrey.....	15
1.6 Ecuación de Sauerbrey para un Modelo Práctico.....	15
1.6.1 Espesor de los Electrodo s Metálicos.....	19
1.7 Circuito Equivalente Butterworth Van-Dyke.....	19
1.8 Factor de Calidad.....	22
1.9 Amortiguamiento por Histéresis.....	22
1.10 Viscosidad Efectiva del Corte AT del Cristal de Cuarzo.....	23
1.11 Películas Poliméricas Sensibles.....	24
1.12 Nanopartículas.....	24
1.13 Etil Celulosa.....	26
1.14 Sensores de Gas.....	27
1.15 Nariz Electrónica.....	27
1.16 Compuestos Orgánicos Volátiles.....	29
1.16.1 Etanol.....	30
1.16.2 Etil Acetato.....	31
1.16.3 Heptano.....	31
1.17 Concentración.....	32
1.18 Método del Elemento Finito.....	32
1.19 Discretización de las Ecuación es de la Teoría Piezoeléctrica.....	35
1.19.1 En el Dominio del Tiempo.....	35
1.19.2 En el Dominio de las Frecuencias.....	36
1.20 Microscopía de Fuerza Atómica.....	37
1.21 Microscopía Electrónica de Barrido.....	39

1.22	Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier.....	41
<b>Capítulo 2: Desarrollo Experimental.....</b>		<b>43</b>
2.1	Síntesis de NPECs.....	43
2.2	Liofilización de las NPECs.....	45
2.3	Caracterización de las NPECs mediante AFM.....	45
2.4	Caracterización de las NPECs mediante SEM.....	46
2.5	Caracterización de las NPECs mediante FT-IR.....	48
2.6	Construcción de los Sensores QCM/NPECs.....	48
2.7	Sensado de VOCs con Sensores QCM/NPECs.....	51
2.8	Obtención de la Viscosidad Efectiva del Corte AT del Cristal de Cuarzo.....	53
2.9	Implementación Computacional del Cristal de Cuarzo.....	54
2.9.1	Cristal de Cuarzo Resonador.....	54
2.9.2	Implementación de las QCMs de 5, 12, 20 y 30 MHz con Electrodo Virtuales en COMSOL.....	57
<b>Capítulo 3: Resultados y Discusiones.....</b>		<b>59</b>
3.1	Caracterización de las NPECs mediante AFM.....	59
3.2	Caracterización de las NPECs mediante SEM.....	60
3.3	Caracterización de las NPECs mediante FT-IR.....	64
3.4	Sensores QCM/NPECs.....	65
3.5	Sensibilidad Másica de las QCMs en Diferentes Frecuencias.....	73
3.6	Respuesta de los Sensores QCM/NPECs a los VOCs.....	75
3.7	Espesor de los Electrodo de una QCM.....	79
3.8	Viscosidad Efectiva del Corte AT del Cristal de Cuarzo.....	80
3.9	Curvas de Voltaje de Salida Simuladas.....	80
3.10	Influencia del Amortiguamiento por Histéresis.....	83
3.11	Influencia del Mallado en las Simulaciones.....	84
3.12	Amplitud de Desplazamiento Mecánico en las Simulaciones.....	87
<b>Capítulo 4: Conclusiones.....</b>		<b>89</b>
<b>Apéndice A: Matriz Elástica, Matriz de Acoplamiento Piezoeléctrico y Matriz Dieléctrica.....</b>		<b>92</b>
<b>Apéndice B: Ecuación de Sauerbrey.....</b>		<b>95</b>
<b>Apéndice C: Concentración de VOCs.....</b>		<b>97</b>
<b>Referencias.....</b>		<b>99</b>

# Índice de Tablas

<b>Tabla 1.1.</b> Algunas propiedades físico-químicas del cristal de cuarzo [22,23,24].....	11
<b>Tabla 1.2.</b> Algunas propiedades físico químicas de la etil celulosa [41].....	27
<b>Tabla 1.3.</b> Propiedades físico-químicas del etanol [48].....	30
<b>Tabla 1.4.</b> Propiedades físico químicas del etil acetato [49, 50].....	31
<b>Tabla 1.5.</b> Propiedades físico-químicas del heptano [51, 52].....	31
<b>Tabla 2.1.</b> Parámetros para la síntesis de NPECs.....	43
<b>Tabla 2.2.</b> Frecuencia de resonancia según el fabricante $f_{o,f}$ , resistencia en serie equivalente $R_{s,eq}$ , capacitancia de carga $C_c$ ( $C_o$ ), rango de temperaturas de trabajo RTT, tolerancia de frecuencia $\Delta f_c/f_f$ y cantidad de QCMs empleadas.....	49
<b>Tabla 3.1.</b> Nombres de los Sensores QCM/NPECs.....	66
<b>Tabla 3.2.</b> Parámetros eléctricos del sensor QCM/NPECs 5M2 de 5 MHz.....	71
<b>Tabla 3.3.</b> Parámetros eléctricos del sensor QCM/NPECs 12M3 de 12 MHz.....	71
<b>Tabla 3.4.</b> Parámetros eléctricos del sensor QCM/NPECs 20M2 de 20 MHz.....	71
<b>Tabla 3.5.</b> Parámetros eléctricos del sensor QCM/NPECs QCM_41 de 30 MHz.....	71
<b>Tabla 3.6.</b> Sensibilidad másica de las QCMs en diferentes frecuencias.....	75
<b>Tabla 3.7.</b> $A_s$ para las QCMs de diferentes frecuencias.....	75
<b>Tabla 3.8.</b> Sensibilidades $S_{i,j}$ hacia los VOCs en diferentes frecuencias de resonancia.....	79
<b>Tabla 3.9.</b> Espesores de los electrodos de plata $t_q$ de las QCMs en diferentes frecuencias de resonancia $f_o$ .....	79
<b>Tabla 3.10.</b> Viscosidad efectiva del corte AT del cristal de cuarzo $\eta_{eq}$ en diferentes frecuencias de resonancia $f_o$ .....	80
<b>Tabla 3.11.</b> Comparación de los valores simulados (S) con los experimentales (E) de los parámetros eléctricos del circuito equivalente Butterworth Van-Dyke.....	83

# Índice de Figuras

<b>Fig. 1.1.</b> Modelo molecular simple para ilustrar el efecto piezoeléctrico [1].....	1
<b>Fig. 1.2.</b> Un elemento de volumen de material arbitrario en movimiento [19].....	4
<b>Fig. 1.3</b> Tetraedro elemental [19].....	4
<b>Fig. 1.4.</b> Red atómica del SiO <sub>2</sub> , cuarzo. La estructura no tiene un centro de simetría [23].....	10
<b>Fig. 1.5. a)</b> cuarzo- $\alpha$ y <b>b)</b> cuarzo- $\beta$ [25].....	11
<b>Fig. 1.6.</b> Curvas típicas de frecuencia-temperatura del corte AT y corte BT [26].....	12
<b>Fig. 1.7.</b> Una barra de cristal de cuarzo mostrando los ángulos de cortes AT y BT [26].....	12
<b>Fig. 1.8.</b> Cristales de cuarzo resonador típicamente empleados para QCMs, metalizados con electrodos en ambos lados de oro, plata entre otras aleaciones [27].....	14
<b>Fig. 1.9.</b> Distribución de sensibilidad de masa $S_f(r)$ de una QCM de 5 MHz con electrodos de 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 y 5.7 mm de diámetro [5].....	16
<b>Fig. 1.10.</b> Vista lateral de una QCM con electrodos n-m y las diferentes regiones.....	17
<b>Fig. 1.11.</b> Vista lateral de una QCM con electrodos n-n.....	19
<b>Fig.1.12.</b> Circuito equivalente Butterworth Van-Dyke para modelar un material piezoeléctrico vibrando cerca de su frecuencia de resonancia [1].....	20
<b>Fig. 1.13.</b> Circuito divisor de voltaje para realizar el barrido de frecuencias.....	21
<b>Fig. 1.14. a)</b> Barrido de frecuencias hecho con el circuito divisor de voltaje y <b>b)</b> el análisis de impedancia y parámetros eléctricos obtenidos a partir de la función de impedancia Z y de una QCM de 20 MHz.....	22
<b>Fig. 1.15.</b> NPs liofilizadas de etil celulosa en un tubo cónico [14].....	26
<b>Fig. 1.16.</b> Estructura química de la etil celulosa [41].....	26
<b>Fig. 1.17.</b> Diagrama de bloque de una nariz electrónica [44].....	28
<b>Fig. 1.18.</b> Los diferentes procesos que determinan el destino de los VOCs [15].....	30
<b>Fig. 1.19.</b> Ejemplo de un mallado en dos dimensiones [54].....	33
<b>Fig. 1.20.</b> Las funciones de peso definidas en la ecuación (1.91), donde podemos ver que son ortonormales entre sí [54].....	34
<b>Fig.1.21.</b> Modelo de un resonador piezoeléctrico y su mallado [55].....	36
<b>Fig. 1.22.</b> Punta de un microscopio de fuerza atómica [56].....	37
<b>Fig. 1.23.</b> Diagrama esquemático de una muestra escaneada mediante AFM. <b>1)</b> láser, <b>2)</b> cantiléver, <b>3)</b> espejo, <b>4)</b> fotodetector, <b>5)</b> circuitos electrónicos y <b>6)</b> scanner con la muestra [56].....	38
<b>Fig. 1.24.</b> Imagen mostrando las tres secciones principales de un microscopio SEM: la columna de electrones, la cámara de la muestra y el sistema de control [57].....	40
<b>Fig. 1.25.</b> Ejemplo de un microespectrómetro infrarrojo por Transformada de Fourier [59]..	42
<b>Fig. 2.1.</b> Arreglo experimental para la síntesis de NPECs.....	44
<b>Fig. 2.2.</b> Inyección de AD mediante goteo controlado.....	44
<b>Fig. 2.3.</b> Liofilizadora con los tubos cónicos con las NPECs.....	45
<b>Fig.2.4.</b> Microscopio de fuerza atómica Park XE7 (Park Systems) del Laboratorio de Caracterización de Materiales de la FCFM-BUAP.....	46
<b>Fig. 2.5.</b> Microscopio electrónico de barrido JSM – 6610 (JEOL) del CUCEI de la Universidad de Guadalajara [60].....	47

<b>Fig. 2.6.</b> QCM con las NPECs depositadas vista bajo el microscopio óptico con un aumento de 5x y las diferentes zonas de análisis.....	48
<b>Fig. 2.7.</b> QCMs de <b>a)</b> 5 <b>b)</b> 12, <b>c)</b> 20 y <b>d)</b> 30 MHz empleados, en flechas blancas se muestra el diámetro del cristal y en flechas amarillas el diámetro del electrodo.....	49
<b>Fig. 2.8.</b> Sistema para realizar el barrido de frecuencias: <b>a)</b> generador de funciones, <b>b)</b> osciloscopio y <b>c)</b> divisor de voltaje sobre un protoboard.....	50
<b>Fig. 2.9.</b> Interfaz del <i>script</i> de <i>MatLab</i> para realiza los barridos de frecuencia. Se muestra un barrido hecho a una QCM de 20 MHz.....	50
<b>Fig. 2.10.</b> Esquema del arreglo experimental para el sensado de VOCs con los sensores QCM/NPECs.....	52
<b>Fig. 2.11.</b> Arreglo experimental para el sensado de VOCs con los sensores QCM/NPECs.....	52
<b>Fig. 2.12.</b> Circuitos osciladores de <b>a)</b> de bajas frecuencias y <b>b)</b> de altas frecuencias.....	53
<b>Fig. 2.13.</b> VOCs sensados en viales <b>a)</b> etanol, <b>b)</b> etil acetato y <b>c)</b> heptano.....	53
<b>Fig. 2.14.</b> Mallado del modelo del cristal de cuarzo resonador de COMSOL con una $f_0 = 5.1116$ MHz [61].....	54
<b>Fig. 2.15.</b> <b>a)</b> circuito eléctrico para el primer estudio, <b>b)</b> circuito eléctrico para el segundo estudio y <b>c)</b> como luce este último implementado en COMSOL [61].....	55
<b>Fig. 2.16.</b> Dos gráficas 3D del cristal de cuarzo resonador: <b>a)</b> desplazamiento total $ u $ del cristal en la frecuencia de resonancia, <b>b)</b> potencial eléctrico $\phi$ o voltaje de salida $V_{out}$ , en la frecuencia de resonancia [61].....	56
<b>Fig. 2.17.</b> Dos gráficas 1D del cristal de cuarzo resonador: <b>a)</b> respuesta mecánica de la estructura cuando no hay una capacitancia $C_s$ conectada en serie y <b>b)</b> la respuesta mecánica de la estructura cuando está conectada en serie con capacitancias $C_s = 0.1$ pF (azul), $0.4$ pF (verde) y $1$ pF (rojo) [61].....	56
<b>Fig. 2.19.</b> Modelos de las QCMs para su simulación mediante el método del elemento finito en COMSOL: <b>a)</b> 5, <b>b)</b> 12, <b>c)</b> 20 y <b>d)</b> 30 MHz.....	58

<b>Fig. 3.1.</b> Micrografía de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ de las micropartículas de EC liofilizadas sobre un sustrato ultraplano para SPR [14].....	59
<b>Fig. 3.2.</b> Distribución Gaussiana de los diámetros hidrodinámicos $d_h$ medidos mediante AFM de las micropartículas M19L.....	60
<b>Fig. 3.3.</b> Micrografía de $2.85 \text{ mm} \times 2.85 \text{ mm}$ de la vista abierta de la QCM de 30 MHz con las NPECs con un aumento de 67000x.....	61
<b>Fig. 3.4.</b> Micrografías de SEM de la zona 1 de <b>a)</b> $148 \mu\text{m} \times 148 \mu\text{m}$ con aumento de 2900x, <b>b)</b> $12.75 \mu\text{m} \times 12.5 \mu\text{m}$ con un aumento de 15000x y <b>c)</b> $3.92 \mu\text{m} \times 3.92 \mu\text{m}$ con un aumento de 48700x.....	61
<b>Fig. 3.5.</b> Distribución Gaussiana de los diámetros hidrodinámicos $d_h$ medidos mediante SEM de las NPECs.....	62
<b>Fig. 3.6.</b> Micrografías de SEM de la zona 2 de <b>a)</b> $12.7 \mu\text{m} \times 12.7 \mu\text{m}$ con aumento de 15000x y <b>b)</b> $7.63 \mu\text{m} \times 7.63 \mu\text{m}$ con un aumento de 25000x.....	62
<b>Fig. 3.7.</b> Micrografías de SEM de la zona 3 de <b>a)</b> $130 \mu\text{m} \times 130 \mu\text{m}$ con aumento de 1470x, <b>b)</b> $12.7 \mu\text{m} \times 12.7 \mu\text{m}$ con un aumento de 15000x fuera de la gota y <b>c)</b> $12.7 \mu\text{m} \times 12.7 \mu\text{m}$ con un aumento de 15000x dentro de la gota.....	63
<b>Fig. 3.8.</b> Micrografías de SEM de la zona 3 de <b>a)</b> $4.68 \mu\text{m} \times 4.68 \mu\text{m}$ con aumento de 40700x y <b>b)</b> $2.21 \mu\text{m} \times 2.21 \mu\text{m}$ con un aumento de 86400x, ambas dentro de la gota.....	64
<b>Fig. 3.9.</b> Espectros FT-IR de la EC en <b>negro</b> y NPECs en <b>rojo</b> , donde se muestran las bandas	

características de la EC en ambos casos, a excepción de la del enlace  $C = C$  que se debe a la presencia de tolueno.....65

**Fig. 3.10.** Imágenes del sensor QCM/NPECs 5M2 de 5 MHz: **a)** frontal, **b)** trasera y **c)** frontal y **d)** trasera al microscopio óptico con aumento de 5x.....67

**Fig. 3.11.** Imágenes del sensor QCM/NPECs 12M3 de 12 MHz: **a)** frontal, **b)** trasera y **c)** frontal y **d)** trasera al microscopio óptico con aumento de 5x.....67

**Fig. 3.12.** Imágenes del sensor QCM/NPECs 20M2 de 20 MHz: **a)** frontal, **b)** trasera y **c)** frontal y **d)** trasera al microscopio óptico con aumento de 5x.....68

**Fig. 3.13.** Imágenes del sensor QCM/NPECs QCM\_41 de 30 MHz: **a)** frontal, **b)** trasera y **c)** frontal y **d)** trasera al microscopio óptico con aumento de 5x.....68

**Fig. 3.14.** Ejemplo de variación entre curvas de  $V_{out}$  contra frecuencia  $f$  de la misma QCM de 20 MHz.....69

**Fig. 3.15.** Curvas de voltaje de salida  $V_{out}$  de los sensores QCM/NPECs empleados en el sensado de los VOCs en cada una de sus etapas de construcción: **a)** 5M2 de 5 MHz, **b)** 12M3 de 12 MHz, **c)** 20M2 de 20 MHz y **d)** QCM\_41 de 30 MHz.....70

**Fig. 3.16.** Curvas de impedancia  $|Z|$  de los sensores QCM/NPECs para el sensado de los VOCs: **a)** 5M2 de 5 MHz, **b)** 12M3 de 12 MHz, **c)** 20M2 de 20 MHz y **d)** QCM\_41 de 30 MHz.....73

**Fig. 3.17.** Cambio en la frecuencia de resonancia  $|\Delta f|$  contra la masa depositada de NPECs  $\Delta m$ , donde la pendiente del ajuste lineal es la sensibilidad másica experimental  $S_m$  de las QCMs.....74

**Fig. 3.18.** Respuesta de los sensores QCM/NPECs  $|\Delta f|$  hacia los 3 VOCs donde la pendiente del ajuste lineal es la sensibilidad hacia los VOCs  $S_{i,j}$ . **a)** sensor 5M2 de 5 MHz, **b)** sensor 12M3 de 12 MHz, **c)** sensor 20M2 de 20 MHz y **d)** sensor QCM\_41 de 30 MHz.....77

**Fig. 3.19.** Comparación de la respuesta de los sensores QCM/NPECs hacia los VOCs en función de las frecuencias de resonancia  $f_0$ . **a)** etanol, **b)** etil acetato y **c)** heptano.....78

**Fig. 3.20.** Curvas de voltaje  $V_{out}$  simuladas de las QCMs alrededor de sus frecuencias de resonancia  $f_0$  con una  $R_s = 10 \text{ k}\Omega$  **a)** 5 MHz **b)** 12 MHz, **b)** 20 MHz y **c)** 30 MHz.....81

**Fig. 3.21.** Curvas de impedancia de las QCMs simuladas alrededor de sus frecuencias de resonancia  $f_0$ : **a)** 5 MHz **b)** 12 MHz, **c)** 20 MHz y **d)** 30 MHz.....82

**Fig. 3.22.** Curvas de voltaje de salida  $V_{out}$  simuladas con un factor de pérdida estructural efectivo  $\xi_{eq,5\text{MHz}}$  y con dos valores de resistencia para  $R_s$ : en **rojo** para  $R_s = 10 \text{ k}\Omega$  y en **azul** para  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$ .....83

**Fig. 3.23.** Lado izquierdo: comparación de las curvas de  $V_{out}$  simuladas con diferentes mallados de una QCM de 5 MHz con una  $R_s = 10 \text{ k}\Omega$  y  $\xi_i = 1 \times 10^{-3}$ . Lado derecho: vista lateral del modelo en COMSOL de una QCM de 5 MHz con diferentes mallados: **a)** *Normal* (1 capa/162 – 900  $\mu\text{m}$ ), **b)** *Finer* (1 capa/36 – 492  $\mu\text{m}$ ), **c)** *Extremely Fine* (2 capas/1.8 – 180  $\mu\text{m}$  y **d)** *Extremely Fine +* (3 capas/1.6 – 160  $\mu\text{m}$ ).....84

**Fig. 3.24.** Lado izquierdo: comparación de las curvas de  $V_{out}$  simuladas con diferentes mallados de una QCM de 5 MHz con una  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$  y  $\xi_{eq,5\text{MHz}}$ . Lado derecho: vista lateral del modelo en COMSOL de una QCM de 5 MHz con diferentes mallados: **a)** *Extra Fine* (1 capa/13.5 – 314  $\mu\text{m}$ ), **b)** *Extremely Fine* (1 capa/1.8 – 180  $\mu\text{m}$ ), **c)** *Extremely Fine +* (2 capas/1.6 – 160  $\mu\text{m}$  y **d)** *Extremely Fine ++* (3 capas/1.15 – 115  $\mu\text{m}$ ).....85

**Fig. 3.25.** Curvas de voltaje de salida  $V_{out}$ : en **rojo** la experimental que corresponde al sensor 5 MHz y en **azul** la simulada con el mallado *Extremely Fine ++* con  $\xi_{eq,5\text{MHz}}$  y  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$ .....86

**Fig. 3.26.** Curvas de voltaje de salida  $V_{out}$  simuladas con una  $R_s = 1\text{ k}\Omega$  de **a)** la QCM de 20 MHz empleando un  $\xi_{eq,20\text{MHz}}$  con mallados *Coarser* (1 capa/240  $\mu\text{m}$  – 1.14 mm), *Normal* (1 capa/108  $\mu\text{m}$  – 600  $\mu\text{m}$ ) y *Finer* (1 capa/24  $\mu\text{m}$  – 330  $\mu\text{m}$ ); y **b)** la QCM de 30 MHz empleando un  $\xi_{eq,30\text{MHz}}$  con mallados *Normal* (1 capa/108  $\mu\text{m}$  – 600  $\mu\text{m}$ ), *Finer* (1 capa/24  $\mu\text{m}$  – 330  $\mu\text{m}$ ) y *Extra Fine* (1 capa/9  $\mu\text{m}$  – 210  $\mu\text{m}$ ).....87

**Fig. 3.27.**  $abs(u)$  máxima graficada en función del radio del cristal y sobre el modelo del cristal: **a)** para el modelo de 5 MHz con  $f_o = 5.020\text{ MHz}$  **b)** para el modelo de 12 MHz con  $f_o = 12.239\text{ MHz}$ , **c)** para el modelo de 20 MHz con  $f_o = 20.060\text{ MHz}$  y **d)** para el modelo de 30 MHz con  $f_o = 31.534\text{ MHz}$ .....88

# Capítulo 1

## Marco Teórico

En este capítulo se presentan los antecedentes, estado del arte y consideraciones teóricas necesarias para sustentar el presente trabajo. Desde la definición del efecto piezoeléctrico y uno de los materiales que posee dichas características, el cristal de cuarzo, hasta las relaciones constitutivas y ecuaciones diferenciales que gobiernan el efecto. También se aborda una de sus aplicaciones, la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), su modelo como circuito eléctrico, las ecuaciones necesarias y elementos sensibles poliméricos, en este caso etil celulosa (EC) en forma de nanopartículas (NPs), para poder llevar a cabo el sensado de gases. De igual forma, se aborda la definición de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), así como las propiedades físico químicas que presentan los tres VOCs que se sensaron en este trabajo: etanol, etil acetato y heptano. También se aborda el método del elemento finito (FEM) para la simulación de las QCMs, así como la discretización de las ecuaciones que gobiernan el fenómeno piezoeléctrico bajo el cual funciona. Finalmente, se abordan las técnicas de caracterización AFM, SEM y FT-IR que se emplearon para el estudio de las NPs de EC.

### 1.1. Efecto Piezoeléctrico

La piezoelectricidad, electricidad por presión, nombre propuesto por Hankel en 1881 al fenómeno descubierto por los hermanos Pierre y Jacques Curie en 1880 [1]. Ellos se percataron que, al aplicar fuerzas mecánicas sobre materiales como turmalina, cuarzo, topacio y la sal de Rochelle, aparecen cargas eléctricas en sus superficies tanto positivas como negativas [18]. Estas cargas aparecen en diferentes partes de las superficies de estos cristales cuando estos son presionados en diferentes direcciones de acuerdo con la simetría que poseen sus estructuras [1].

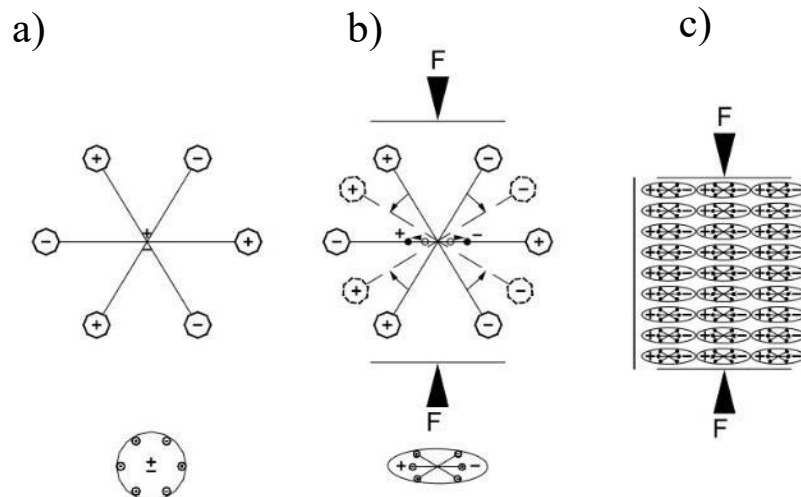


Fig. 1.1: Modelo molecular simple para ilustrar el efecto piezoeléctrico [1].

En la **Fig. 1.1a** se muestra un modelo molecular simple para ilustrar este fenómeno. Antes de aplicar cualquier presión sobre el material, los centros de gravedad de las cargas negativas y positivas coinciden, por lo que existe una carga neutra en todo en el material. Pero, al aplicar presión en el material, su estructura reticular interna puede deformarse, provocando que los centros de gravedad de las cargas positivas y negativas se separen formando pequeños dipolos (**Fig. 1.1b**). Mientras que los polos opuestos internos del material se cancelan mutuamente, una distribución de carga asociada aparece en su superficie (**Fig. 1.1c**), es decir el material dieléctrico se ha polarizado. Esta polarización induce un campo eléctrico, lo que permite transformar la energía mecánica empleada para deformar el material en energía eléctrica. Este es el fenómeno piezoeléctrico directo [1]. En 1881, Lippman dedujo matemáticamente el efecto piezoeléctrico inverso, que fue verificado por los hermanos Curie en ese mismo año [18]. El efecto inverso dice que, si existe un campo eléctrico, en ciertos materiales y bajo ciertas leyes debidas a la presión, éste puede causar una deformación en los materiales [1].

Si tomamos un material dieléctrico con esta propiedad y se le deposita dos placas metálicas como electrodos y estas placas están en corto circuito con un cable conectado a un galvanómetro, al aplicarle presión al material piezoeléctrico, estas cargas aparecerán donde se encuentran los electrodos y crearán un campo eléctrico que provocará un flujo de cargas a través del cable conductor. Este flujo se mantendrá hasta que las cargas libres neutralicen el efecto polarizador. Una vez que se deje de aplicar esa presión en el material, ese flujo de cargas será revertido, volviendo a su estado inicial. En el galvanómetro este efecto será visto como dos picos de corriente de signos opuestos. Pero si los electrodos no se encuentran en corto circuito y se coloca una resistencia eléctrica en su lugar, además de aplicar una presión variable en el material, se estará convirtiendo a la energía mecánica en energía eléctrica. Si se aplica un voltaje a través de los electrodos se producirá una deformación mecánica en el material [1].

## 1.2. Teoría Piezoeléctrica Lineal

### 1.2.1. Definición de las Variables de Campo y Ecuaciones de Conservación

En un medio continuo actúan dos tipos de fuerzas: *las fuerzas de cuerpo*  $\mathbf{f}$  y *las fuerzas de contacto*  $\mathbf{t}$ . Las fuerzas de cuerpo surgen de alguna acción a distancia, es decir, son fuerzas de largo alcance; mientras que las segundas surgen del contacto de elementos adyacentes a un cuerpo, es decir, son las fuerzas de superficie y son ocasionadas por interacciones de corto alcance entre elementos microscópicos adyacentes.

El vector de tracción  $\mathbf{t}(\mathbf{n})$  está definido como la fuerza por unidad de área que actúa en una superficie. Las fuerzas de cuerpo  $\mathbf{f}$  tienen unidades de fuerza por unidad de volumen. El momento lineal mecánico de un continuo es  $\rho\mathbf{v}$ , donde  $\rho$  es la densidad de masa del objeto y  $\mathbf{v}$  es la velocidad de un punto del mismo objeto. Por lo que tanto  $\mathbf{f}$  como  $\rho\mathbf{v}$  son cantidades volumétricas que son aplicadas en un punto arbitrario.

Entonces, el movimiento de una porción arbitraria del continuo es gobernada por las siguientes ecuaciones de conservación:

*Masa*

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = 0, \quad (1.1)$$

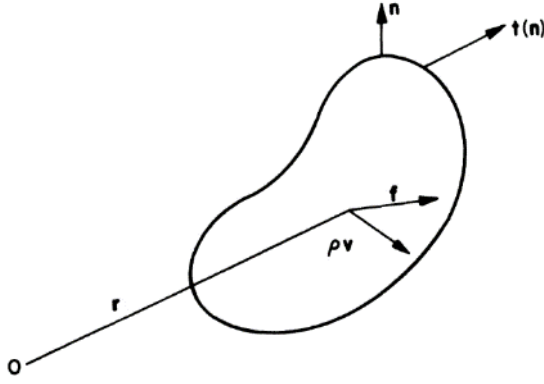
*Momento Lineal*

$$\int_S \mathbf{t}(\mathbf{n}) dS + \int_V \mathbf{f} dV = \frac{d}{dt} \int_V \rho\mathbf{v} dV, \quad (1.2)$$

*Momento Angular*

$$\int_S \mathbf{r} \times \mathbf{t}(\mathbf{n}) dS + \int_V \mathbf{r} \times \mathbf{f} dV = \frac{d}{dt} \int_V \mathbf{r} \times \rho\mathbf{v} dV, \quad (1.3)$$

donde  $\mathbf{n}$  es un vector normal a la superficie del continuo,  $\mathbf{r}$  es el vector de posición de un punto arbitrario del continuo con respecto a un origen de coordenadas (**Fig. 1.2**) y  $d/dt$  representa la derivada material [19].

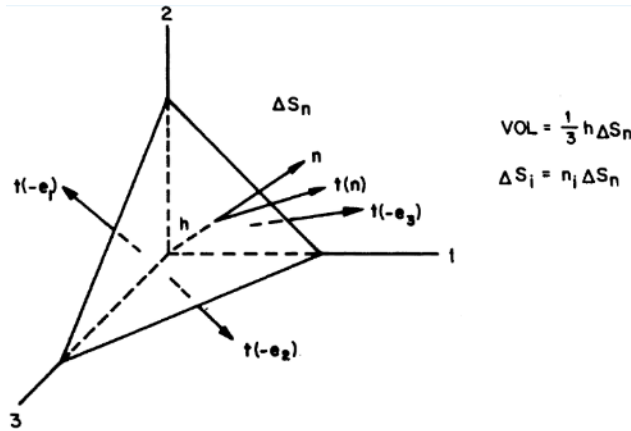


**Fig. 1.2.** Un elemento de volumen de material arbitrario en movimiento [19].

### 1.2.2. Tensor de las Tensiones Mecánicas (Stress)

Partimos del tetraedro elemental que se muestra en la **Fig. 1.3**, donde su volumen es  $V_t = (1/3)h\Delta S_n$  y el área de sus lados perpendiculares en función del área de la base es  $\Delta S_i = n_i\Delta S_n$ , donde  $n_i$  representa las coordenadas del vector  $\mathbf{n}$ . Por lo que la ecuación (1.2) del momento lineal queda de la siguiente manera:

$$\mathbf{t}(\mathbf{n})\Delta S_n + \sum_{i=1}^3 \mathbf{t}(-\mathbf{e}_i)\Delta S_i + \left(\mathbf{f} - \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt}\right) h\Delta S_n = 0. \quad (1.4)$$



**Fig. 1.3.** Tetraedro elemental [19].

Ahora, si sustituimos a  $\Delta S_i = n_i\Delta S_n$  en el tercer término de la ecuación y tomamos el límite cuando  $h \rightarrow 0$ , es decir, para un tetraedro infinitesimal, obtenemos:

$$\lim_{h \rightarrow 0} \left[ \mathbf{t}(\mathbf{n})\Delta S_n + \sum_{i=1}^3 \mathbf{t}(-\mathbf{e}_i)n_i\Delta S_n + \left(\mathbf{f} - \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt}\right) h\Delta S_n \right] = \mathbf{t}(\mathbf{n})\Delta S_n + \sum_{i=1}^3 \mathbf{t}(-\mathbf{e}_i)n_i\Delta S_n, \quad (1.5)$$

$$\rightarrow \mathbf{t}(\mathbf{n}) + \sum_{i=1}^3 \mathbf{t}(-\mathbf{e}_i)n_i = 0, \quad (1.6)$$

donde se puede ver que  $\mathbf{f}$  no tienen una contribución. Si consideramos a  $\mathbf{n} = (1,0,0) = \mathbf{e}_1$ , entonces la ecuación (1.6) toma la siguiente forma:

$$\mathbf{t}(\mathbf{e}_1) + \mathbf{t}(-\mathbf{e}_1) = 0 \rightarrow \mathbf{t}(\mathbf{e}_1) = -\mathbf{t}(-\mathbf{e}_1). \quad (1.7)$$

Entonces, si consideramos las otras superficies perpendiculares,  $\mathbf{n} = (0,1,0) = \mathbf{e}_2$  y  $\mathbf{n} = (0,0,1) = \mathbf{e}_3$ , tenemos que

$$\mathbf{t}(\mathbf{e}_j) = -\mathbf{t}(-\mathbf{e}_j). \quad (1.9)$$

Por lo tanto, la ecuación de momento lineal del tetraedro (1.4) queda de la siguiente manera:

$$\mathbf{t}(\mathbf{n}) = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{t}(\mathbf{e}_i) = n_i \mathbf{t}(\mathbf{e}_i) = n_j \delta_{ji} \mathbf{t}(\mathbf{e}_i) = n_j \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_i \mathbf{t}(\mathbf{e}_i) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_i \mathbf{t}(\mathbf{e}_i). \quad (1.10)$$

La cantidad  $\mathbf{e}_i \mathbf{t}(\mathbf{e}_i)$  es una diada o tensor de rango dos y para simplificar la notación, este será denotado como  $\boldsymbol{\tau}$  o  $\mathbf{T}$ :

$$\boldsymbol{\tau} \equiv \mathbf{e}_i \mathbf{t}(\mathbf{e}_i). \quad (1.11)$$

Por lo que el vector de tracción  $\mathbf{t}(\mathbf{n})$  queda representado como

$$\mathbf{t}(\mathbf{n}) = \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\tau}, \quad (1.12)$$

y sus componentes como

$$\mathbf{t}(\mathbf{n}) = \tau_{nj} \mathbf{e}_j \rightarrow \mathbf{t}(\mathbf{e}_i) = \tau_{ij} \mathbf{e}_j, \quad (1.13)$$

donde el subíndice  $i$  indica la superficie donde  $\mathbf{t}$  actúa y  $j$  indica la dirección en la que  $\mathbf{t}$  actúa, por lo que,

$$\boldsymbol{\tau} \equiv \mathbf{e}_i \mathbf{t}(\mathbf{e}_i) = \mathbf{e}_i \tau_{ij} \mathbf{e}_j. \quad (1.14)$$

También, podemos escribir a  $\mathbf{t}(\mathbf{n})$  como:

$$\mathbf{t}(\mathbf{n}) = t_j(\mathbf{n}) \mathbf{e}_j \equiv t_j \mathbf{e}_j, \rightarrow t_j = t_j(\mathbf{n}) \equiv \tau_{nj}, \quad (1.15)$$

$$\therefore t_j \mathbf{e}_j = n_i \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_i \tau_{ij} \mathbf{e}_j = n_i \delta_{ii} \tau_{ij} \mathbf{e}_j = n_i \tau_{ij} \mathbf{e}_j, \rightarrow t_j = n_i \tau_{ij}, \quad (1.16)$$

esta última ecuación siendo la representación en componentes cartesianas del vector de tracción [19].

### 1.2.3. Ecuaciones de Movimiento de las Tensiones Mecánicas

Si sustituimos la ecuación (1.12) en la ecuación de conservación del momento lineal (1.2) y aplicamos el teorema de la divergencia obtenemos la siguiente expresión:

$$\int_S \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\tau} dS + \int_V \mathbf{f} dV = \frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{v} dV, \quad (1.17)$$

$$\rightarrow \int_V \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} dV + \int_V \mathbf{f} dV = \int_V \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} dV, \quad (1.18)$$

y  $V$  es arbitrario, entonces obtenemos:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{f} = \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt}, \quad (1.19)$$

que son las ecuaciones de movimiento de las tensiones mecánicas, cuya representación en componentes cartesianas es,

$$\tau_{ij,i} + f_j = \rho \frac{dv_j}{dt} \quad (1.20)$$

donde la coma seguida de un subíndice indica la derivada parcial con respecto a esa componente. Si tomamos a la ecuación del momento angular (1.3) y la reescribimos en forma de componentes cartesianas y sustituimos (1.19) en ella obtenemos

$$\int_S e_{klj} x_l n_i \tau_{ij} dS + \int_V e_{klj} [x_l f_j - x_l \rho (dv_j/dt) - \rho v_l v_j] dV = 0. \quad (1.21)$$

Si utilizamos el teorema de la divergencia en la ecuación anterior (1.21), encontramos

$$\int_V e_{klj} x_l \left( \tau_{ij,i} + f_j - \rho \frac{dv_j}{dt} \right) dV + \int_V e_{klj} x_{l,i} \tau_{ij} dV = 0. \quad (1.22)$$

Entonces, debido a que  $x_{l,i} = \delta_{li}$ ,  $V$  un volumen arbitrario y (1.20), podemos escribir

$$e_{kji} \tau_{ij} = 0, \quad (1.23)$$

de lo cual se puede concluir que el tensor de las tensiones mecánicas  $\boldsymbol{\tau}$  es simétrico:  $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ .

Ahora introducimos la aproximación lineal en la cual asumiremos que la derivada total con respecto al tiempo  $t$  es igual a la derivada parcial con respecto al tiempo, donde también en lugar de emplear a  $\mathbf{v}$ , emplearemos al vector de desplazamiento mecánico de un punto material  $\mathbf{u}$ ,

$$\frac{dv_j}{dt} = \frac{\partial v_j}{\partial t} = \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = \ddot{u}_j, \quad (1.24)$$

por lo que las ecuaciones de movimiento de las tensiones mecánicas (1.19) y (1.20) toman la forma (1.25) y (1.26):

$$\tau_{ij,i} + f_j = \rho \ddot{u}_j, \quad (1.25)$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{f} = \rho \frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2}, \quad (1.26)$$

donde hay un total de tres ecuaciones y nueve variables [19].

### 1.2.4. Ecuaciones Constitutivas Piezoeléctricas

#### 1.2.4.1. Consideraciones Energéticas

El principio de conservación de energía de un medio piezoeléctrico se encuentra expresado en la ecuación (1.27), que nos dice que en cualquier volumen  $V$  delimitado por una superficie  $S$  con vector unitario a dicha superficie  $\mathbf{n}$  apuntando hacia afuera que la tasa de incremento de la energía, tanto cinética como interna, es igual a la tasa a la cual el trabajo es hecho por las fuerzas de tracción  $\mathbf{t}$  actuando en la superficie a lo largo de  $S$  menos el flujo de energía eléctrica hacia afuera a través de  $S$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \left( \frac{1}{2} \rho \dot{u}_j \dot{u}_j + U \right) dV = \int_S (t_j \dot{u}_j - n_j \varphi \dot{D}_j) dS, \quad (1.27)$$

donde  $\varphi$  es el potencial eléctrico y  $U$  es la energía interna.

Del trabajo anterior, tomaremos la ecuación (1.25) y haremos cero a las fuerzas de cuerpo  $f_j = 0$ ,

$$\tau_{ij,i} = \rho \ddot{u}_j. \quad (1.28)$$

Agregamos la ecuación de carga de electrostática,

$$D_{i,i} = 0, \quad (1.29)$$

la relación entre el potencial eléctrico  $\varphi$  y el campo eléctrico  $\mathbf{E}$ ,

$$E_k = -\varphi_{,k}, \quad (1.30)$$

y la relación entre la deformación  $S_{ij}$  y el desplazamiento mecánico,

$$S_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}). \quad (1.31)$$

En estas ecuaciones hemos tomado en consideración las aproximaciones para linealizar,  $d/dt \approx \partial/\partial t$ ,  $\mathbf{v} \approx \dot{\mathbf{u}}$ , para la deformación infinitesimal, la ausencia de una fuerza de cuerpo eléctrica y de acoplamiento, ya que no se podría distinguir entre la posición inicial

y la final. También tomamos en cuenta la siguiente relación:

$$dV = dV_o(1 + \Delta) \approx dV_o, \quad (1.32)$$

donde  $\Delta$  representa la dilatación del cuerpo tras una deformación infinitesimal, que representa la suma de los eigenvalores del tensor de las tensiones mecánicas,  $\Delta = S_{(1)} + S_{(2)} + S_{(3)} = S_{ii}$ , para cualquier sistema de coordenadas. Se define de esta forma ya que hay elementos que localmente tienen un volumen final máximo, es decir, hay tres direcciones mutuamente ortogonales a lo largo de las cuáles el cambio de volumen  $dV$  es localmente un máximo y como consecuencia, la deformación volumétrica es también un máximo a lo largo de esas mismas direcciones mutuamente ortogonales. Por lo que el tensor de deformación mecánica  $\mathbf{S}$  es conocido como la triada de eigenvectores, donde los elementos fuera de la diagonal son cero,  $S_{ij} = S_{(i)}\delta_{ij}$ . Entonces, tenemos que,

$$\Delta = u_{k,k} \ll 1, \quad (1.33)$$

por consiguiente,

$$\rho = \rho_o(1 - \Delta) \approx \rho_o, \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} dV \approx \dot{\Delta} dV_o \approx \dot{\Delta} dV. \quad (1.35)$$

Si sustituimos a (1.19) en (1.31), aplicamos el teorema de la divergencia y usamos el hecho de que la ecuación resultante es válida para un volumen arbitrario  $V$ , obtenemos:

$$\begin{aligned} \rho \ddot{u}_j \dot{u}_j + \dot{U} &= (\tau_{ij} \dot{u}_j)_{,i} - (\varphi \dot{D}_i)_{,i} \\ \dot{U} &= (\tau_{ij} \dot{u}_j - \rho \ddot{u}_j) \dot{u}_j + \tau_{ij} \dot{u}_{j,i} - \varphi \dot{D}_{i,i} - \varphi_{,i} \dot{D}_i, \end{aligned} \quad (1.36)$$

con lo que las ecuaciones (1.28)-(1.31) dan paso a:

$$\dot{U} = \tau_{ij} \dot{S}_{ij} + E_i \dot{D}_i, \quad (1.37)$$

que es llamada la primera ley de la termodinámica para un medio piezoeléctrico [20].

#### 1.2.4.2. Relaciones Constitutivas

Ahora, definamos a la entropía  $H$  como,

$$H = U - E_i D_i. \quad (1.38)$$

Derivando con respecto al tiempo, obtenemos

$$\dot{H} = \dot{U} - E_i \dot{D}_i - \dot{E}_i D_i, \quad (1.39)$$

que con la ecuación (1.37) da paso a

$$\dot{H} = \tau_{ij}\dot{S}_{ij} - \dot{E}_i D_i. \quad (1.40)$$

La ecuación anterior nos dice que la entalpía  $H$  está en función del tensor de deformación mecánica  $\mathbf{S}$  y del vector de campo eléctrico  $\mathbf{E}$ ,

$$H = H(\mathbf{S}, \mathbf{E}), \quad (1.41)$$

derivando a (1.41) con respecto al tiempo, obtenemos

$$\dot{H} = \frac{\partial H}{\partial S_{ij}} \dot{S}_{ij} + \frac{\partial H}{\partial E_i} \dot{E}_i, \quad (1.42)$$

y si sustituimos (1.40) en la ecuación anterior (1.42), obtenemos

$$\left( \tau_{ij} - \frac{\partial H}{\partial S_{ij}} \right) \dot{S}_{ij} - \left( D_i + \frac{\partial H}{\partial E_i} \right) \dot{E}_i = 0. \quad (1.43)$$

Esta ecuación, (1.43), se trata de una identidad que se debe de mantener para un  $\dot{S}_{ij}$  y  $\dot{E}_i$  arbitrarios y que son consistentes con la condición de que  $\dot{S}_{ij} = \dot{S}_{ji}$ , obtenemos

$$\tau_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial H}{\partial S_{ij}} + \frac{\partial H}{\partial S_{ji}} \right), \quad (1.44)$$

$$D_i = - \frac{\partial H}{\partial E_i}. \quad (1.45)$$

De esta forma, construimos a  $H$  de tal forma que

$$\frac{\partial H}{\partial S_{ij}} = \frac{\partial H}{\partial S_{ji}} \quad \rightarrow \quad \tau_{ij} = \frac{\partial H}{\partial S_{ij}}. \quad (1.46)$$

Ya que estamos hablando de una teoría lineal para la piezoelectricidad, debemos construir una forma cuadrática y homogénea de  $H$ , como se muestra a continuación,

$$H = \frac{1}{2} c_{ijkl}^E S_{ij} S_{kl} - e_{ijk} E_i S_{jk} - \frac{1}{2} \varepsilon_{ij}^S E_i E_j, \quad (1.47)$$

donde debemos hacer las siguientes consideraciones,

$$\begin{aligned} c_{ijkl} &= c_{ijlk} = c_{jikl} = c_{klij}, \\ e_{ijk} &= e_{ikj}, \quad \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}. \end{aligned} \quad (1.48)$$

Por lo que al final se tienen un total de 21 constantes elásticas independientes, 18 constantes piezoeléctricas independientes y 6 constantes dieléctricas independientes, que es para el caso general de un cristal con estructura triclinica sin un centro de simetría, ya que el tensor de acoplamiento piezoeléctrico  $\mathbf{e}$  se trata de un tensor polar de rango impar, este no puede existir dentro de un material que tiene un centro de simetría.

Entonces, finalmente, de las ecuaciones (1.45), (1.46) y (1.47) se obtienen las

ecuaciones constitutivas de la piezoelectricidad lineal [20]:

$$\tau_{ij} = c_{ijkl}S_{kl} - e_{kij}E_k, \quad (1.49)$$

$$D_i = e_{ikl}S_{kl} + \varepsilon_{ik}E_k. \quad (1.50)$$

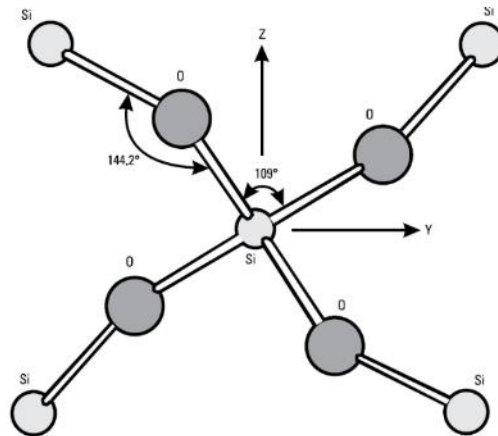
La primera de este par de ecuaciones habla sobre el efecto piezoeléctrico inverso y la segunda habla sobre el efecto piezoeléctrico directo. A su vez, estas ecuaciones pueden ser expresadas en términos del tensor de complianza (*compliance*)  $s_{ijkl}$  y el traspuesto del tensor de acoplamiento piezoeléctrico  $d_{ijkl}$ , para expresar al tensor de la deformación mecánica en términos del tensor de las tensiones mecánicas y al vector del desplazamiento eléctrico en términos del tensor de las tensiones mecánicas y el vector del campo eléctrico [21],

$$S_{ij} = s_{ijkl}\tau_{kl} - d_{kij}E_k, \quad (1.51)$$

$$D_i = d_{ikl}\tau_{kl} + \varepsilon_{ik}E_k. \quad (1.52)$$

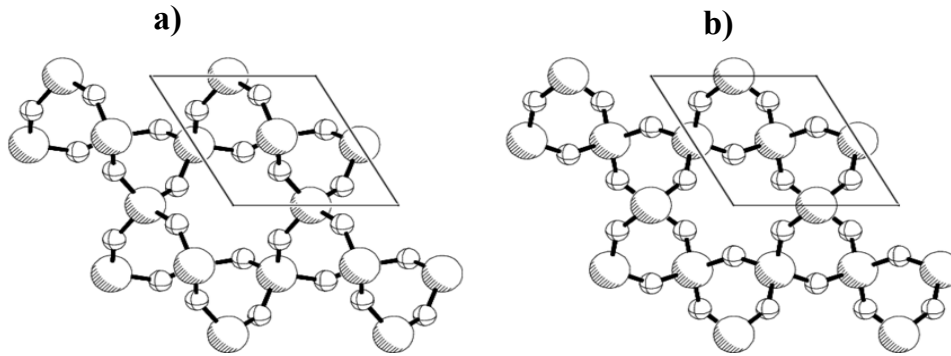
### 1.3. El Cristal de Cuarzo

Es la forma cristalina del dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y posee propiedades piezoeléctricas gracias a que su celda unitaria, **Fig. 1.4**, no tiene un centro de simetría. Además, es un material enantiomórfico, ya que posee una versión “diestra” (*right-handed*) y una “zurda” (*left-handed*), una diferencia debida a una rotación óptica, pero sus propiedades físicas se mantienen idénticas. Es un material anisotrópico, es decir, sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas dependen de la dirección. A temperaturas por debajo de los 573 °C es llamado cuarzo- $\alpha$  o simplemente cuarzo y pertenece al sistema de cristales trigonales. Pero a temperaturas superiores a los 573 °C, que es la temperatura de Curie del cuarzo, es decir, la temperatura a la cual ciertos materiales pierden sus propiedades como imán permanente, pasa



**Fig. 1.4.** Red atómica del  $\text{SiO}_2$ , cuarzo. La estructura no tiene un centro de simetría [23].

a llamarse cuarzo- $\beta$ , perdiendo sus propiedades piezoeléctricas y pasa a ser un cristal hexagonal (**Fig. 1.5**) [23]. A continuación, se muestra la **Tabla 1.2** con las propiedades físico químicas del cuarzo.



**Fig. 1.5.** a) cuarzo- $\alpha$  y b) cuarzo- $\beta$  [25].

**Tabla 1.1.** Algunas propiedades físico-químicas del cristal de cuarzo [22,23,24].

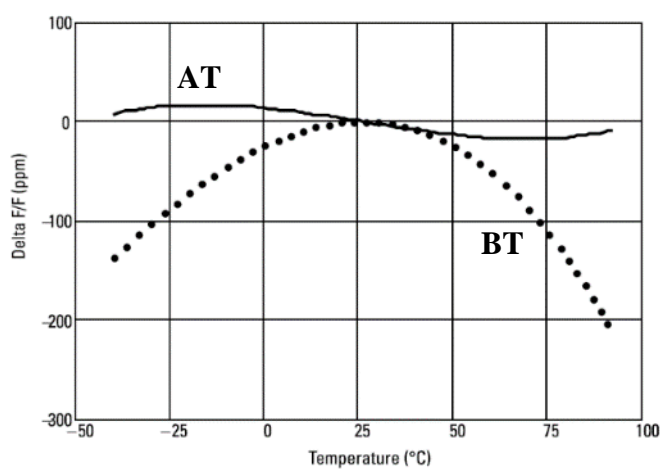
Propiedad	
Fórmula molecular	SiO <sub>2</sub>
Punto de fusión	> 1700 °C
Punto de ebullición	> 2200 °C
Temperatura de Curie	573 °C
Densidad	2649 kg/m <sup>3</sup>
Masa Molar	60.084 g/Mol

Las unidades de cuarzo están caracterizadas por como una oblea es cortada de una barra de cristal de cuarzo. Debido a que se trata de un material anisotrópico, dependiendo de cómo se corte una oblea de cristal de cuarzo son las propiedades elásticas, piezoeléctricas y dieléctricas que tendrá, además de las propiedades térmicas. El ángulo del corte es el factor determinante en las características relacionadas con la frecuencia y temperatura. Dentro de los cortes más importantes están el AT, BT y SC.

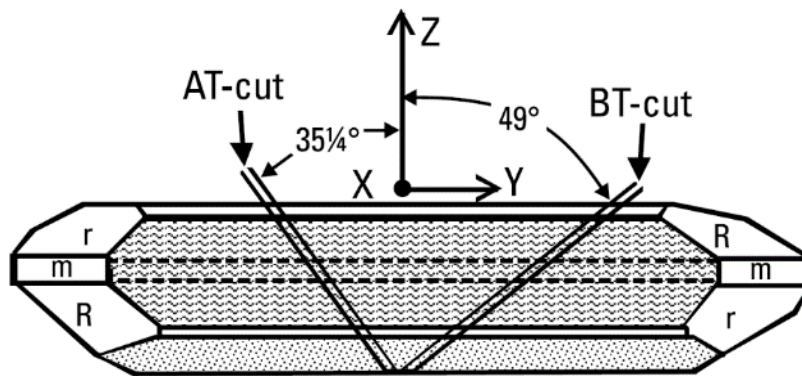
El corte AT, que es el enfoque de este trabajo, se caracteriza por poseer un coeficiente de temperatura  $C_T$  igual a cero a los 26 °C, el cual es determinado por la siguiente ecuación:

$$C_T = \frac{\Delta f}{f} \times \frac{\text{ppm}}{^\circ\text{C}}, \quad (1.53)$$

y nos dice que tan estable es su frecuencia de vibración en función de la temperatura. En la **Fig. 1.6** podemos ver gráficas mostrando su estabilidad junto con la del corte BT. El corte AT está definido como un corte hecho con un ángulo de  $\theta_{AT} = +35.25^\circ$  con respecto al eje Z de una barra de cuarzo. El segundo corte descubierto que posee también un coeficiente de temperatura igual a cero es el corte BT y este es 50% más grueso que el corte AT dada cierta frecuencia. Está definido como corte hecho a  $\theta_{BT} = +49^\circ$  del eje Z de una barra de cristal de cuarzo (**Fig. 1.7**).



**Fig. 1.6.** Curvas típicas de frecuencia-temperatura del corte AT y corte BT [26].



**Fig. 1.7.** Una barra de cristal de cuarzo mostrando los ángulos de cortes AT y BT [26].

Uno de los cortes más empleados es al AT por lo anteriormente mencionado, pues tiene una gran estabilidad en un amplio rango de temperaturas además de ser de bajo costo y fácil de manufacturar. También es el corte en cual el presente trabajo está enfocado. Es empleado especialmente en la construcción de microbalanza de cristal de cuarzo, donde en

función del espesor del cristal, se define su frecuencia de resonancia:

$$t_q = \frac{N_{AT}}{f_o}, \quad (1.54)$$

donde  $N_{AT} = 1664 \text{ MHz} \cdot \mu\text{m}$  es la constante de frecuencia,  $t_q$  es el espesor del cristal en  $\mu\text{m}$  y  $f_o$  es la frecuencia de resonancia deseada en MHz [26].

De igual forma, por ser un material anisotrópico, las características mecánicas y eléctricas del cristal de cuarzo dependen de la dirección. A continuación, se muestran las matrices de elasticidad, de acoplamiento piezoeléctrico y dieléctrica del cristal de cuarzo son:

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} 86.74 & 6.99 & 11.91 & -17.91 & 0 & 0 \\ 6.99 & 86.74 & 11.91 & 17.91 & 0 & 0 \\ 11.91 & 11.91 & 107.2 & 0 & 0 & 0 \\ -17.91 & 17.91 & 0 & 57.94 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 57.94 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 39.88 \end{pmatrix} \times 10^9 \text{ N/m}^2, \quad (1.55)$$

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0.171 & -0.171 & 0 & -0.0406 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0406 & -0.171 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ C/m}^2, \quad (1.56)$$

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} 39.21 & 0 & 0 \\ 0 & 39.21 & 0 \\ 0 & 0 & 41.03 \end{pmatrix} \times 10^{-12}. \quad (1.57)$$

Mientras que la matriz elástica, la matriz de acoplamiento piezoeléctrico y la matriz dieléctrica para el corte AT contienen valores distintos y deben tomarse en cuenta para la simulación de resonadores de cristal de cuarzo. A continuación, se muestra las matrices de del corte AT [22]:

$$c_{AT,ij} = \begin{pmatrix} 80.74 & -8.25 & 27.15 & -3.66 & 0 & 0 \\ -8.25 & 129.77 & -7.42 & 5.7 & 0 & 0 \\ 27.15 & -7.42 & 102.83 & 9.92 & 0 & 0 \\ -3.66 & 5.7 & 9.92 & 38.61 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 68.81 & 2.53 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2.53 & 29.01 \end{pmatrix} \times 10^9 \text{ N/m}^2, \quad (1.58)$$

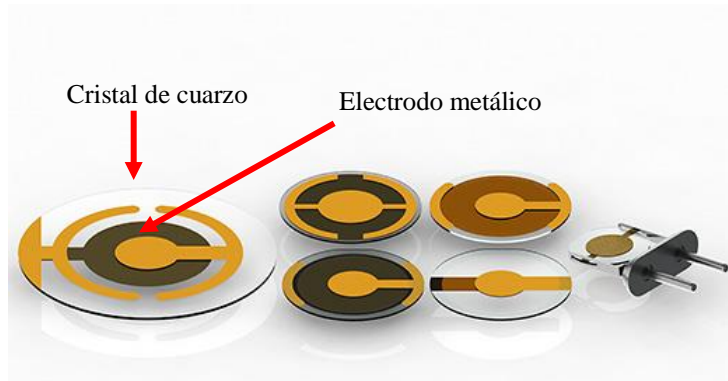
$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0.171 & -0.152 & -0.0187 & 0.067 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.108 & -0.095 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0.0761 & 0.067 \end{pmatrix} \text{C/m}^2, \quad (1.59)$$

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} 39.21 & 0 & 0 \\ 0 & 39.82 & 0.86 \\ 0 & 0.86 & 40.42 \end{pmatrix} \times 10^{-12} \text{C/V} \cdot \text{m}, \quad (1.60)$$

Para más información con respecto a cómo se definen las matrices anteriores, ver el **Apéndice A: Matriz Elástica, Matriz de Acoplamiento Piezoeléctrico y Matriz Dieléctrica**.

#### 1.4. Microbalanza de Cristal de Cuarzo

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), ha sido empleada ampliamente en varios campos como la ingeniería, química analítica, ciencias biomédicas y de superficies e interfaces debido a su facilidad de uso, bajo costo y alta sensibilidad. Generalmente, se trata de un dispositivo compuesto por una oblea delgada de cristal de cuarzo de corte tipo AT (a  $125.25^\circ$  del eje  $y$ , bajo el estándar de la IEEE 1978) que se encuentra entre dos electrodos metálicos circulares (**Fig. 1.8**). La aplicación de un voltaje alterno a través de los electrodos da como resultado la generación de ondas del tipo corte de espesor (TSM por sus siglas en inglés) que viajan a través de la mayor parte del cristal de cuarzo [2, 28]. Es decir, las ondas viajan a lo largo del espesor del cristal de cuarzo. El fenómeno físico detrás del funcionamiento de una QCM es el efecto piezoeléctrico inverso.



**Fig. 1.8.** Cristales de cuarzo resonador típicamente empleados para QCMs, metalizados con electrodos en ambos lados de oro, plata entre otras aleaciones [27].

## 1.5. Ecuación de Sauerbrey

En 1959, Sauerbrey determinó la relación que hay entre la variación en la frecuencia de resonancia de una QCM y el cambio en la masa depositada en la superficie de esta con una ecuación. Dicha ecuación es llamada la ecuación de Sauerbrey y representa una relación *lineal* que hay entre el cambio en la frecuencia de resonancia de una QCM y el cambio de masa sobre la superficie de los electrodos de esta [2, 28]. La Ecuación de Sauerbrey es la siguiente:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{\sqrt{\rho_q \bar{c}_{66}} A_s} = -C_{QCM} \Delta m \quad \text{con} \quad C_{QCM} = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \bar{c}_{66}} A_s}. \quad (1.61)$$

donde  $\Delta f$  representa el cambio en la frecuencia de resonancia,  $f_0$  es la frecuencia de resonancia,  $\Delta m$  es el cambio de masa en la superficie de los electrodos,  $\rho_q$  es la densidad volumétrica del cristal de cuarzo,  $\bar{c}_{66}$  es la constante elástica del corte AT con la contribución piezoeléctrica,  $\bar{c}_{66} = c_{66} + e_{26}^2/\epsilon_{22}$ , donde  $c_{66}$  es la constante elástica del corte AT,  $e_{26}$  es una constante de acoplamiento piezoeléctrico del corte AT y  $\epsilon_{22}$  es la constante dieléctrica del corte AT,  $A_s$  es el área de los electrodos o el área piezoeléctricamente activa y  $C_{QCM}$  es la sensibilidad másica de una QCM.

Lo que nos dice la ecuación (1.61) es que un cambio en la frecuencia de resonancia  $\Delta f$  se debe a la masa que se llega a depositar en la superficie de los electrodos. En otras palabras, este cambio en la frecuencia se debe a una perturbación inercial. A pesar de que se parte del incremento en el espesor del cristal, esto es igualmente válido para cualquier tipo de material que se deposite en su superficie. De igual forma, la ecuación asume que el material depositado no se deforma, es decir, que las propiedades viscoelásticas del material depositado no afectan a la frecuencia de resonancia, y que este material encuentra distribuido de manera uniforme en la superficie  $A_s$ .  $C_{QCM}$  es directamente proporcional al cuadrado de la frecuencia de resonancia  $\sim f_0^2$  e inversamente proporcional al área piezoeléctricamente activa o de los electrodos metálicos  $\sim 1/A_s$  [1]. Ver **Apéndice B: Ecuación de Sauerbrey** para la deducción de la ecuación (1.61).

## 1.6. Ecuación de Sauerbrey para un Modelo Práctico

El problema con la ecuación (1.61) es que esta asume que la sensibilidad de masa se encuentra distribuida de manera uniforme sobre toda la QCM o que esta tiene un valor constante en toda la superficie cuando en realidad la sensibilidad de masa es una distribución del tipo Gaussiana

centrada en el cristal de cuarzo debido al efecto de trampa de energía (**Fig. 1.9**). La sensibilidad de masa  $S_f(r, \theta)$  de una QCM, con unidades de Hz/kg, es una función de  $r$  y  $\theta$  (las coordenadas polares del punto en el cual la masa es añadida en su superficie) que se obtiene a partir de la función de la amplitud de desplazamiento de las partículas en la superficie  $A(r, \theta)$  y la constante de sensibilidad de Sauerbrey  $C_f$ :

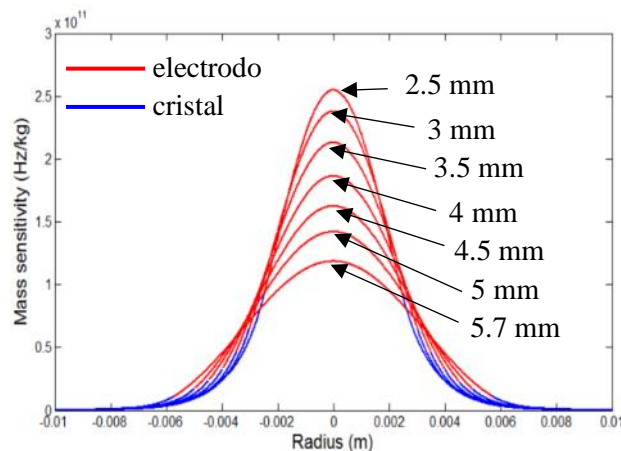
$$\Delta f = -\frac{\Delta m}{\pi r_e^2} \int_0^{r_q} 2\pi r S_f(r) dr = -C_{QCM}^* \Delta m \text{ con } C_{QCM}^* = -\frac{1}{\pi r_e^2} \int_0^{r_d} 2\pi r S_f(r) dr, \quad (1.62)$$

donde  $\Delta f_s$  representa el cambio en la frecuencia de resonancia,  $\Delta m$  el cambio de masa en la superficie de los electrodos,  $r_e$  es el radio de los electrodos,  $r_q$  es el radio del cristal,  $S_f(r)$  es la distribución de sensibilidad de masa y  $C_{QCM}^*$  es la sensibilidad de masa equivalente.

La sensibilidad de masa de una QCM es representada mediante una distribución que depende del radio  $r$  medido a partir del centro del cristal hasta los extremos y del ángulo  $\theta$ . Pero, debido a la alta simetría, esta llega a depender únicamente del radio  $r$ . La distribución es obtenida como se muestra en (1.62).

$$S_f = \frac{|A(r, \theta)|^2}{2\pi \int_0^\infty r |A(r, \theta)|^2 dr} \cdot C_f \quad (1.62)$$

donde  $A(r, \theta)$  es la función de amplitud del desplazamiento de las partículas y  $C_f$  la constante de sensibilidad de Sauerbrey. Pero en una QCM, la amplitud de desplazamiento de las partículas es invariante en la dirección angular  $\theta$ , por lo que pasa a expresarse como  $A(r)$ . Por lo tanto, la distribución de sensibilidad solo depende  $r$ ,  $S_f(r)$ .



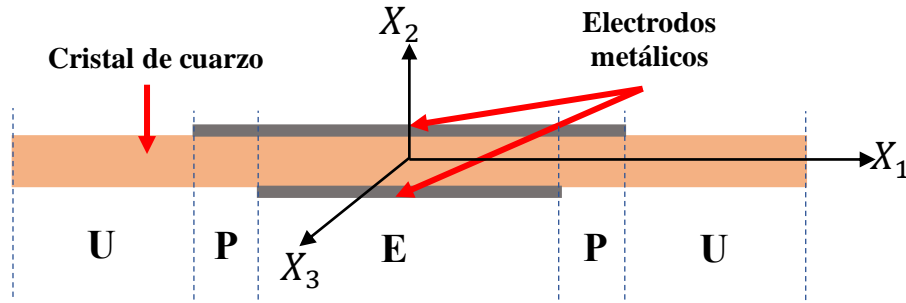
**Fig. 1.9.** Distribución de sensibilidad de masa  $S_f(r)$  de una QCM de 5 MHz con electrodos de 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 y 5.7 mm de diámetro [5].

La amplitud de desplazamiento de las partículas,  $A$  o  $A(r, \theta)$ , es obtenida al resolver la ecuación de Bessel (1.64) que gobierna el tipo de oscilaciones que sufre el cristal de cuarzo de corte AT:

$$r^2 \frac{\partial^2 A}{\partial r^2} + r \frac{\partial A}{\partial r} + \frac{k_i^2 r^2}{N} A = 0 \quad \text{con} \quad k_i^2 = \frac{(\omega^2 - \omega_i^2)}{c^2} \quad \text{donde} \quad i = E, P, U \quad \text{y}$$

$$c = \sqrt{c_{66}/\rho_q}, \quad (1.64)$$

donde  $k_i$  es el número de onda de la región (E: región con electrodos; P: región parcialmente cubierta por los electrodos; U: región sin electrodos **Fig. 1.10**),  $N_{AT}$  constante de frecuencia del cristal de cuarzo de corte AT,  $\omega$  es la frecuencia angular de excitación,  $\omega_i$  es la frecuencia angular de corte de la región y  $c$  es la velocidad de propagación de las ondas acústicas dentro el cristal [5].



**Fig. 1.10.** Vista lateral de una QCM con electrodos n-m y las diferentes regiones.

Esto nos dice que la sensibilidad depende fuertemente de la amplitud de desplazamiento mecánico que sufren las partículas del cristal. Más aún, esta depende únicamente de la componente en  $X_1$ ,  $u_1$ , de la amplitud del vector de desplazamiento mecánico  $\mathbf{u}$ ,  $\tilde{u}_1$ :

$$u_1(x_1, x_2, x_3, t) = \tilde{u}_1(x_1, x_3) \sin(k_2 x_2) e^{j\omega t}. \quad (1.65)$$

De la ecuación (1.64) tomaremos a  $A$  y la cambiaremos por  $\tilde{u}_1$ . Vemos que las soluciones de la ecuación (1.64) tienen la siguiente forma:

$$\tilde{u}_1(r) = \begin{cases} [AJ_0(k_r r) + BN_0(k_r r)] & \text{para} \quad (k_r r)^2 > 0, \\ [AI_0(k_r r) + BK_0(k_r r)] & \text{para} \quad (k_r r)^2 < 0, \end{cases} \quad (1.66)$$

donde  $J_0$  es una función de Bessel del primer tipo de orden 0,  $N_0$  es una función de Bessel del segundo tipo de orden 0,  $I_0$  es una función de Bessel modificada del primer tipo de orden 0,

$K_0$  es una función de Bessel modificada del segundo tipo de orden 0 y  $k_r$  es el número de onda específico de cada región de la QCM, E, P y U, y se expresan de la siguiente manera:

$$k_r = \begin{cases} k_r^E = \left(\frac{\pi^2}{t_q^2}\right) \left(\frac{1}{f_0}\right) [f^2 - f_{CE}^2], \\ k_r^P = \left(\frac{\pi^2}{t_q^2}\right) \left(\frac{1}{f_0}\right) [f^2 - f_{CP}^2], \\ k_r^U = \left(\frac{\pi^2}{t_q^2}\right) \left(\frac{1}{f_0}\right) [f^2 - f_{CU}^2], \end{cases} \quad (1.67)$$

donde  $k_r^E$ ,  $k_r^P$  y  $k_r^U$  son los números de onda de la región cubierta por los electrodos, la región parcialmente cubierta por los electrodos y la región sin electrodos, respectivamente,  $t_q$  es el espesor del cristal,  $f_0$  es la frecuencia de resonancia del cristal,  $f$  es la frecuencia de trabajo y  $f_{CE}$ ,  $f_{CP}$  y  $f_{CU}$  son las frecuencias de resonancia de la región cubierta por los electrodos, la región parcialmente cubierta por los electrodos y la región sin electrodos, respectivamente. Asu vez, estas frecuencias de resonancia se expresan de la siguiente manera:

$$\begin{cases} f_{CE} = \frac{1}{2t_q} \sqrt{\frac{\hat{c}_{66}^E}{\rho_q}} & \text{donde } \hat{c}_{66}^E = \bar{c}_{66} \left(1 - 2R - \frac{8k_{26}^2}{\pi^2}\right), \\ f_{CP} = \frac{1}{2t_q} \sqrt{\frac{\hat{c}_{66}^P}{\rho_q}} & \text{donde } \hat{c}_{66}^P = \bar{c}_{66} \left(1 - R - \frac{8k_{26}^2}{\pi^2}\right), \\ f_{CU} = \frac{1}{2t_q} \sqrt{\frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q}} & \text{donde } \bar{c}_{66} = c_{66} + \frac{e_{26}^2}{\varepsilon_{22}}, \\ f_0 = \frac{1}{2t_q} \sqrt{\frac{c_{66}}{\rho_q}}, \end{cases} \quad (1.68)$$

donde  $\hat{c}_{66}^E$  y  $\hat{c}_{66}^P$  son las constantes elásticas de la región cubierta por electrodos y de la región parcialmente cubierta por los electrodos, respectivamente,  $R$  es el factor de carga de masa de los electrodos metálicos y  $k_{26}$  es la constante de acoplamiento electromecánico. La expresión que se muestra para  $f_0$  usualmente es referida como la frecuencia de resonancia ficticia, ya que no hay un voltaje alterno aplicado. Las expresiones para  $R$  y  $k_{26}$  son:

$$R = \frac{2t_e \rho_e}{t_q \rho_q}, \quad (1.69)$$

$$k_{26} = \frac{e_{26}^2}{\bar{c}_{66} \varepsilon_{22}}, \quad (1.70)$$

donde  $t_e$  es el espesor de los electrodos y  $\rho_e$  es la densidad de electrodos.

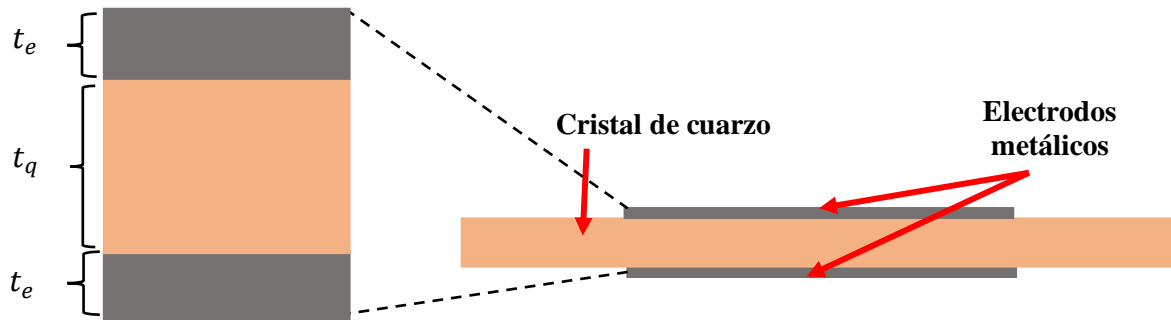
También, la constante de frecuencia  $N_{AT}$  del cristal de cuarzo de corte AT puede definirse con ayuda de la ecuación (1.76) [12]:

$$f_{CU} = \frac{1}{2t_q} \sqrt{\frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q}} = \frac{N_{AT}}{t_q} \quad \rightarrow \quad N_{AT} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\bar{c}_{66}}{\rho_q}} \approx 1661 \text{ MHz} \cdot \mu\text{m}. \quad (1.70)$$

### 1.6.1. Espesor de los Electrodo Metálicos

Si sustituimos las ecuaciones (1.69) y (1.70) en la ecuación (1.68) para la frecuencia de la región cubierta por los electrodos y despejamos a  $t_e$  obtenemos una expresión para calcular los espesores promedio de los electrodos de las QCMs. Cabe mencionar que dicha expresión solo es válida para cuando la QCM se encuentra cubierta, es decir,  $f_{CE}$  es la frecuencia de resonancia de una QCM sin ser abierta o en el vacío (**Fig. 1.11**) [12]:

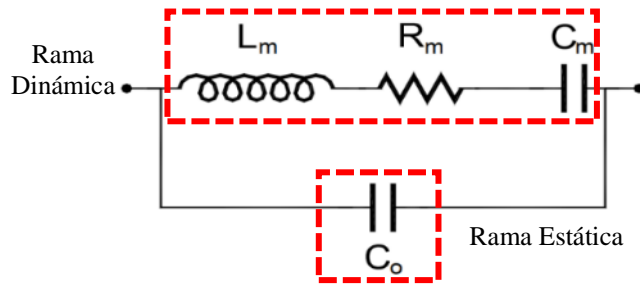
$$t_e = \frac{t_q \rho_q}{2\rho_{Ag}} \left( \frac{1}{2} - \frac{2f_{CE}^2 t_q^2 \rho_q}{\bar{c}_{66}} - \frac{4k_{26}^2}{\pi^2} \right) \quad (1.71)$$



**Fig. 1.11.** Vista lateral de una QCM con electrodos n-n.

## 1.7. Circuito Equivalente Butterworth Van-Dyke

Debido al comportamiento del voltaje en una QCM, esta puede ser modelada mediante el circuito equivalente Butterworth van Dyke (**Fig. 1.12**), el cual consta de dos ramas conectadas en paralelo. La primera, la rama dinámica, se trata de un circuito  $R_m L_m C_m$ , el cual modela el comportamiento mecánico de la QCM. La segunda, la rama estática se compone únicamente por una capacitancia  $C_o$ , la cual es asociada a la capacitancia eléctrica que surge del material dieléctrico, es decir, el cuarzo [1].



**Fig. 1.12.** Circuito equivalente Butterworth Van-Dyke para modelar un material piezoeléctrico vibrando cerca de su frecuencia de resonancia [1].

Los parámetros eléctricos,  $R_m$ ,  $L_m$ ,  $C_m$  y  $C_o$ , y el factor de calidad  $Q$  (que es la energía almacenada por ciclo de oscilación) se pueden calcular mediante un barrido de frecuencias, el cual consiste en enviar una señal de voltaje alterno con una amplitud  $V_{in}$  a través de un circuito divisor de voltaje, el cual se compone de la QCM conectada en serie con una resistencia  $R_s$ , del orden de  $k\Omega$  (**Fig. 1.13**). La frecuencia  $f$  de la señal de voltaje es variada alrededor de la frecuencia de resonancia de la QCM que especifique el fabricante y se mide el voltaje pico a pico de salida  $V_{out}$ . El mínimo en la curva obtenida,  $V_{min}$ , corresponde a la frecuencia de resonancia  $f_o$  de la QCM. El máximo corresponde a la frecuencia de antiresonancia  $f_p$ . Con ayuda de estos valores y las ecuaciones (1.72)-(1.76) se calculan los parámetros eléctricos y el factor de calidad  $Q$ .

$$C_o = \frac{\varepsilon_{22}A_s}{t_q}, \quad (1.72)$$

$$C_m = \frac{8e_{26}^2}{\bar{c}_{66}\varepsilon_{22}\pi^2}C_o, \quad (1.73)$$

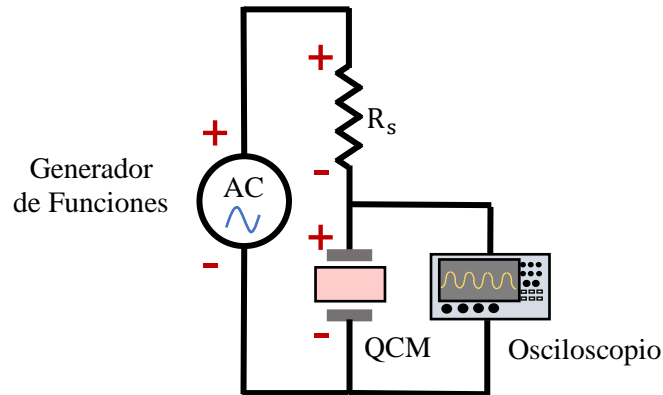
$$L_m = \frac{1}{(2\pi f_o)^2 C_m}, \quad (1.74)$$

$$R_m = \frac{\eta_q}{\bar{c}_{66}C_m}, \quad (1.75)$$

$$Q = \frac{2\pi f_o L_m}{R_m}. \quad (1.76)$$

donde  $R_m$  modela las pérdidas debido a efectos viscosos,  $L_m$  modela el almacenamiento de

energía debido a efectos inerciales y  $C_m$  modela el almacenamiento de energía debido a efectos elásticos.



**Fig. 1.13.** Circuito divisor de voltaje para realizar el barrido de frecuencias.

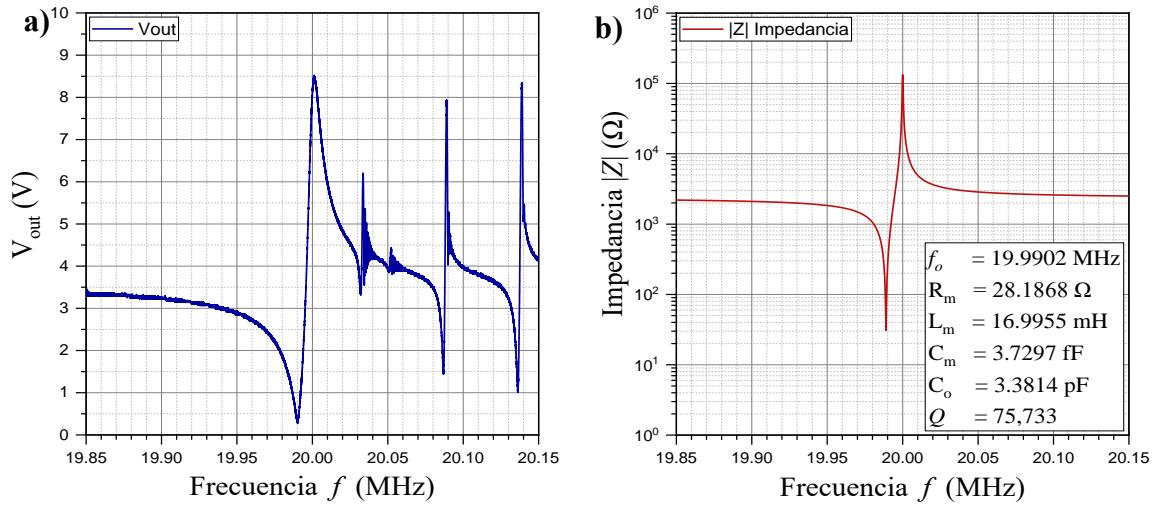
Con ayuda de los parámetros eléctricos (1.72)-(1.76) y la función de impedancia  $Z$  (1.77)-(1.79) es posible obtener la curva de impedancia  $|Z|$  (su módulo, pues se trata de un número complejo) de la QCM alrededor de su frecuencia de resonancia  $f_0$  (**Fig. 1.14**).  $|Z|$ , también llamada análisis de impedancia, junto con el factor de calidad  $Q$ , nos permite visualizar la estabilidad que tiene el sensor al oscilar alrededor de su  $f_0$ . Mientras mayor sea la magnitud de  $Q$ , más definido es el pico (o mínimo) asociado a  $f_0$  tanto en la curva de voltaje obtenida en el barrido de frecuencias como en  $|Z|$ .

$$Z_{C_o} = \frac{1}{j\omega C_o}, \quad (1.77)$$

$$Z_{RLC} = R_m + j\omega L_m + \frac{1}{j\omega C_m}, \quad (1.78)$$

$$Z = \frac{Z_{RLC} * Z_{C_o}}{Z_{RLC} + Z_{C_o}}, \quad (1.79)$$

donde  $\omega$  representa la frecuencia angular  $\omega = 2\pi f$  y  $j = \sqrt{-1}$  [29].



**Fig. 1.14.** a) Barrido de frecuencias hecho con el circuito divisor de voltaje y b) el análisis de impedancia y parámetros eléctricos obtenidos a partir de la función de impedancia  $Z$  y de una QCM de 20 MHz.

## 1.8. Factor de Calidad

El factor de calidad  $Q$  es parámetro adimensional y se trata de la relación de la energía máxima almacenada y la energía disipada por cada ciclo de oscilación (1.80) [30]. En otras palabras, nos dice que tan sobreamortiguado está un oscilador o resonador. También para circuitos, dispositivos y líneas de transmisión resonantes. Sin embargo, el uso del concepto se extendió también para su aplicación en sistemas dinámicos [31]. La ecuación que lo define se muestra a continuación, también en términos de la inductancia  $L_m$  y la resistencia  $R_m$  de la rama dinámica del circuito equivalente Butterworth Van-Dyke [1]:

$$Q = 2\pi \frac{\text{Energía almacenada}}{\text{Energía disipada}} = \frac{2\pi f_o L_m}{R_m} \quad (1.80)$$

La magnitud del factor de calidad  $Q$  para cristales de cuarzo resonador comerciales tiene valores del orden de  $10^4$  a  $10^5$ . Sin embargo, para cristales de cuarzo resonador que son de alta precisión la magnitud tiene valores del orden de  $10^6$  a  $10^7$  [31].

## 1.9. Amortiguamiento por Histéresis

El amortiguamiento por histéresis representa la pérdida de energía debido al movimiento interno de la estructura o sistema. Una parte de la energía involucrada en el movimiento repetitivo de un material, tanto en su deformación interna como en la restauración de su forma

original, es disipada en la forma de vibraciones aleatorias en la red cristalina de un sólido y en energía cinética aleatoria en las moléculas de un fluido [32].

Este amortiguamiento también es llamado amortiguamiento de factor de pérdida  $\xi_s$  y solo es aplicable en el dominio de las frecuencias. Cuando se modela este fenómeno, debe emplearse una matriz constitutiva compleja  $D^c$ . Si se tiene un factor de pérdida isotrópico  $\xi_{s,i}$ , la matriz constitutiva queda expresada de la siguiente forma:

$$D^c = (1 + i\xi_{s,i})D \quad (1.81)$$

donde  $D$  es la matriz constitutiva que se construye a partir de la información sobre el material,  $j$  o  $i = \sqrt{-1}$  y  $D^c$  la matriz constitutiva compleja empleada cuando se computan las tensiones mecánicas. Sí se trata de un material linealmente elástico, basta con multiplicar su módulo de Young por el factor  $(1 + i\xi_{s,i})$ , pero si se trata de un material cuya elasticidad no es lineal, entonces se emplea la rigidez tangencial. Como ocurre con diversos materiales que son anisotrópicos, dicho factor de pérdida puede ser diferente para cada componente de la matriz constitutiva, por lo que la ecuación (1.81) puede ser reescrita como [33]

$$D_{ij}^c = (1 + i\xi_{s,ij})D_{ij}. \quad (1.82)$$

En el caso del cristal de cuarzo, el amortiguamiento por histéresis puede ser modelado al introducir el concepto anterior, pero solo para la constante elástica con la contribución piezoeléctrica  $\bar{c}_{66}$ :

$$\bar{c}_{66,H} = (1 + i\xi_{eq})\bar{c}_{66}, \quad (1.83)$$

donde  $\xi_{eq}$  es el factor de pérdida efectivo para el cristal de cuarzo y que depende de la frecuencia de operación mediante la siguiente relación:

$$\xi_{eq} = \frac{\omega\eta_q}{\bar{c}_{66}}, \quad (1.84)$$

donde  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia angular de trabajo y  $\eta_q$  es la viscosidad efectiva del cristal de cuarzo, la cual puede ser calculada con ayuda de la expresión para la resistencia de la rama dinámica del circuito Butterworth Van-Dyke [34].

## 1.10. Viscosidad Efectiva del Corte AT del Cristal de Cuarzo

De la ecuación (1.93), vemos que es posible despejar y obtener la viscosidad efectiva del cristal cuarzo, ya que  $R_m$  se obtiene de mediciones experimentales,  $C_m$  se obtiene a partir de (1.73) y se conoce el valor de  $\bar{c}_{66}$ . Sin embargo, es posible expresar a la viscosidad efectiva del corte

AT del cristal de cuarzo en función de varias constantes y de solo un parámetro eléctrico,  $R_m$ . Partiendo de sustituir (1.72) en (1.73) y (1.73) en (1.75) y despejando a  $\eta_q$  obtenemos la siguiente expresión para la viscosidad efectiva [34]:

$$\eta_q = \frac{8k_{26}^2 \bar{c}_{66} \varepsilon_{22} A_s R_m}{\pi^2 t_q} \quad (1.85)$$

### 1.11. Películas Poliméricas Sensibles

El empleo de polímeros como elemento sensible de un sensor representa varias ventajas. Estos pueden usarse como sorbentes selectivos de moléculas o iones o membranas selectivas. Estos de igual forma pueden tener propiedades ópticas que pueden ser explotadas en sensores usando fibra óptica. También como dieléctricos, composites conductivos, electrolitos, membranas con moléculas receptoras, polímeros conjugados electroconductores, entre otros [35].

Últimamente son los polímeros quienes han ganado mucha atención en el campo de los sensores que emulan diversos órganos naturales de los sentidos. Incluso ha habido mejoras en la selectividad y rapidez de medición cuando se opta por emplear polímeros que involucran nanotecnología en lugar de materiales sensibles clásicos [14, 36].

Para su depósito existen diversas técnicas: hilado o *casting*, serigrafía y sus versiones modificadas, polimerización electroquímica, la deposición al vacío, irradiación gamma, entre otros. Y los sensores en los cuáles son típicamente depositados son los sensores de impedancia, basados en dispositivos semiconductores (*Field Effect Transistor*, FET), sensores resonadores (QCM, SAW), celdas electroquímicas, sensores calorimétricos, sensores de fibra óptica, entre otros [37].

### 1.12. Nanopartículas

Las nanopartículas (NPs) son partículas cuyas dimensiones son iguales o menores a los 100 nm. Son nanomateriales 0-dimensionales y pueden estar hechas de diversos materiales. Pueden estar solas en una suspensión coloidal o como polvo seco o también pueden estar apoyadas en sustratos o incrustadas en una matriz macroscópica de otro material. Usualmente, a las suspensiones coloidales de NPs se les llaman nanocoloides. Pero si el diámetro promedio de las partículas en una suspensión coloidal supera los 100 nm, recibe el nombre de coloide. De igual manera, estas pueden ser los bloques de construcción de sólidos de nanopartículas o

superredes, que podrían ser útiles en aplicaciones que requieran una película delgada [38].

Existen diversos métodos para la síntesis de NPs, pero estos se pueden dividir en dos clases principales:

- **Métodos *Top-Down***: es una aproximación destructiva, es decir, se parte de una molécula grande la cual es luego descompuesta en unidades pequeñas que luego son convertidas en NPs. Ejemplos de estos métodos son las deposiciones químicas CVD y físicas de vapor PVD.
- **Métodos *Bottom-Up***: que representan lo contrario a los métodos *Top-Down*. En estos métodos se parte de sustancias más simples para construir a las NPs. Ejemplos de estos métodos son las técnicas de sedimentación y reducción como sol-gel, hilado y síntesis bioquímica.

Las NPs pueden ser clasificadas en función de su morfología, tamaño y propiedades químicas. Basados en sus propiedades físicas y químicas éstas son clasificadas en: a base de carbono, metálicas, cerámicas, semiconductoras, poliméricas y a base de lípidos. En el caso de las poliméricas, estas tienen un término especial: nanopartículas poliméricas. Estas son fácilmente funcionalizables y por ende tienen una amplia variedad de aplicaciones [39].

Una las aplicaciones de las NPs poliméricas es en el área de sensores como elemento sensible debido a que su uso representa un incremento en el área sensible y cambios en su selectividad en comparación con el uso de los mismos polímeros en forma de película, además de permitir el sensado en condiciones extremas. Existen diversos trabajos en donde se ha reportado su uso para la detección de compuestos orgánicos volátiles (VOCs): en la detección de etanol, etil acetato y heptano con sensores QCM con NPs de etil celulosa (EC), donde se encontró un incremento en la sensibilidad hacia los VOCs de hasta un 39.5% y una mayor selectividad al etanol en comparación con la película de EC (**Fig. 1.15**) [14]; en la detección de formaldehído, acetaldehído, metanol, ácido fórmico y diclorometano con una humedad relativa del 50% usando NPs poliméricas molecularmente impresas de estireno, ácido metacrílico y dimetacrilato de etilenglicol sobre QCMs mientras que en forma de película no era posible su detección en esas condiciones [9]; y la detección de metanol, etanol, xileno y hexano mediante sensores con una serie de capas de compositos polímero/nanopartícula cuya porosidad permitía el transporte y difusión de los VOCs con una velocidad de respuesta hasta 600% veces mayor que empleando una sola capa [40].



Fig. 1.15. NPs liofilizadas de etil celulosa en un tubo cónico [14].

### 1.13. Etil Celulosa

La etilcelulosa (EC) es un éter derivado de la celulosa, donde algunos grupos hidroxilos de las cadenas anhidroglucosas fueron reemplazados por grupos éter etílicos (**Fig. 1.16**). Es un polvo de color blanco a bronceado, ligero, sin olor ni sabor. Es insoluble en agua, pero es soluble en muchos disolventes orgánicos como los alcoholes, éteres, cetonas y ésteres. Se emplea como aglutinante de tabletas y para microencapsular fármacos para estabilizarlos ante interacciones activas, hidrólisis y oxidación. Además, no es tóxica ni irritante. Existen tres tipos de EC con base a su contenido de grupos etil éter, que se expresa con un porcentaje: tipo K, que va del 44.0 al 47.9%, el tipo N que va del 48.0 al 49.5% y el tipo T que va de 49.6 al 51.0%. Su viscosidad depende de la longitud de la cadena o del grado de polimerización o del número de unidades anhidroglucosas [41]. Sus características químicas y físicas se presentan en la **Fig. 1.16** y en la **Tabla 1.3**.

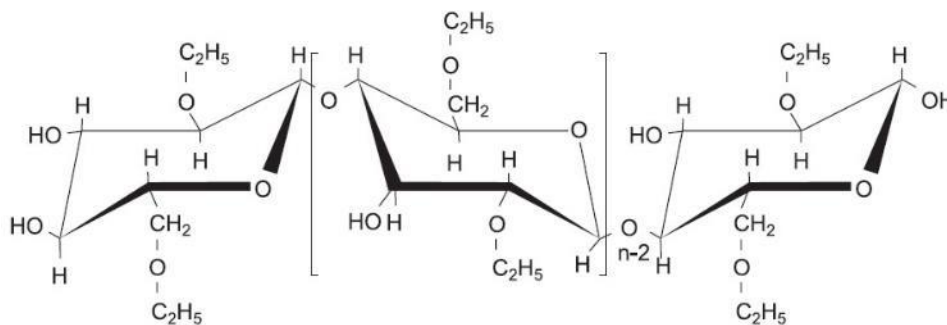


Fig. 1.16. Estructura química de la etil celulosa [41].

**Tabla. 1.2.** Algunas propiedades físico químicas de la etil celulosa [41].

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ o $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Punto de fusión	240 – 255 °C
Punto de ebullición	–
Densidad	$\sim 1.140 \text{ g/cm}^3$
Peso Molecular	454.5 g/Mol

### 1.14. Sensores de Gas

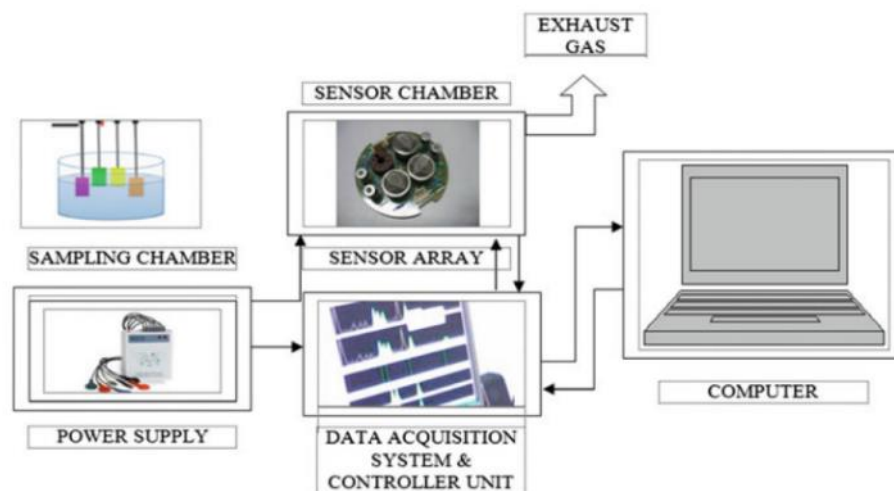
El análisis de gases en el medio ambiente es un campo amplio, incluye su monitoreo y el control de su emisión mediante diversas fuentes. Es preferible medir la concentración de estos gases directamente en el medio ambiente, ya sea en el aire o en el agua, así de esta forma se evitan errores in situ [42].

Entre los sensores de gas que cumplen con las características de ser pequeños y capaces de medir directamente en el medio ambiente se encuentran los sensores de gas electroquímicos, químico-resistivos, fluorescentes y sensibles a cambios de masa. Es importante también que estos sensores sean capaces de funcionar a temperatura ambiente, y los sensores que detectan cambios de masa pueden hacerlo sin necesidad de equipo extra. Su capacidad para sensor gases se logra a través del depósito de diversos compuestos químicos, capaces de adsorber y absorber los gases que se buscan detectar, sobre la superficie de los dispositivos que detectan los cambios de masa. Entre los sensores de cambios de masa se encuentra la QCM, que ha ganado mucha atención debido a su alta sensibilidad y bajo costo. Los sensores de gas basados en la QCM tienen un recubrimiento que es sensible al gas que se busca detectar (película sensora), usualmente polimérica. La QCM vibra a una frecuencia específica y cuando este recubrimiento es expuesto a los gases que se buscan detectar, estos son adsorbidos y/o absorbidos por el recubrimiento, provocando un cambio de masa, y un consecuente decremento en la frecuencia de vibración de la QCM. La ecuación de Sauerbrey relaciona el cambio de masa y el cambio de frecuencia, permitiendo así conocer la cantidad de masa que fue adsorbida por el recubrimiento y, posteriormente, la concentración del gas [43].

### 1.15. Nariz Electrónica

La nariz electrónica (*E-Nose*) es un dispositivo capaz de cuantificar mezclas complejas de

compuestos volátiles, usando como paradigma el sistema olfativo humano. Existen sistemas que son específicos para detectar ciertos compuestos o clases de compuestos, pero si se emplean para monitorear la atmósfera, su construcción sería muy compleja dado el número de sensores a emplear. Así mismo, si son usados para la detección específica, se generaría interferencia cruzada. Dado que una nariz electrónica cuenta con la capacidad simultánea de poder integrarse con multisensores no específicos, además de reconocimiento de patrones, es factible para la detección de multigases como VOCs (**Fig. 1.17**). Por lo tanto, una diferencia importante entre las narices electrónicas y los detectores de analitos como los cromatógrafos de gases (instrumento analítico), es que mientras estos últimos están destinados a identificar los componentes que contribuyen a un gas, las narices electrónicas pueden ser utilizadas para identificar, en su conjunto, la mezcla de componentes que juntos forman una mezcla de gases.



**Fig. 1.17.** Diagrama de bloque de una nariz electrónica [44].

El tipo de sensores que se emplean en las narices electrónicas se pueden separar en tres categorías: la naturaleza del analito a identificar, la naturaleza de la evaluación de la muestra, el principio y condición del análisis. Los criterios que debe cumplir incluyen: alta sensibilidad a los gases de interés, baja sensibilidad a humedad y temperatura, selectividad media, alta estabilidad, reproducibilidad y habilidad, respuesta y recuperación rápidas, dinámicos y de larga duración, fáciles de calibrar, datos fácilmente procesables, tamaño pequeño y bajo costo.

Dentro de los tipos de sensores empleados como narices electrónicas para el análisis de compuestos volátiles se encuentran los semiconductores de óxido de metal (MOS), polímeros

conductores (CP), transistores MOS de efecto campo eléctrico (MOS-FET), microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM), de onda acústica superficial (SAW) y resonancia de plasmones superficiales (SPR) [44].

### 1.16. Compuestos Orgánicos Volátiles

De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental (*Enrironmental Potection Agency*, EPA) de los Estados Unidos, un compuesto orgánico volátil (*volatile organic compounds*, VOCs) es aquel compuesto que participa en las reacciones fotoquímicas de la atmósfera. Poseen una presión de vapor mayor a 10 Pa a una temperatura de 25 °C, un punto de ebullición de hasta 260 °C a presión atmosférica y 15 o menos átomos de carbono. El resto de los compuestos orgánicos que no cumplen con la definición se consideran compuestos orgánicos semivolátiles (SVOCs).

A pesar de encontrarse en concentraciones muy bajas en la atmósfera, tienen un gran impacto tanto en su fotoquímica como en el clima, dadas sus propiedades de efecto invernadero como su capacidad para formar aerosoles por oxidación (**Fig. 1.18**). Los VOCs pueden ser usados como compuestos trazadores para investigar reacciones o como sondas para visualizar procesos de transporte en la atmósfera, entre otras aplicaciones. La mayoría de las actividades humanas generan procesos que liberan compuestos carbonilos, alcoholes, alcanos, alquenos, ésteres, aromáticos, entre otros, a la atmósfera. Dichas emisiones, en múltiples casos deben ser monitoreadas [15].

Pero una de las mayores razones por las se necesita monitorearlos en tiempo real y reducir su emisión es que mientras la presencia del ozono ( $O_3$ ) en la estratósfera ayuda a la absorción tanto de la radiación solar ultravioleta como de la radiación terrestre infrarroja, su presencia en la tropósfera contribuye notablemente al cambio climático, siendo un potente gas de efecto invernadero y un compuesto tóxico cuando es respirado. La presencia del ozono en la tropósfera se debe a los procesos fotoquímicos que ocurren en la atmósfera debido a la presencia de los VOCs [45, 46, 47].

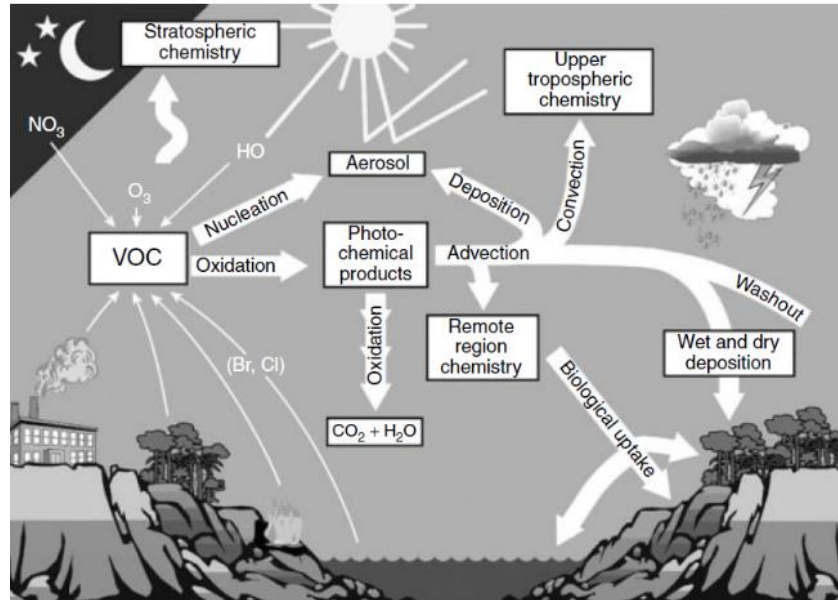


Fig. 1.18. Los diferentes procesos que determinan el destino de los VOCs [15].

### 1.16.1. Etanol

El etanol (EtOH) es un alcohol primario que se trata de un etano en donde uno de sus hidrógenos es sustituido por un grupo hidroxilo, -OH, cumple con las características de un compuesto orgánico volátil y tiene un rol importante como droga antiséptica, solvente polar, neurotoxina, depresor del sistema nervioso central, entre otros. Es un líquido transparente con un olor vinoso característico. En la **Tabla 1.4** se resume algunas de sus propiedades físico químicas [48]:

Tabla 1.3. Propiedades físico-químicas del etanol [48].

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ o $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Punto de fusión	$-114.1\text{ }^\circ\text{C}$
Punto de ebullición	$78.37\text{ }^\circ\text{C}$
Densidad	$0.790\text{ g/cm}^3$
Peso molecular	$47.07\text{ g/Mol}$
Presión de vapor	$7.906\text{ kPa a } 25\text{ }^\circ\text{C}$

### 1.16.2. Etil acetato

El etil acetato (EA) es un éster formado entre ácido acético y el etanol y tiene un rol importante como solvente polar aprótico y es usado en pegamentos, removedores de esmalte y en el proceso para remover la cafeína del té y café y cumple con las características de un compuesto orgánico volátil. Es venenoso cuando se inhala o consume. Se trata de un líquido transparente con un olor afrutado. En la **Tabla 1.5** se resumen algunas de sus propiedades físico químicas [49, 50]:

**Tabla 1.4.** Propiedades físico químicas del etil acetato [49, 50].

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ o $\text{C}_7\text{H}_{16}$
Punto de fusión	$-90.55\text{ }^\circ\text{C}$
Punto de ebullición	$98.38\text{ }^\circ\text{C}$
Densidad	$0.680\text{ g/cm}^3$
Peso molecular	$100.2\text{ g/Mol}$
Presión de vapor	$6.133\text{ kPa a }25\text{ }^\circ\text{C}$

### 1.16.3. Heptano

El heptano (Ht) es un alcano (hidrocarburo) de cadena recta que tiene un rol importante como solvente no polar y metabolito de plantas, es uno de los componentes principales en la gasolina y cumple con las características de un compuesto orgánico volátil. Es un líquido transparente con un olor similar al del petróleo. En la **Tabla 1.6** se resumen algunas de sus propiedades [51, 52]:

**Tabla 1.5.** Propiedades físico-químicas del heptano [51, 52].

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ o $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
Punto de fusión	$-83.6\text{ }^\circ\text{C}$
Punto de ebullición	$77\text{ }^\circ\text{C}$
Densidad	$0.902\text{ g/cm}^3$
Peso molecular	$88.11\text{ g/Mol}$
Presión de vapor	$12.43\text{ kPa a }25\text{ }^\circ\text{C}$

## 1.17. Concentración

La concentración de gases o vapores en la atmósfera se expresa en partes por millón (ppm). Una forma de calcularla es mediante la ecuación (1.86).

$$C_{\text{ppm}} = \frac{M_o \rho_c V_c T_c}{\rho_o M_c V_o T_o} \times 10^3, \quad (1.86)$$

donde  $M_o = 28.97$  g/Mol es la masa molar del aire,  $\rho_c$  es la densidad en g/cm<sup>3</sup> y  $V_c$  es el volumen en  $\mu\text{L}$  del VOC que se inyectará,  $T_c$  es la temperatura de trabajo,  $\rho_o = 1.205$  g/cm<sup>3</sup> es la densidad del aire,  $V_o = 1$  L es el volumen de la cámara de exposición y  $T_o = 298.15$  °K es la temperatura inicial. Se multiplica por un factor  $10^3$  para ajustar las unidades,  $\mu\text{L}/\text{L}$ . La ecuación (1.95) nos permitirá saber la concentración en ppm de un VOC dentro de la cámara de exposición en la cual se llevará a cabo el sensado con los sensores QCM que se construyeron en este trabajo [53]. Ver el **Apéndice C: Concentración de VOCs** para ver un desarrollo detallado de la ecuación (1.86).

## 1.18. Método del Elemento Finito

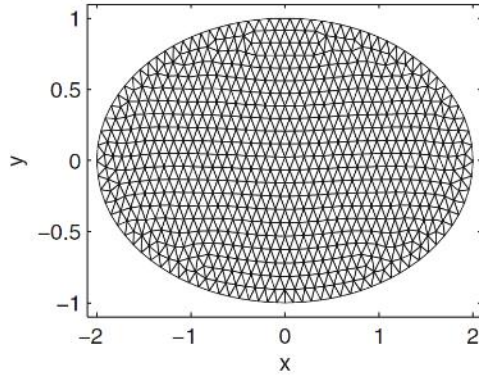
También llamado *FEM Analysis* (análisis mediante el método del elemento finito) es un método de simulación o para resolver de forma numérica ecuaciones diferenciales y consiste en dividir en elementos o regiones pequeñas al dominio, formando un mallado, en el cual se busca la solución a una ecuación diferencial. La solución a la ecuación diferencial es aproximada en cada uno de estos elementos usando funciones polinomiales de orden inferior y en los vértices de los elementos (nodos) la solución se obtiene de manera exacta (**Fig. 1.19**).

Para ilustrar cómo funciona este método, partamos del caso en una dimensión con la siguiente ecuación diferencial general (1.87) definida en el intervalo  $a < x < b$  con sus condiciones de Neumann y Dirichlet, respectivamente (1.88):

$$-\frac{d}{dx} \left( p(x) \frac{du}{dx} \right) + q(x) \frac{du}{dx} + r(x)u = f(x), \quad (1.87)$$
$$a < x < b, p(x) \neq 0$$

donde

$$u(a) = u_a \quad \text{y} \quad p(x) \frac{du}{dx} \Big|_{x=b} = \eta_b = p(b) \hat{\eta}_b \quad \text{donde} \quad \frac{du}{dx} \Big|_{x=b} = \hat{\eta}_b. \quad (1.88)$$



**Fig 1.19.** Ejemplo de un mallado en dos dimensiones [54].

Posteriormente, la ecuación diferencial es multiplicada por las funciones de peso  $v(x)$  (que son las funciones con las cuáles la solución a la ecuación diferencial es aproximada) e integrada en el intervalo en el cual se busca la solución (1.89):

$$\int_a^b \left[ -\frac{d}{dx} \left( p(x) \frac{du(x)}{dx} \right) v(x) + q(x) \frac{du(x)}{dx} v(x) + r(x)u(x)v(x) \right] dx = \int_a^b f(x)v(x) dx. \quad (1.89)$$

Finalmente, después de algunos desarrollos algebraicos y de aplicar las condiciones de frontera, llegamos a lo que es la formulación débil de la ecuación diferencial (1.90):

$$\int_a^b \left[ p(x) \frac{dv}{dx} \frac{du}{dx} + q \frac{du}{dx} v + ruv \right] dx = \int_a^b f v dx + \eta_b v(b). \quad (1.90)$$

El siguiente paso es la discretización del intervalo. Es decir, el intervalo  $a < x < b$  se divide en  $N$  segmentos con  $N + 1$  nodos, que cumplen: i)  $x_1 = a$ , ii)  $x_{N+1} = b$ , iii)  $x_{k+1} > x_k$  para  $k = 1, 2, \dots, N$ . Pasaremos a llamar a las funciones de peso  $v(x) = \phi(x)$ , las cuáles están definidas como se muestran a continuación (1.91):

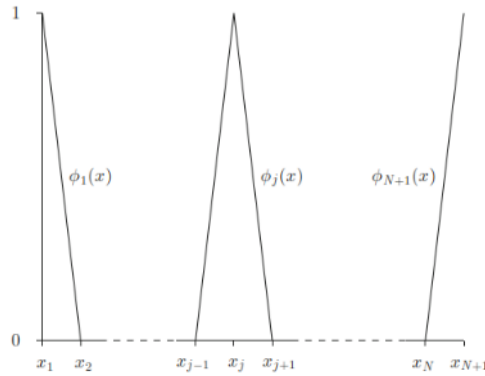
$$\phi_1(x) = \begin{cases} \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}, & x_1 \leq x \leq x_2, \\ 0, & \text{de otra manera,} \end{cases}$$

$$\phi_j(x) = \begin{cases} \frac{x - x_{j-1}}{x_j - x_{j-1}}, & x_{j-1} \leq x \leq x_j, \\ \frac{x_{j+1} - x}{x_{j+1} - x_j}, & x_j \leq x \leq x_{j+1}, \\ 0, & \text{de otra manera,} \end{cases} \quad (1.91)$$

$$\phi_{N+1}(x) = \begin{cases} \frac{x - x_N}{x_{N+1} - x_N}, & x_N \leq x \leq x_{N+1}, \\ 0, & \text{de otra manera.} \end{cases}$$

En este caso se definen como rectas, pero pueden ser polinomios de orden mayor siempre y cuando cumplan la condición de ser ortonormales entre sí, como se puede apreciar en la **Fig. 1.20**. Por lo tanto, la solución del elemento finito  $U(x)$  (1.92) se trata de una combinación lineal de las funciones de peso:

$$U(x) = \sum_{j=1}^{N+1} U_j \phi_j(x). \quad (1.92)$$



**Fig. 1.20.** Las funciones de peso definidas en la ecuación (1.91), donde podemos ver que son ortonormales entre sí.

Por lo que solo resta calcular los valores  $U_j$ . Entonces, la ecuación (1.93), toma la siguiente forma:

$$\int_a^b \left[ p(x) \frac{dU}{dx} \frac{d\phi_j}{dx} + q \frac{dU}{dx} \phi_j + rU \phi_j \right] dx = \int_a^b f \phi_j dx + \eta_b \phi_j(b). \quad (1.93)$$

Como ahora se trata de un sistema de ecuaciones lineales, es conveniente expresar a la ecuación anterior en forma matricial (1.94):

$$A\mathbf{U} = \mathbf{b} \quad (1.94)$$

donde los coeficientes  $U_j$  forman el vector columna  $\mathbf{U}$  y la matriz  $A$  y el vector columna  $\mathbf{b}$  son expresados como en las siguientes ecuaciones (1.95)-(1.98):

$$A_{1,j} = \begin{cases} 1, & j = 1, \\ 0, & j \neq 1, \end{cases} \quad (1.95)$$

$$A_{i,j} = \int_a^b \left[ p(x) \frac{d\phi_i}{dx} \frac{d\phi_j}{dx} + q \frac{d\phi_i}{dx} \phi_j + r \phi_i \phi_j \right] dx, \quad i = 2,3, \dots, N+1, \quad (1.96)$$

$$b_1 = u_a, \quad (1.97)$$

$$b_i = \int_a^b f \phi_i dx + \eta_b \phi_i(b), \quad i = 2,3, \dots, N+1. \quad (1.98)$$

Es un método de simulación numérica muy útil para sistemas complejos, especialmente en mecánica estructural [54].

## 1.19. Discretización de las Ecuaciones de la Teoría Piezoeléctrica

### 1.19.1. En el Dominio del Tiempo

Para la simulación del efecto piezoeléctrico mediante el FEM las tres componentes del vector de desplazamiento mecánico  $\mathbf{u}$  ( $u_i, i = 1,2,3$ ) y el potencial eléctrico  $\phi$  son aproximadas en cada elemento del dominio  $\Omega$  (en este caso, tridimensional y dividido en  $n$  elementos) mediante las funciones de peso  $N_j$  en (1.99) y (1.100), que de igual forma cumplen con la condición de ortonormalidad:

$$\begin{cases} u_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^{n+1} a_{ij} N_j(\mathbf{x}), \quad i = 1,2,3, \\ \phi(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^{n+1} b_j N_j(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in \Omega, \end{cases} \quad (1.99)$$

$$\quad (1.100)$$

donde  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$  es el vector de posición y  $\mathbf{x} \in \Omega$  (**Fig. 21**). Sustituyendo las ecuaciones (1.99) y (1.100) en las ecuaciones de la teoría piezoeléctrica (1.26), (1.28)-(1.31), (1.49) y (1.50) y expresando en forma matricial al sistema de ecuaciones obtenido como en (1.94), tenemos (1.101) y (1.102):

$$\mathbf{M}_{uu} \ddot{\mathbf{u}} + \mathbf{C}_{uu} \dot{\mathbf{u}} + \mathbf{K}_{uu} \mathbf{u} + \mathbf{K}_{u\phi} \phi = \mathbf{F}, \quad (1.101)$$

$$\mathbf{K}_{u\phi}^T \mathbf{u} + \mathbf{K}_{\phi\phi} \phi = \mathbf{Q}, \quad (1.102)$$

donde  $\mathbf{M}_{uu}$  es la matriz de masa mecánica,  $\mathbf{C}_{uu}$  es la matriz de amortiguamiento,  $\mathbf{K}_{uu}$  es la matriz de elasticidad mecánica,  $\mathbf{K}_{u\phi}$  es la matriz de acoplamiento piezoeléctrico,  $\mathbf{K}_{u\phi}^T$  siendo su traspuesta,  $\mathbf{F}$  es el

vector de fuerza nodal mecánica,  $\mathbf{K}_{\phi\phi}$  es matriz de rigidez piezoeléctrica y  $\mathbf{Q}$  el vector de carga eléctrica nodal.  $\dot{\mathbf{u}}$  y  $\ddot{\mathbf{u}}$  representan la primera y segunda derivada con respecto al tiempo del vector de desplazamiento mecánico  $\mathbf{u}$ , respectivamente. La ecuación (1.101) representa la parte mecánica o elástica del problema y la ecuación (1.102) el campo eléctrico. Estas ecuaciones son acopladas mediante  $\mathbf{K}_{u\phi}$  [55].

### 1.19.2. En el Dominio de las Frecuencias

Para el caso en el que se requiera hacer un análisis armónico o simulación en el dominio de las frecuencias, como ocurre en el caso experimental del barrido de frecuencias, las ecuaciones (1.101) y (1.102) toman la siguiente forma:

$$-\omega^2 \mathbf{M}_{uu} \mathbf{u} + j\omega \mathbf{C}_{uu} \mathbf{u} + \mathbf{K}_{uu} \mathbf{u} + \mathbf{K}_{u\phi} \phi = \mathbf{F}, \quad (1.103)$$

$$\mathbf{K}_{u\phi}^T \mathbf{u} + \mathbf{K}_{\phi\phi} \phi = \mathbf{Q}, \quad (1.104)$$

donde la primera y segunda derivada con respecto al tiempo son reemplazadas por los operadores  $j\omega$  y  $-\omega^2$ , respectivamente, donde  $j = \sqrt{-1}$  y  $\omega = 2\pi f$  y  $\mathbf{u}$  (1.105) y  $\phi$  (1.106) toman la siguiente forma:

$$\mathbf{u} = \hat{\mathbf{u}} e^{j\omega t} \quad (1.105)$$

$$\phi = \hat{\phi} e^{j\omega t}. \quad (1.106)$$

Podemos ver que ya se trata de un potencial eléctrico que oscila, es decir, un voltaje alterno [54].

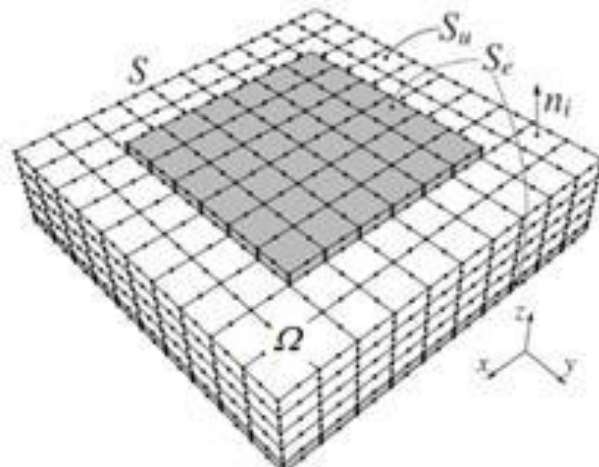
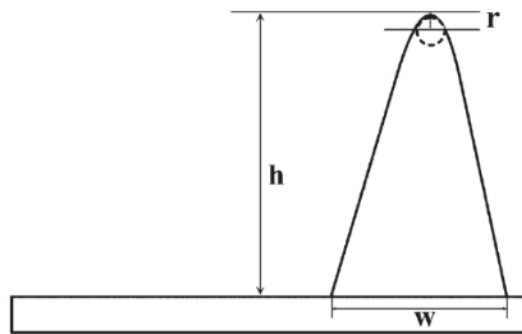


Fig. 1.21. Modelo de un resonador piezoeléctrico y su mallado [55].

## 1.20. Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización que nos permite ver y medir la estructura de la superficie de algún material, con una resolución y precisión de objetos con dimensiones un poco mayores a los  $10\ \mu\text{m}$  y poco menores a los  $10\ \text{nm}$ . Con esta técnica es posible ver un arreglo de átomos individuales de una muestra o ver la estructura de moléculas individuales. Pero, si se lleva a cabo esta técnica en un alto vacío a temperaturas criogénicas se puede medir el vibrar de los átomos en una superficie. Pero esta técnica no necesariamente se tiene que llevar a cabo en condiciones extremas, lo que representa una enorme ventaja sobre la microscopía electrónica de barrido o de transmisión. Esta técnica usualmente se emplea en el área biológica, para monitorear e incluso ver en tiempo real reacciones o interacciones biológicas entre células, bacterias, virus entre otros seres microscópicos. Más aún, esta técnica no requiere de un tratamiento previo de la muestra para ser caracterizada.

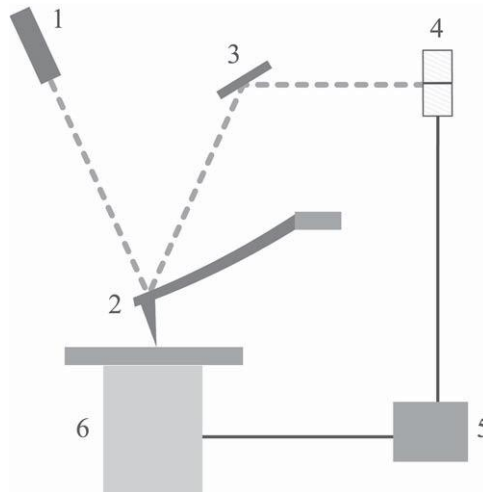


**Fig. 1.22.** Punta de un microscopio de fuerza atómica [56].

La formación de imágenes no requiere enfocar un haz de luz o electrones sobre la superficie a caracterizar, sino forma una imagen mediante una punta (**Fig. 1.22**) que barre la superficie, midiendo las fuerzas de interacción entre la superficie y la punta. Esto da como resultado una imagen en tres dimensiones, la cual es posible visualizar mediante *softwares* especializados.

En la **Fig. 1.23** se muestra un esquema de las componentes del AFM. Unos de los componentes principales del microscopio es un cantiléver hecho de un material piezoeléctrico y este puede tener forma de “V” o trampolín. Las dimensiones del cantiléver definen sus propiedades mecánicas y se eligen en función del modo de operación. De forma general los cantilévers se clasifican en función de su constante de fuerza (o de resorte) y de su frecuencia de resonancia. Otro componente importante, que se encuentra en uno de los extremos del cantiléver,

es la punta con forma de pirámide, hecha de silicio o nitruro de silicio y sus dimensiones estándar son de 3  $\mu\text{m}$  de altura y una punta con un radio de 30 nm.



**Fig. 1.23.** Diagrama esquemático de una muestra escaneada mediante AFM. 1) láser, 2) cantiléver, 3) espejo, 4) fotodetector, 5) circuitos electrónicos y 6) scanner con la muestra [56].

Con ayuda de un láser se mide la deflexión del cantiléver, el cual apunta a la cara contraria del cantiléver en donde se encuentra la punta. El haz es reflejado por el cantiléver a un espejo el cual dirige el haz a un fotodetector compuesto por dos fotodiodos. Una pequeña deflexión del cantiléver mueve ligeramente al haz, cambiando su posición en el fotodetector. Las diferencias entre las señales de los dos fotodiodos indica la nueva posición del láser y por consiguiente la deflexión angular del cantiléver. Ya que la distancia entre el cantiléver y el fotodetector es generalmente de tres órdenes de magnitud más grande que la longitud del cantiléver (milímetros comparados con micrómetros), esto magnifica los movimientos de la punta dando como resultado una alta sensibilidad. Ya que la formación de la imagen se da al medir los efectos de las fuerzas de interacción entre la punta y la superficie mientras el cantiléver es barrido sobre la muestra de tal manera que la fuerza de interacción se mantiene constante.

Existen dos formas generales de operación de un microscopio de fuerza atómica: modo estático o DC, el cual mide la deflexión estática del cantiléver y el modo resonante o AC el cual mide el cambio en la amplitud de la oscilación vertical del cantiléver dejando fija su deflexión. Estos modos se dividen en diferentes tipos y algunos de ellos son los siguientes [56]:

- **Modo de Contacto:** también llamado de fuerza constante, es uno de modos DC y es más empleados y consiste en hacer que la punta haga contacto directo con la superficie

y la deflexión del cantiléver se mantiene fija. Esto genera una fuerza de corte considerable lo que provoca daño de la muestra. El contraste en la imagen depende de la fuerza usada la que igual depende de la constante de fuerza o resorte del cantiléver.

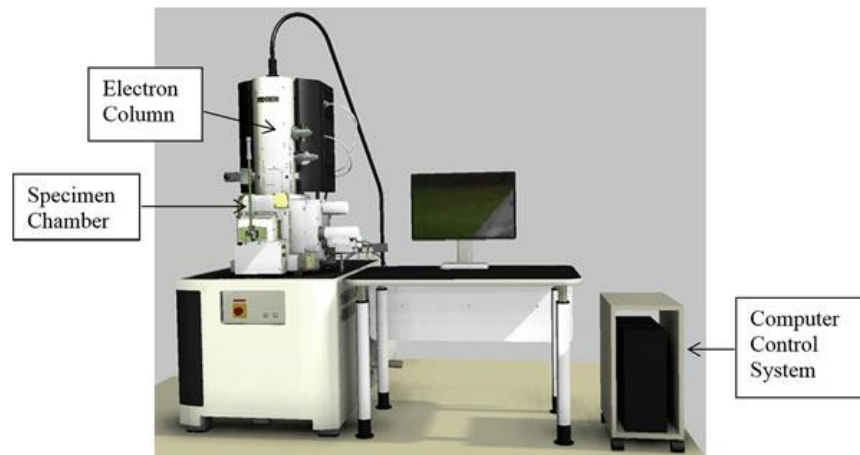
- **Modo de No Contacto:** es uno de los modos AC y consiste en acercar una punta oscilante a la superficie sin tocarla y mide las fuerzas atractivas de van der Waals que inducen un cambio en la frecuencia de resonancia del cantiléver. Las imágenes se forman al dejar fijo ese cambio en la frecuencia de resonancia durante el barrido al monitorear la amplitud de oscilación del cantiléver. Esto da como resultado una buena resolución vertical pero no lateral.
- **Modo de Contacto Intermitente:** sigue un esquema similar al modo de no contacto, pero durante la oscilación del cantiléver la punta sí entra en contacto con la superficie de la muestra. Esto induce un amortiguamiento en la amplitud de oscilación del cantiléver gracias a las fuerzas de repulsión presentes en el modo de contacto. Este modo tiene buena resolución vertical y lateral. Este modo de operación es el que se emplea usualmente para visualizar muestras biológicas.

### **1.21. Microscopía Electrónica de Barrido**

El objetivo de la microscopía electrónica de barrido (SEM por siglas en inglés) tiene como objetivo magnificar detalles pequeños u objetos que no son visibles a simple vista haciendo uso de un haz de electrones en lugar de luz. Las imágenes son obtenidas al barrer un haz de electrones de alta energía sobre la superficie de una muestra. Ya que estos electrones poseen una longitud de onda más pequeña permiten vislumbrar detalles o aspectos de materiales con una resolución más fina en comparación con la luz óptica. Esta técnica nos permite magnificar objetos hasta un millón de veces su tamaño original, permitiéndonos ver detalles menores a 1 nm de longitud. A su vez, la interacción del haz con la muestra emite rayos X con una energía única la cuál es detectada y nos permite conocer la composición de la muestra misma. Así que la microscopía electrónica de barrido es una herramienta que nos permite obtener información de la estructura de la superficie, composición y defectos de un material. Con esta técnica se llega a obtener una resolución de hasta 1 nm, mientras que la resolución máxima que se puede obtener con un microscopio convencional es de 200 nm.

Un microscopio electrónico de barrido (**Fig. 1.24**) se compone de tres secciones mayores:

la columna de electrones, la cámara de la muestra y el sistema de control. En la parte superior de la columna se genera un haz de electrones, el cual viaja a través de unos lentes electromagnéticos que lo enfocan hacia una sonda de unos cuantos nanómetros de diámetro. Las bobinas en la columna barren la sonda sobre la superficie de la muestra presente en la cámara al final de la columna. Tanto la columna como la cámara están al vacío. El haz de electrones penetra unos cuantos micrómetros de la superficie de la muestra, interactúan con sus átomos y generan toda una variedad de señales tales como electrones secundarios retrodispersados y rayos X característicos. Estas señales son recolectadas y procesadas para generar las imágenes y obtener las características morfológicas de la muestra [57].



**Fig. 1.24.** Imagen mostrando las tres secciones principales de un microscopio SEM: la columna de electrones, la cámara de la muestra y el sistema de control [57].

De forma general, para que una muestra pueda ser visualizada mediante esta técnica, esta requiere de una ligera preparación o de ninguna. Pero muchas veces esta preparación es necesaria dependiendo del material y de la información que se requiere extraer. Independientemente de ello, la medida debe ser lo suficientemente pequeña para ser acomodada dentro de la cámara y lo suficientemente conductiva para permitir la puesta en tierra del haz de electrones. Cuando se trata de muestras no conductoras, como es el caso de las cerámicas, estas deben ser recubiertas de un material conductor, como el oro. El grosor de este recubrimiento varía en función de la técnica empleada y el material conductor, aunque usualmente puede llegar a ser de unos cuantos nanómetros [58].

## 1.22. Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) ha sido una herramienta analítica única para el análisis de la estructura de moléculas pequeñas. Lidia con el estudio de las interacciones de la energía electromagnética infrarroja con la materia y permite la medición de características cualitativas y cuantitativas de varias muestras. Para el análisis químico, la región del espectro infrarrojo que va de los  $4000\text{ cm}^{-1}$  a los  $400\text{ cm}^{-1}$  es de gran interés, pero la región del infrarrojo lejano, de los  $400\text{ cm}^{-1}$  a los  $10\text{ cm}^{-1}$  es muy útil para el análisis de moléculas con átomos grandes (compuestos inorgánicos).

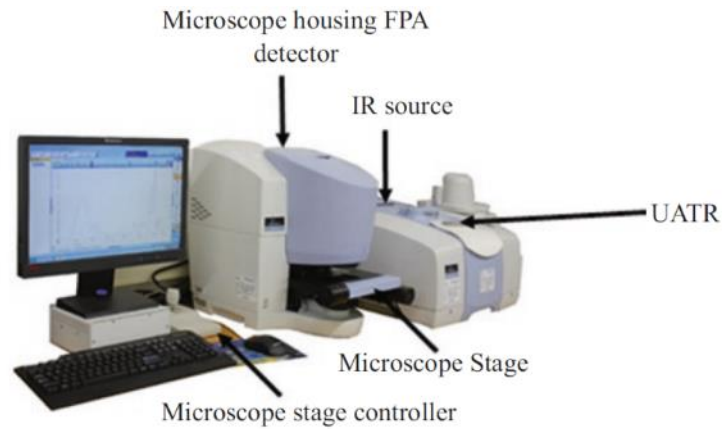
Cuando el haz infrarrojo interactúa con la materia, parte de la energía es absorbida por enlaces químicos lo que provoca que estos vibren. Esta vibración provoca cambios en el momento dipolar, es decir, un cambio en la distancia del enlace químico entre dos átomos, los cuáles son medidos por la espectrometría infrarroja. Pero para que la absorción ocurra la molécula debe tener una vibración durante la cual el cambio de momento dipolar con respecto a la distancia sea diferente de cero y que la energía de la luz que impacta a la molécula deba ser igual a una diferencia en el nivel de energía vibracional dentro de la molécula. Por lo que no todas las vibraciones terminan en una absorción infrarroja. Pues las vibraciones activas infrarrojas provocan un cambio en el momento dipolar durante la interacción de la molécula con el haz infrarrojo, durante la vibración. En ejemplo de un espectrómetro FT-IR se muestra en **Fig. 1.25**.

De forma general, cuando el haz de luz infrarroja interactúa con las moléculas éstas terminan vibrando y por ende ocurren algunas absorciones. Los instrumentos modernos para FT-IR miden esa absorbancia en el rango intermedio infrarrojo, que va de los  $4000\text{ cm}^{-1}$  a los  $400\text{ cm}^{-1}$ . Los detalles característicos del espectro son llamados como bandas, picos, absorciones o vibraciones. Cada una de estas bandas se asocia a un grupo funcional, tal como el grupo hidroxilo -OH. Existen librerías donde se contienen miles de espectros infrarrojos en donde se puede comparar el obtenido para determinar el compuesto del cual se habla. La adquisición del espectro infrarrojo de un material puede permitir la identificación de diferentes especies químicas y su medio ambiente, ya que el espectro resultante es específico para la mayoría de los compuestos o grupos funcionales.

Existen cuatro modos principales para el análisis de las muestras [59]:

- **Modo de Transmisión:** usado para analizar líquidos, gases, polvos y películas.

- **Modo de Reflectancia:** usado para analizar líquidos, películas delgadas y materiales brillosos.
  - **Modo de Reflectancia Difusa:** usado principalmente para analizar polvos y es donde se emplea un disco de bromuro de potasio, que es donde la muestra es compactada.
- Modo de Reflectancia Total Atenuada:** puede ser usado para analizar todo tipo de muestras a excepción de gases.



**Fig. 1.25.** Ejemplo de un microespectrómetro infrarrojo por Transformada de Fourier [59].

# Capítulo 2

## Desarrollo Experimental

En este capítulo se describe el protocolo que se siguió para la síntesis de las NPECs, cómo se realizó la caracterización morfológica mediante SEM y FT-IR, cómo se estudió la sensibilidad másica de las QCMs de 5, 12, 20 y 30 MHz, la construcción de los sensores QCM/NPECs en esas mismas frecuencias y la determinación de sus parámetros eléctricos y curvas de impedancia a partir de sus curvas de voltaje, la exposición de los sensores a tres VOCs, etanol, etil acetato y heptano; el estudio y comparación de sus respuestas, la implementación de modelos computacionales de QCMs de 5, 12, 20 y 30 MHz con electrodos virtuales mediante FEM en COMSOL, la obtención de sus curvas de voltajes simuladas, parámetros eléctricos y curvas de impedancia; y el estudio de la influencia del mallado y el factor de pérdida estructural como amortiguamiento por histéresis en las simulaciones.

---

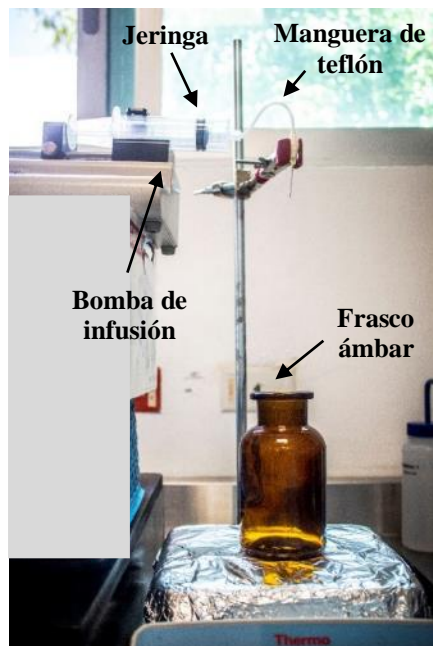
### 2.1. Síntesis de las NPECs

Se replicó protocolo de síntesis de las NPs de EC (NPECs) M19 establecido en [14], siguiendo el método de inducción de partículas antisolvente, con los siguientes parámetros de síntesis mostrados en la **Tabla 2.1**.

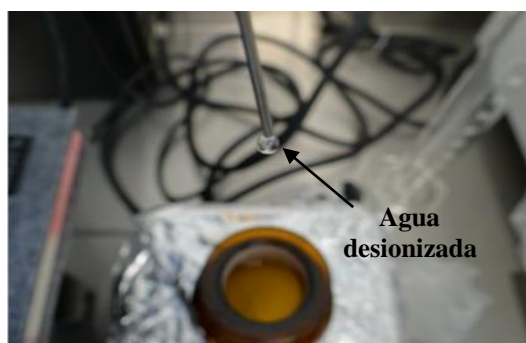
**Tabla 2.1:** Parámetros para la síntesis de NPECs.

Parámetro	Valor
Velocidad de Inyección $v_i$	500 mL/h
Velocidad de Agitación $v_a$	150 rpm
Calibre de Aguja $c_a$	20 G

Los reactivos, materiales y equipo empleados fueron etil celulosa con 48% de grupos etilos y viscosidad de 4 cP (Sigma-Aldrich), acetona grado reactivo (Sigma-Aldrich), agua desionizada (CTR Scientific), una jeringa de 50 mL con diámetro interno de 29.13 mm, aguja de calibre 20 G (NIPRO), manguera de teflón con diámetro interno de 1 mm, un soporte universal, una pinza con nuez giratoria, una bomba de infusión KDS 100 LEGACY (KD Scientific), una parrilla agitadora Cimarec (Thermo Scientific), un agitador magnético y un frasco color ámbar de 200 mL con tapa esmerilada.



**Fig. 2.1:** Arreglo experimental para la síntesis de NPECs.



**Fig. 2.2:** Inyección de AD mediante goteo controlado.

El arreglo experimental para la síntesis se muestra en la **Fig. 2.1**. Se tomó el frasco color ámbar de 200 mL y se le agregaron 12.5 mL de acetona (ACT). Después, se agregaron 37.5 mg de EC a los 12.5 mL de ACT bajo agitación magnética de 150 rpm. Posteriormente, se tomaron 50 mL de agua desionizada (AD) con la jeringa de 50 mL. Se cortó un segmento de 10 cm de manguera de teflón y se conectó a la aguja desbastada de calibre 20 G y el otro extremo de la manguera se unió a la salida de la jeringa de 50 mL. Después, la jeringa con el AD se emplazó en la bomba de infusión y se ingresaron los siguientes parámetros: volumen de inyección = 50 mL, velocidad de inyección = 500 mL/h y diámetro interno de la jeringa = 29.13 mm. Con ayuda de

la pinza con nuez y el soporte universal se colocó la punta de la aguja a una altura de 23 cm sobre el fondo del frasco de vidrio ámbar. A la disolución de EC en ACT bajo agitación magnética de 150 rpm se le agregaron 50 mL de AD por goteo controlado (**Fig. 2.2**). Una vez terminada la agregación de AD, la disolución obtenida se dejó bajo agitación a la misma velocidad por una hora más. Después, el frasco ámbar con la suspensión de NPECs en AD y ACT se dejó en una campana de extracción hasta la evaporación ambiental de la ACT (este proceso lleva de 24 a 72 horas, dependiendo de las condiciones). La suspensión final de NPECs en AD se almacenó a 3 °C.

## 2.2. Liofilización de las NPECs

Se tomaron 6 tubos cónicos de 1.5 mL y se tararon. Posteriormente, se tomaron 9 mL de la suspensión de NPECs en AD y se agregaron en los 6 tubos cónicos de 1.5 mL. Estos se etiquetaron, se abrieron y se les colocó un filtro. Finalmente, la suspensión de las NPECs en los 6 tubos cónicos fue liofilizada con una FreeZone Benchtop (Labconco, **Fig. 2.3**) a  $\sim 0.0046$  mBar y  $-50$  °C por un espacio de 24 horas. Una vez terminado el proceso, se pesaron los tubos cónicos con las NPECs liofilizadas y se determinaron las masas contenidas en los tubos cónicos al restarle las masas de estos, medidas inicialmente.



**Fig. 2.3:** Liofilizadora con los tubos cónicos con las NPECs.

## 2.3. Caracterización de las NPECs mediante AFM

Se tomaron las micrografías de la caracterización mediante AFM hecha en el trabajo [14] y se midieron un total de 500 NPECs para obtener un promedio más acertado de los diámetros

hidrodinámicos y compararlos con los resultados obtenidos mediante otras técnicas de caracterización.

El proceso que se siguió en el trabajo [14] para la caracterización de las NPECs mediante AFM fue el siguiente: se tomó uno de los tubos cónicos con las NPECs liofilizadas, se les agregaron 1.5 mL de AD y fueron agitadas por espacio de 30 minutos para que fueran resuspendidas. Posteriormente se tomó 1  $\mu$ L de las NPECs liofilizadas resuspendidas en AD y se depositó en un sustrato ultraplano de oro/vidrio (SPRGold<sup>TM</sup>, Gentel Biosciences), sobre la película de oro. Previamente, los sustratos fueron limpiados con una solución de etanol (EtOH) al 50 % y con acetona (ACT). Se empleó gas nitrógeno de alta pureza (N<sub>2</sub>, 99.9999 %, INFRA) para su secado. Después, al sustrato se le aplicó un tratamiento UV-Ozono por espacio de 1 minuto con una cámara UV Ozone ProCleaner<sup>TM</sup> Plus (BioForce Nanosciences) para remover compuestos orgánicos. Adicionalmente, se aplicó un tratamiento térmico de 60 °C en horno de convección por 10 minutos. Para el análisis topográfico de las NPECs, se empleó un microscopio de fuerza atómica Park XE7 (Park Systems, **Fig. 2.4**) en modo *tapping* o de contacto intermitente en ampliificaciones 10  $\mu$ m  $\times$  10  $\mu$ m, 5  $\mu$ m  $\times$  5  $\mu$ m y 1  $\mu$ m  $\times$  1  $\mu$ m.

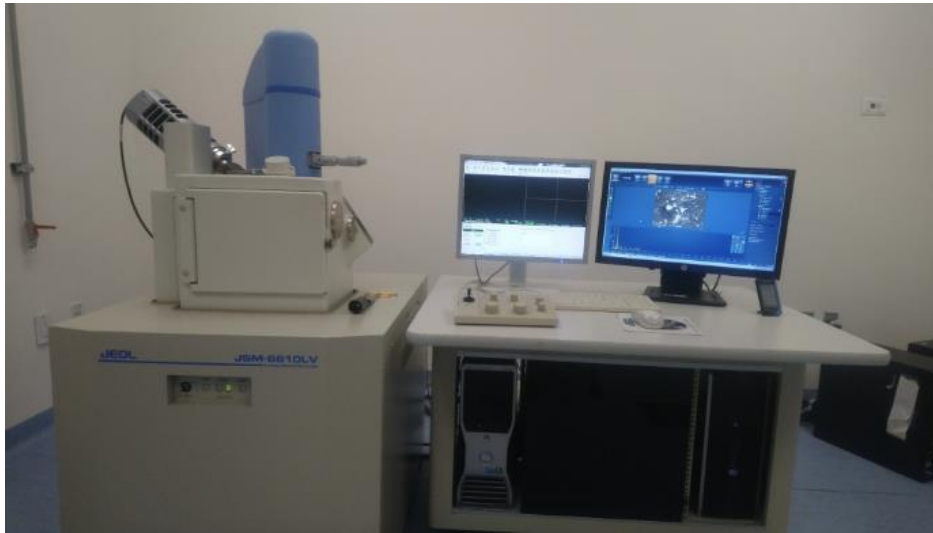


**Fig. 2.4:** Microscopio de fuerza atómica Park XE7 (Park Systems) del Laboratorio de Caracterización de Materiales de la FCFM-BUAP.

## 2.4. Caracterización de las NPECs mediante SEM

Se tomó uno de los tubos cónicos con las NPECs liofilizadas y se siguió el mismo proceso de resuspensión de las NPECs liofilizadas con 1.5 mL de AD. Se tomó una QCM de 30 MHz (AG

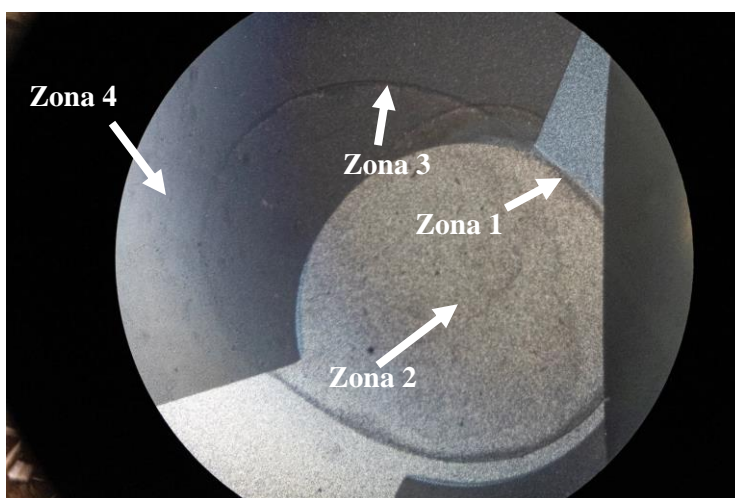
Electrónica), se abrió con un mini taladro y posteriormente se le hizo un tratamiento UV-Ozono por espacio de 1 minuto con un UV Ozone ProCleaner™ Plus (BioForce Nanosciences) en una de sus caras y se repitió el mismo tratamiento en la otra cara. Posteriormente, se le hizo un barrido de frecuencias desde 29.85 MHz a 30.15 MHz en pasos de 1 kHz en un circuito divisor de voltaje con una resistencia en serie  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$  (**Fig. 1.13**), con ayuda de un generador de funciones 33612A (*Keysight*), un osciloscopio DSOX4024A (*Keysight*) y un *script* desarrollado en *Matlab* (CAOyF, versión R2017a), para determinar su frecuencia de resonancia  $f_0$ . Después, se tomó 1  $\mu\text{L}$  de las NPECs liofilizadas resuspendidas y se depositó sobre uno de los electrodos de la QCM y se repitió el mismo procedimiento con el otro electrodo. Posteriormente, se le hizo un nuevo barrido de frecuencias en el mismo rango de frecuencias a la QCM con las NPECs depositadas para determinar la nueva frecuencia de resonancia  $f_{0,\text{NPECs}}$ . Se calculó el cambio en la frecuencia de resonancia  $\Delta f$  y con la Ecuación de Sauerbrey (1.61) se calculó la masa depositada de NPECs.



**Fig. 2.5:** Microscopio electrónico de barrido JSM – 6610 (JEOL) del CUCEI de la Universidad de Guadalajara [60].

Finalmente, las NPECs depositadas en la QCM fueron analizadas mediante un microscopio electrónico de barrido JSM-6610 (JEOL, **Fig. 2.5**), con un voltaje acelerador de 15 kV en aumentos que van de los 1290x a los 86400x en cuatro zonas diferentes de la superficie de la QCM: **zona 1**) borde de la gota de NPECs en el electrodo metálico, **zona 2**) centro del electrodo metálico, **zona 3**) borde de la gota de NPECs en el cristal de cuarzo y **zona 4**) cristal de cuarzo (**Fig. 2.6**). En una de las micrografías obtenidas se midieron los diámetros hidrodinámicos promedio de 500 NPECs y

los resultados se compararon con los obtenidos mediante AFM.



**Fig. 2.6:** QCM con las NPECs depositadas vista bajo el microscopio óptico con un aumento de 5x y las diferentes zonas de análisis.

## 2.5. Caracterización de las NPECs mediante FT-IR

Se pesaron 0.6274 g de EC con 48% de etilos y una viscosidad de 4 cP y se depositaron en un tubo cónico de 1.5 mL. Se tomó uno de los tubos cónicos con las NPECs liofilizadas cuya masa era de 0.88 mg y el tubo cónico con la EC y ambas muestras se caracterizaron mediante un espectrómetro infrarrojo Vortex70 (Bruker) ubicado en el DITCo de la BUAP para obtener su espectro infrarrojo de transmitancia y comparar los grupos funcionales presentes en la EC y en las NPECs.

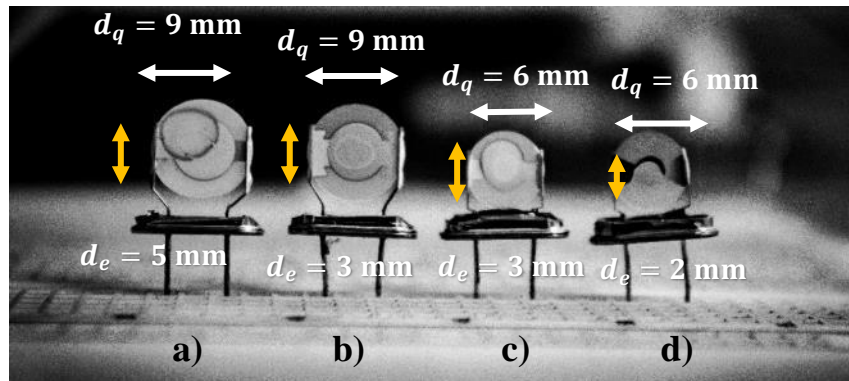
## 2.6. Construcción de Sensores QCM/NPECs

Se tomaron cuatro QCMs con una frecuencia de resonancia según el fabricante de  $f_{o,f} = 5$  MHz, cuatro de  $f_{o,f} = 12$  MHz, cuatro de  $f_{o,f} = 20$  MHz y cuatro de  $f_{o,f} = 30$  MHz (AG Electrónica), siendo un total de 16 QCMs, **Tabla 2.2 y Fig. 2.7**, y se les hizo un barrido de frecuencias de los  $f_{o,f} - 150$  kHz a los  $f_{o,f} + 150$  kHz en pasos de 100 Hz a través de un circuito divisor de voltaje con una resistencia en serie  $R_s = 1$  k $\Omega$ , usando el mismo sistema mencionado en la **sección 2.4 (Fig. 2.8)**. Posteriormente, con ayuda de las ecuaciones (1.71)-(1.76) y de la frecuencia de resonancia  $f_{o,c}$  obtenida se calcularon los parámetros eléctricos del circuito equivalente

Butterworth Van-Dyke  $R_m$ ,  $L_m$ ,  $C_m$ ,  $C_o$  y  $Q$  y se graficaron las curvas de impedancia  $|Z|$  con ayuda de otro *script* desarrollado en *Matlab* (CAOyF, versión R2017a, **Fig. 2.9**) que hace uso de las ecuaciones (1.77)-(1.79). Cada barrido de frecuencia se realizó un total de 10 veces, después de calcularon los voltajes mínimos  $V_{\min}$  y máximos  $V_{\max}$  de salida, frecuencias de resonancia  $f_{o,c}$  y antiresonancia  $f_{p,c}$  (asociadas al máximo del voltaje de salida  $V_{\max}$ ) promedio y se utilizaron para determinar los parámetros eléctricos promedio y, posteriormente, obtener el espesor promedio de los electrodos  $t_e$  con ayuda de la ecuación (1.71).

**Tabla 2.2:** Frecuencia de resonancia según el fabricante  $f_{o,f}$ , resistencia en serie equivalente  $R_{s,eq}$ , capacitancia de carga  $C_c$  ( $C_o$ ), rango de temperaturas de trabajo RTT, tolerancia de frecuencia  $\Delta f_c/f_f$  y cantidad de QCMs empleadas.

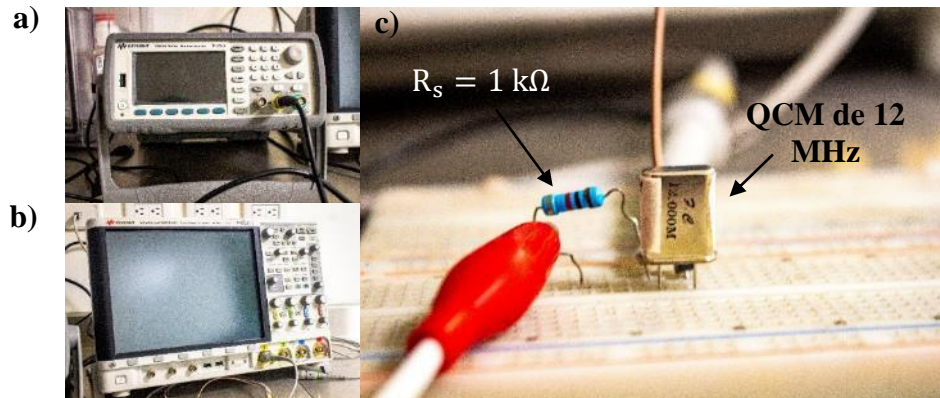
$f_{o,f}$ [MHz]	$R_{s,eq}$ [ $\Omega$ ]	$C_c$ ( $C_o$ ) [pF]	RTT	$\Delta f_c/f_f$ [ppm]	Cantidad
5	50	18	-20 °C ~ + 70 °C	$\pm 20$	4
12	30 (máx.)	30 (máx.)			4
20	25 (máx.)	18			4
30		16, 20, 30		$\pm 10, \pm 15, \pm 20, \pm 30, \pm 50$	4



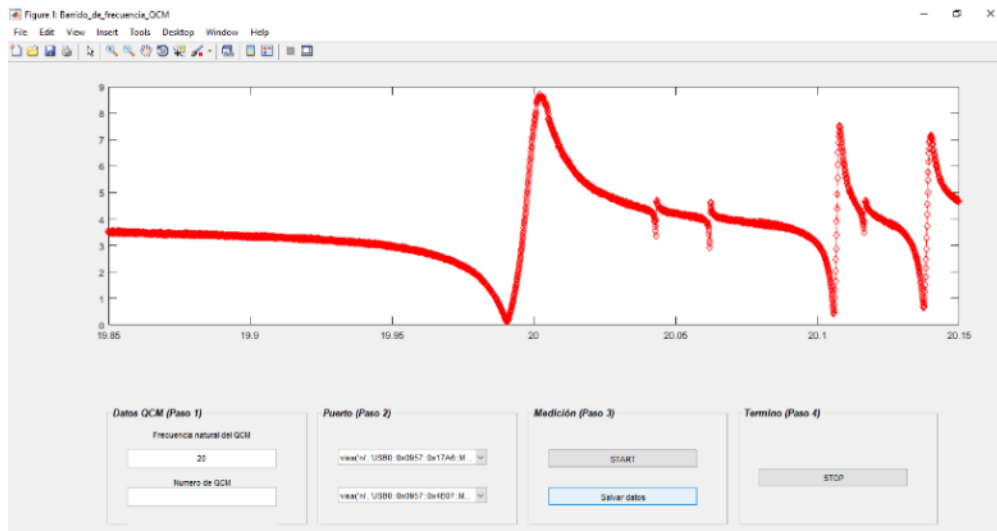
**Fig. 2.7.** QCMs de a) 5 b) 12, c) 20 y d) 30 MHz empleados, en flechas blancas se muestra el diámetro del cristal y en flechas amarillas el diámetro del electrodo.

Con ayuda de un mini taladro se abrieron las 16 QCMs, se midieron los diámetros del cristal de cuarzo  $d_q$ , los electrodos  $d_e$  y con ayuda de la ecuación (1.68) se calculó el espesor del cristal  $t_q$  (asumiendo  $f_{CU} = f_{o,f}$ , **Tabla 2.3**) y nuevamente se les hicieron 10 barridos de frecuencia a cada una para determinar los valores promedio de sus parámetros eléctricos  $R_m$ ,  $L_m$ ,  $C_m$ ,  $C_o$  y  $Q$ , frecuencia de resonancia promedio  $f_{o,a}$  y sus curvas de impedancia  $|Z|$  estando abiertas.

Posteriormente, a las 16 QCMs se les aplicó un tratamiento UV-Ozono con el equipo anteriormente descrito por espacio de 1 minuto en ambas caras y nuevamente se les hicieron 10 barridos de frecuencia para determinar los valores promedio de sus parámetros eléctricos, frecuencia de resonancia promedio  $f_{o,UVO}$  y sus curvas de impedancia después del tratamiento.



**Fig. 2.8.** Sistema para realizar el barrido de frecuencias: **a)** generador de funciones, **b)** osciloscopio y **c)** divisor de voltaje sobre un protoboard.



**Fig. 2.9.** Interfaz del *script* de *MatLab* para realiza los barridos de frecuencia. Se muestra un barrido hecho a una QCM de 20 MHz.

Se tomó uno de los tubos cónicos con las NPECs liofilizadas y se resuspendieron con AD de tal forma que estas quedaran a una concentración de 1 mg/mL. Se tomaron las 16 QCMs y se les depositó 1  $\mu\text{L}$  de la suspensión de NPECs en AD a 1 mg/mL en uno de sus electrodos y se les

aplicó un tratamiento térmico de 60 °C. Se repitió el mismo procedimiento con el otro electrodo de las QCMs y nuevamente se les hicieron 10 barridos de frecuencia para determinar los valores promedio de los parámetros eléctricos, frecuencia de resonancia promedio  $f_{o,NPECs}$  y curvas de impedancia ya con las NPECs depositadas. Con ayuda de la Ecuación de Sauerbrey (1.61) y el cambio en la frecuencia de resonancia  $|\Delta f| = |f_{o,NPECs} - f_{o,UVO}|$  se calcularon las masas depositadas de las NPECs  $\Delta m$  y sus espesores efectivos  $E_o$  con la ayuda de una versión modificada de la Ecuación de Sauerbrey:

$$\Delta m = \rho_{EC} A_s E_o$$

$$\rightarrow \Delta f = -\frac{2f_o^2 \Delta m}{\sqrt{\rho_q \bar{c}_{66}} A_s} = -\frac{2f_o^2 \rho_{EC} A_s E_o}{\sqrt{\rho_q \bar{c}_{66}} A_s} = -\frac{2f_o^2 \rho_{EC} E_o}{\sqrt{\rho_q \bar{c}_{66}}} \rightarrow E_o = -\frac{\Delta f \sqrt{\rho_q \bar{c}_{66}}}{2f_o^2 \rho_{EC}} \quad (2.1)$$

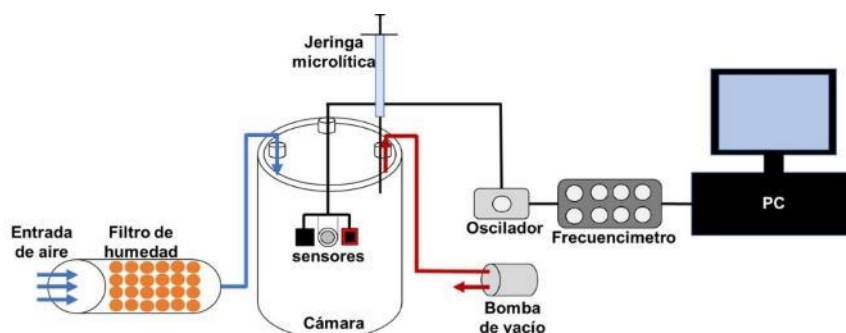
En *Origin* (versión 2022 para estudiantes) se graficaron los cambios en la frecuencia de resonancia  $|\Delta f|$  en función de la masa de las NPECs depositadas y se calculó la sensibilidad másica  $S_m$  de las QCMs en sus diferentes frecuencias de resonancia, 5, 12, 20 y 30 MHz, mediante un ajuste lineal ( $|\Delta f| = S_m \Delta m$ ). Se compararon las sensibilidades másicas en función de las frecuencias de resonancia 5, 12, 20 y 30 MHz y estos resultados fueron comparados con las sensibilidades másicas teóricas obtenidas con la Ecuación de Sauerbrey (1.61), es decir, con la constante  $C_{QCM}$ .

## 2.7. Sensado de VOCs con Sensores QCM/NPECs

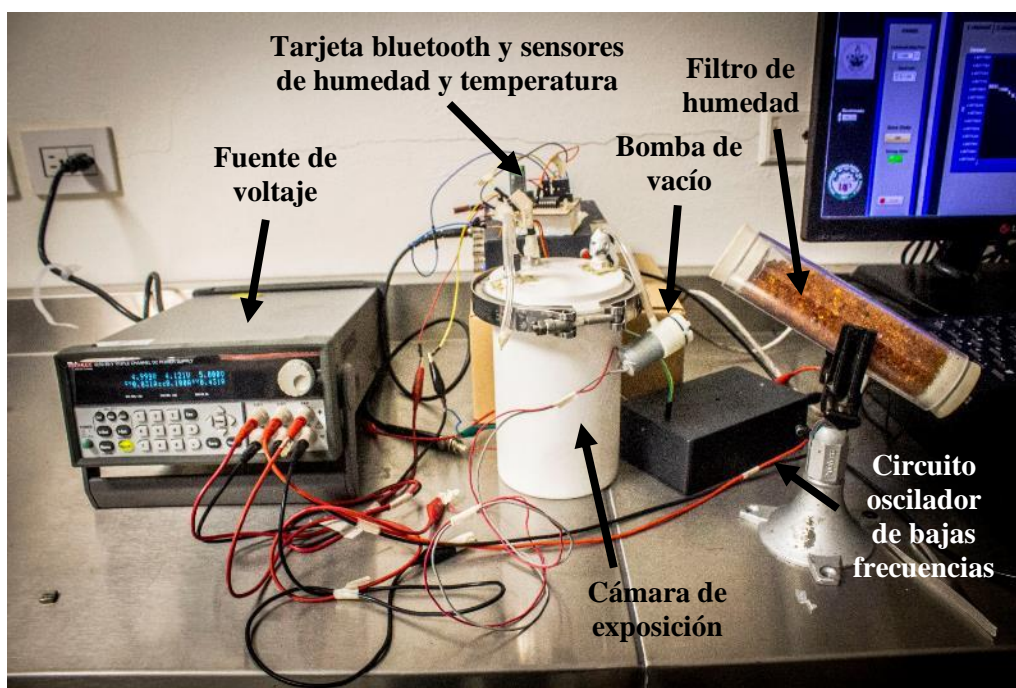
El diagrama del arreglo experimental empleado para el sensado de los VOCs con los sensores QCM/NPECs se muestra en la **Fig. 2.10** y su implementación en la **Fig. 2.11** cuya fuente de poder era una fuente de voltaje 2231A – 30 – 3 (Keithley). Los sensores fabricados son colocados en una cámara de 1 L de volumen que cuenta con sensores de humedad y temperatura. El sensor QCM/NPECs se conecta a un circuito oscilador que se “amarra” a la frecuencia de resonancia del sensor  $f_{o,NPECs}$ , haciendo que este oscile y, finalmente, el circuito oscilador envía una señal de voltaje de salida cuya frecuencia es la del sensor  $f_{o,NPECs}$ .

Para los sensores que operan en 5 y 12 MHz se utilizó el circuito oscilador que se muestra en la **Fig. 2.12a** y para los sensores que operan en 20 y 30 MHz se utilizó el circuito en la **Fig. 2.12b**. La señal de salida que envían ambos circuitos llega a un frecuencímetro, el cual mide la frecuencia de dicha señal y la envía a una computadora donde mediante un *software* desarrollado en *LabView* (versión 2016) se grafica la frecuencia de oscilación del sensor en función del tiempo.

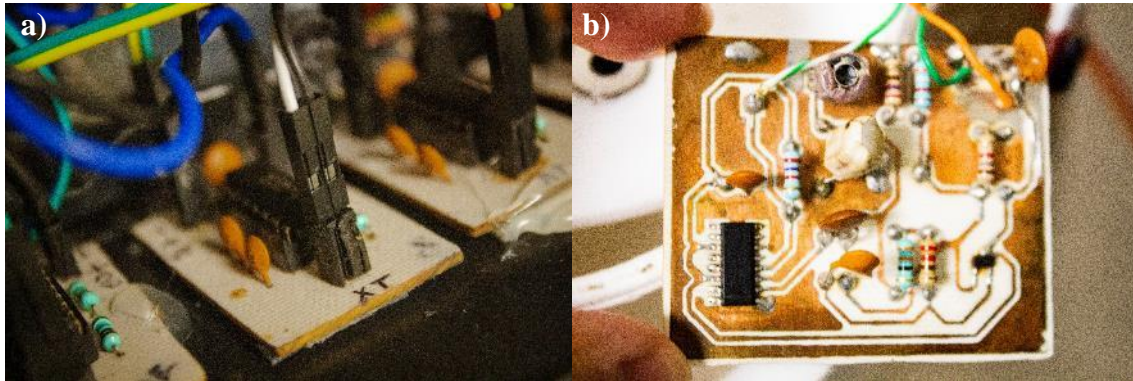
Un sensor de cada frecuencia de oscilación, 5, 12, 20 y 30 MHz, fue expuesto a tres VOCs: etanol, etil acetato y heptano (**Fig. 2.13**) y se estudió sus respuestas. El sensado de los VOCs fue hecho a una temperatura de 20 °C. Una vez que el sensor QCM/NPECs fue conectado al circuito oscilador y la cámara fue sellada, se inyectó aire con humedad relativa alta (entre 30% – 60%) dentro de la cámara con la bomba de vacío. Usando un filtro de humedad hecho de sílica y la bomba de vacío se bajó la humedad relativa dentro de la cámara a un valor del 20%. Una vez alcanzado el valor, se dejó estabilizar al sensor por 5 minutos y se procedió a inyectar 5, 10 y 15  $\mu\text{L}$  del VOC de interés, con intervalos de desorción del sensor mediante la inyección de aire exterior, para la recuperación de las condiciones de humedad relativa (20%) y temperatura (20 °C).



**Fig. 2.10.** Esquema del arreglo experimental para el sensado de VOCs con los sensores QCM/NPECs.



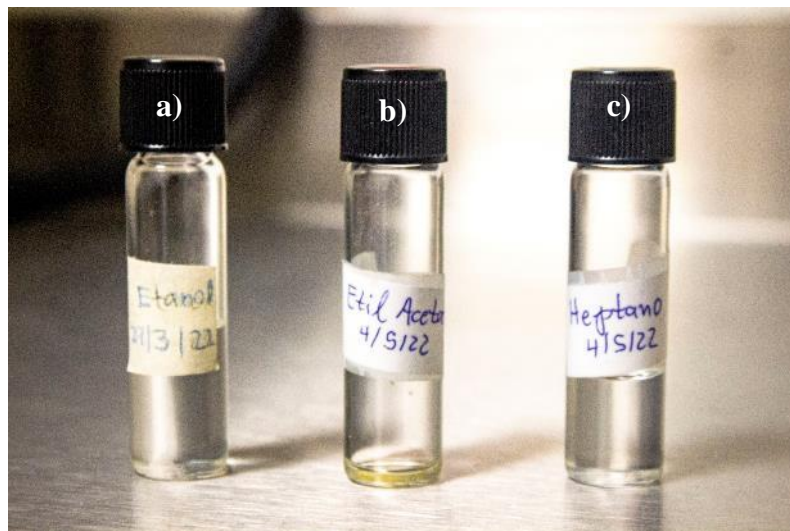
**Fig. 2.11.** Arreglo experimental para el sensado de VOCs con los sensores QCM/NPECs.



**Fig. 2.12:** Circuitos osciladores de **a)** de bajas frecuencias y **b)** de altas frecuencias.

Ese procedimiento se repitió un total de 6 veces por cada VOC, para tener un promedio de la respuesta de cada sensor. Las respuestas obtenidas fueron guardadas para ser graficadas y analizadas posteriormente.

Ya que, como fue expuesto en el **Sección 1. 16**, cada uno de los VOCs posee propiedades y estructuras diferentes, por lo que su concentración en partes por millón (ppm) es diferente aún así se dispersen en un mismo volumen. Por lo que con ayuda de la ecuación (1.120) y las propiedades físico químicas expuestas anteriormente, se calcularon las concentraciones que estos compuestos tienen en la cámara de exposición una vez inyectados y dispersados (**Tabla 2.4**).



**Fig. 2.13:** VOCs sensados en viales **a)** etanol, **b)** etil acetato y **c)** heptano.

## 2.8. Obtención de la Viscosidad Efectiva del Corte AT del Cristal de Cuarzo

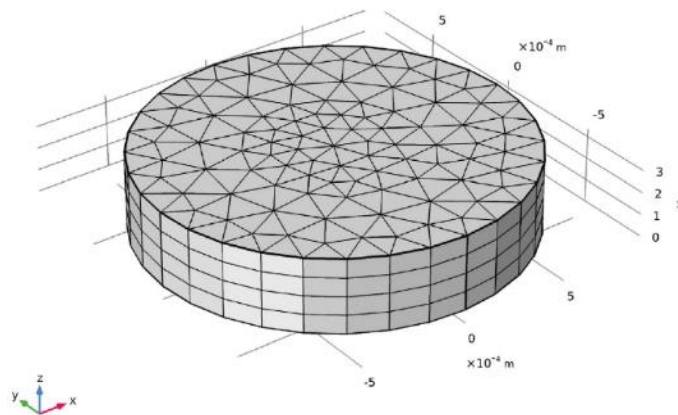
Se tomaron los valores obtenidos de la resistencia de la rama dinámica  $R_m$  de las 16 QCMs estando

cubiertas, se midieron las  $R_m$  de 6 QCMs más por cada frecuencia de resonancia, es decir, 6 de 5 MHz, 6 de 12 MHz, 6 de 20 MHz y 6 de 30 MHz mediante los barridos de frecuencia en los mismos intervalos y tamaño de paso descritos en la **Sección 2.6** y se promediaron sus valores para calcular el valor de la viscosidad efectiva del cristal de cuarzo  $\eta_{eq}$  por cada frecuencia de oscilación usando la ecuación (1.112) y obtener un valor específico para el factor de pérdida estructural efectivo para el cristal de cuarzo  $\xi_{eq}$  por cada frecuencia de resonancia con la ecuación (1.111).

## 2.9. Implementación Computacional del Cristal de Cuarzo

### 2.9.1. Cristal de Cuarzo Resonador de COMSOL

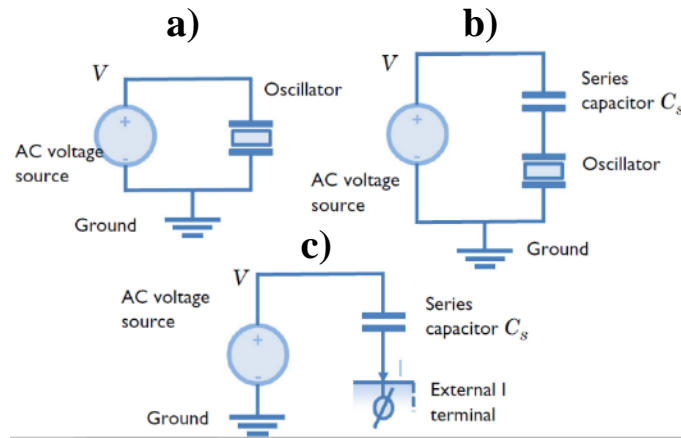
Se estudió y replicó un modelo de un cristal de cuarzo resonador que se encuentra en la galería de aplicaciones (*Application Gallery*) en la página oficial de COMSOL. Se trata de un cristal de cuarzo resonador de corte tipo AT con forma de disco con una frecuencia de resonancia  $f_0 = 5.1116$  MHz con un radio de  $835 \mu\text{m}$  y un espesor de  $334 \mu\text{m}$ . Las constantes elásticas ( $c_E$ ), dieléctricas ( $\epsilon_S$ ) y piezoeléctricas ( $e$ ) del cristal de cuarzo y su corte tipo AT están basadas en el Estándar de la IEEE de 1978 y su comportamiento es simulado mediante el método del elemento finito (FEM) con las ecuaciones discretizadas de la teoría piezoeléctrica expuestas en la introducción. El mallado empleado es importado sin mencionar las dimensiones de los elementos que lo componen (**Fig. 2.14**).



**Fig. 2.14:** Mallado del modelo del cristal de cuarzo resonador de COMSOL con una  $f_0 = 5.1116$  MHz [61].

En el modelo se realizan dos estudios en el dominio de las frecuencias con un barrido

adaptativo. El primer estudio aplica un voltaje alterno  $V_{in}$  con una amplitud de 10 V las caras del cristal de cuarzo resonador (**Fig. 2.15a**). El segundo estudio se trata de un análisis paramétrico donde aplica el mismo  $V_{in}$  en un circuito divisor de voltaje en el que se encuentra el cristal de cuarzo resonador conectado en serie con una capacitancia  $C_s$  (**Fig. 2.1b** y **2.165c**), que toma tres valores: 0.1 pF, 0.4 pF y 1 pF. La frecuencia del  $V_{in}$  es variada de los 5.095 MHz a los 5.13 MHz en pasos de 0.2 kHz. Emplea el barrido adaptativo con la intención de poder hacer un barrido fino de frecuencias con base en un modelo de orden reducido, que hace uso de un solucionador de evaluación de onda de forma asintótica (*asymptotic waveform evaluation* o AWE) con aproximaciones de Padé permitiendo que el tiempo de cómputo sea menor.



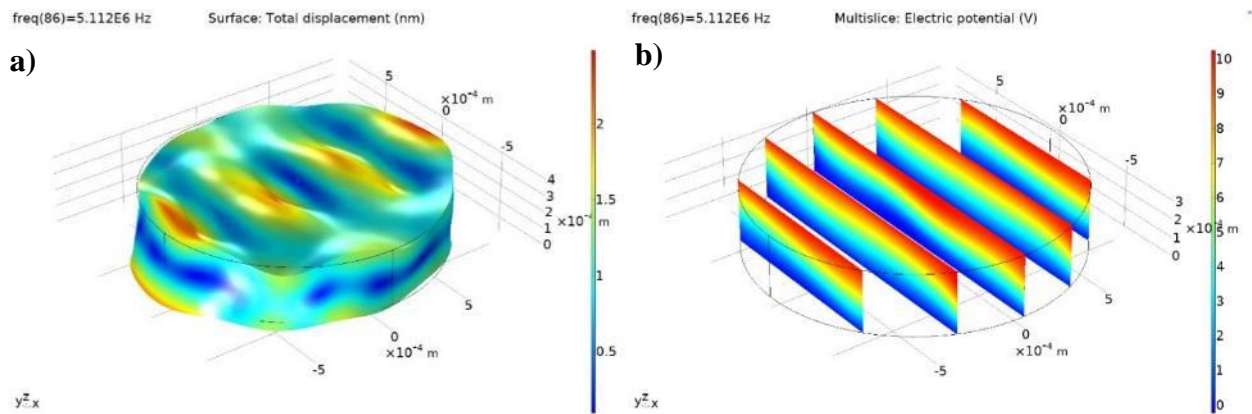
**Fig. 2.15.** a) circuito eléctrico para el primer estudio, b) circuito eléctrico para el segundo estudio y c) como luce este último implementado en COMSOL [61].

El modelo también hace uso del amortiguamiento por histéresis para simular las pérdidas dentro del cristal. Este tipo amortiguamiento es proporcional a la amplitud total del desplazamiento mecánico  $|\mathbf{u}_A|$  y depende de la frecuencia de oscilación. Este es expresado con el factor de pérdida estructural isotrópico  $\xi_{s,i}$ , que se trata de un factor adimensional integrado en la matriz de elasticidad  $c_E$ , tomando la forma de una matriz con coeficientes complejos,

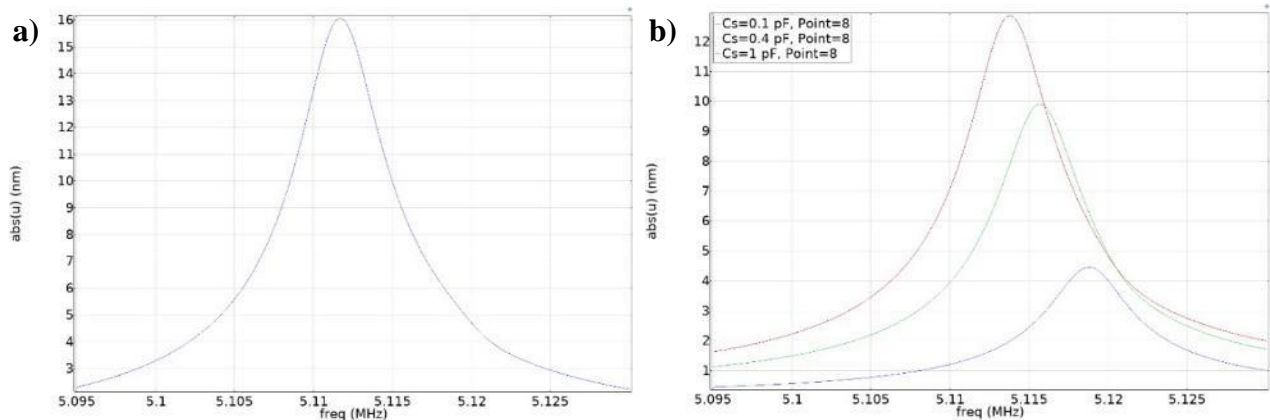
$$c_E \rightarrow (1 + i\xi_{s,i})c_E \quad (2.2)$$

En el modelo  $\xi_{s,i} = 1 \times 10^{-3}$ , sin dar especificaciones. Este amortiguamiento solo es válido en el dominio de las frecuencias, dando resultados erróneos (sobreestimando el amortiguamiento) si la frecuencia de oscilación tiende a cero.

Como resultado el modelo muestra una gráfica 3D del desplazamiento total  $|\mathbf{u}|$  que sufre el cristal en la frecuencia de resonancia en el primer estudio (**Fig. 2.16a**), una gráfica 3D mostrando rebanadas del potencial eléctrico  $\phi$  a través del cristal en el primer estudio (**Fig. 2.16b**), el cual también será referido como voltaje de salida  $V_{out}$ , una gráfica 1D donde muestra la respuesta mecánica del cristal de cuarzo  $abs(u)$  (componente en  $x$  de  $\mathbf{u}$ ) en función de la frecuencia de  $V_{in}$  cuando no hay una capacitancia conectada (**Fig. 2.17a**) y otra gráfica paramétrica 1D donde muestra nuevamente a  $abs(u)$  en función de la frecuencia de  $V_{in}$  con los tres valores distintos de  $C_s$  (**Fig. 2.17b**) [61].



**Fig. 2.16.** Dos gráficas 3D del cristal de cuarzo resonador: **a)** desplazamiento total  $|\mathbf{u}|$  del cristal en la frecuencia de resonancia, **b)** potencial eléctrico  $\phi$  o voltaje de salida  $V_{out}$ , en la frecuencia de resonancia [61].



**Fig. 2.17.** Dos gráficas 1D del cristal de cuarzo resonador: **a)** respuesta mecánica de la estructura cuando no hay una capacitancia  $C_s$  conectada en serie y **b)** la respuesta mecánica de la estructura cuando está conectada en serie con capacitancias  $C_s = 0.1$  pF (azul),  $0.4$  pF (verde) y  $1$  pF (rojo) [61].

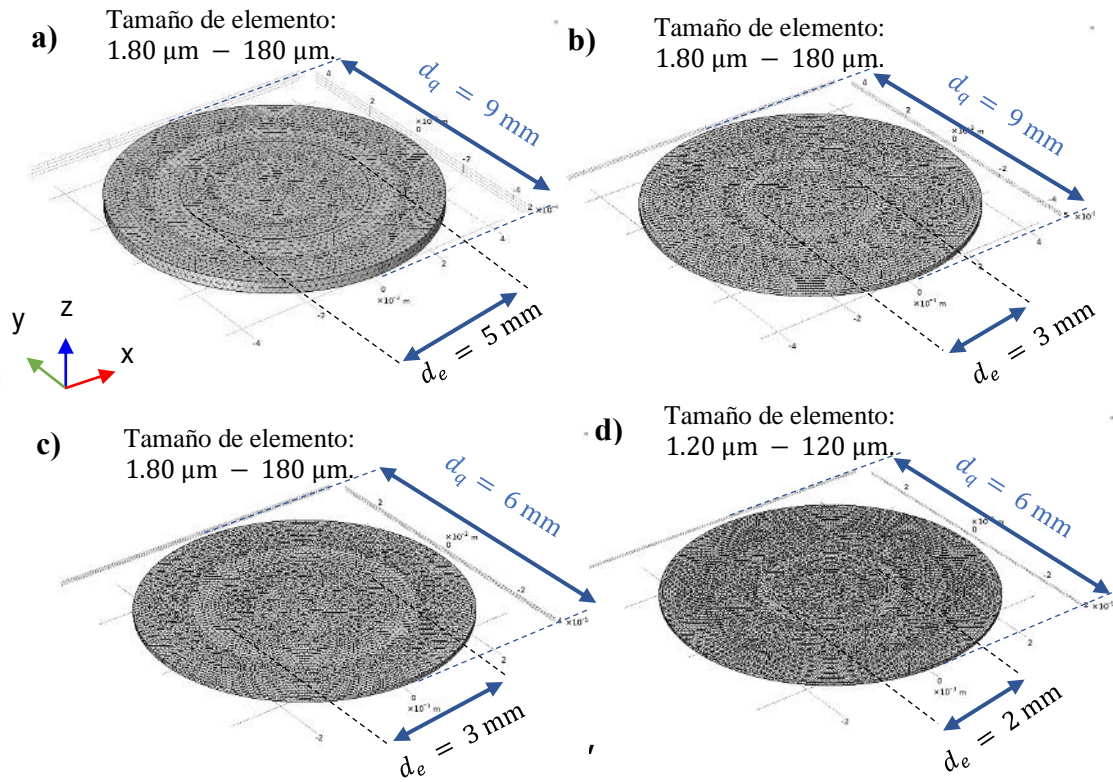
### 2.9.2. Implementación de las QCMs de 5, 12, 20 y 30 MHz con Electrodo Virtuales en COMSOL

Con base en el modelo del cristal de cuarzo resonador de COMSOL se construyeron modelos para las QCMs con  $f_{o,f} = 5, 12, 20$  y  $30$  MHz, siguiendo las dimensiones de los cristales de las QCMs experimentales (**Fig. 2.7**), pero con electrodos virtuales, es decir, solamente se delimitó el área en donde se aplica el  $V_{in}$ . En los cuatro cristales se construyeron varios mallados predeterminados por COMSOL y otros construido manualmente. Sin embargo, se muestran los modelos de las QCM con un mallado “extremadamente fino” en la **Fig. 2.18**. Se tomó en cuenta el estándar de la IEEE 1978 para definir sus constantes  $c_E$ ,  $\epsilon_S$  y  $e$ , específicamente para el corte AT y el amortiguamiento por histéresis con el factor de pérdida estructural isotrópico  $\xi_{s,i} = 1 \times 10^{-3}$  y el valor obtenido a partir de las ecuaciones (1.110) y (1.111), es decir, el factor de pérdida estructural efectivo para el cuarzo  $\xi_{eq}$  en función de la viscosidad efectiva del cristal de cuarzo  $\eta_q$  (**Sección 2.8**), el cual depende del espesor del cristal  $t_q$ , la resistencia de la rama dinámica del circuito equivalente Butterworth Van-Dyke  $R_m$  y del área piezoeléctricamente activa  $A_S$ .

Se llevaron a cabo varios estudios en el dominio de las frecuencias, similar al descrito para el cristal de cuarzo resonador de 5 MHz de COMSOL, con un circuito divisor de voltaje con resistencias en serie  $R_s = 1 \text{ k}\Omega, 10 \text{ k}\Omega$  conectada con uno de los electrodos (**Fig. 1.13**). En este caso se optó por no hacer uso del AWE para acortar el tiempo de cómputo. En dichos estudios se aplicó un voltaje alterno  $V_{in}$  con una amplitud de  $10 \text{ V}$  a través del circuito divisor de voltaje y se midió el voltaje de salida  $V_{out}$  con respecto a la tierra en el electrodo conectado a la  $R_s$ , imitando el proceso seguido para los barridos de frecuencia. Se graficó la componente en  $x$  de la amplitud de desplazamiento mecánico  $\text{abs}(u)$  tanto sobre el cristal (3D) como en una gráfica de línea (1D) en la frecuencia de resonancia obtenida a partir de las curvas de voltaje de salida simuladas  $V_{out,s}$ . También, a partir de las curvas de voltaje y las ecuaciones (1.99 – 1.103), se obtuvieron los valores de los parámetros eléctricos  $R_m$ ,  $L_m$ ,  $C_m$ ,  $C_o$  y  $Q$  de los modelos computacionales de las QCMs y se compararon con los valores obtenidos experimentalmente en la **Sección 2.6**.

Estos estudios se llevaron a cabo con diferentes mallados para comparar el cambio de los valores obtenidos para la frecuencia de resonancia y las curvas de voltaje de salida simuladas mientras más fino sea el mallado. También, en las figuras anteriores es posible ver que hay una *External I terminal*, la cual se encarga de conectar el circuito eléctrico con el modelo del cristal de

cuarzo, ya que para simular ambos elementos COMSOL hace uso de dos módulos, el de circuitos eléctricos y el de mecánica estructural. Por lo tanto, esa terminal extra es la que hace el acoplamiento de ambos fenómenos.



**Fig. 2.18.** Modelos de las QCMs para su simulación mediante el método del elemento finito en COMSOL: a) 5, b) 12, c) 20 y d) 30 MHz.

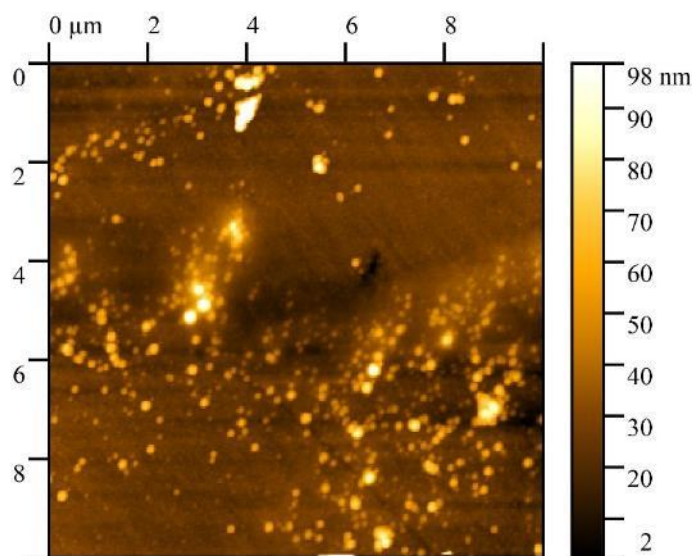
# Capítulo 3

## Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones mediante SEM y FT-IR de las NPECs, así como un nuevo análisis sobre los resultados obtenidos en [14] sobre la caracterización de las NPECs mediante AFM. También, se presentan las sensibilidades máxicas experimentales de las QCMs en 5, 12, 20 y 30 MHz, las curvas de voltaje, parámetros eléctricos y curvas de impedancia de los sensores QCM/NPECs empleados para el sensado de los VOCs en esas cuatro frecuencias, los resultados obtenidos de sus respuestas, así como la comparación de éstas en diferentes frecuencias. Finalmente, se presentan los resultados obtenidos de las simulaciones de las QCMs con electrodos virtuales en esas cuatro frecuencias en cuanto a las curvas de voltaje simuladas, sus parámetros eléctricos, la fuerte influencia del mallado y del factor de pérdida estructural efectivo en los resultados obtenidos y la comparación de estos resultados con los obtenidos experimentalmente.

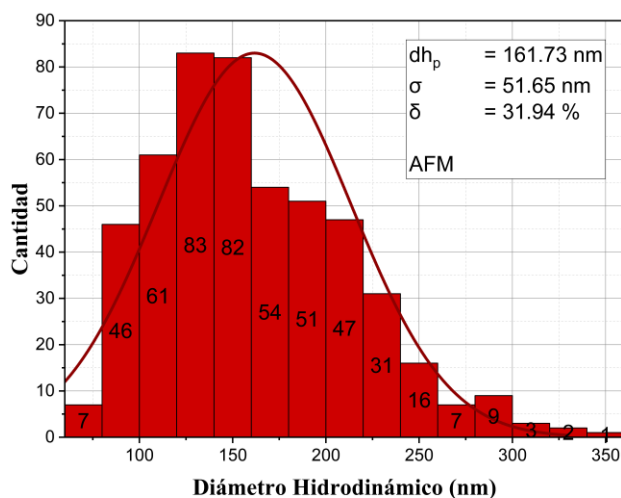
### 3.1. Caracterización de las NPECs mediante AFM

Se midieron los diámetros hidrodinámicos  $d_h$ , es decir, el promedio del diámetro menor y el diámetro mayor de una NP, de un total de 500 NPECs M19L sobre la película de oro de un sustrato ultraplano SPR en la micrografía de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  obtenida mediante AFM [14] (**Fig. 3.1**). Los resultados obtenidos nos indican que el diámetro hidrodinámico promedio de las NPECs M19L cuyas características de síntesis se mencionaron en la **Sección 2.1** es de  $d_{h,p} = 161.73 \pm 51.65 \text{ nm}$  con una dispersión del  $\delta = 31.94\%$ , lo cual nos indica que se tratan de micropartículas. Además de que el método de síntesis no permite tener un control sobre el tamaño de las micropartículas, por ende, se tiene una dispersión alta, siendo el 10% o menor un valor ideal.



**Fig. 3.1:** Micrografía de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  de las micropartículas de EC liofilizadas sobre un sustrato ultraplano para SPR [14].

Los diámetros hidrodinámicos  $d_h$  medidos siguen una distribución Gaussiana. A continuación, se muestra dicha distribución en un total de 15 intervalos y su ajuste en la **Fig. 3.2**.



**Fig. 3.2:** Distribución Gaussiana de los diámetros hidrodinámicos  $d_h$  medidos mediante AFM de las micropartículas M19L.

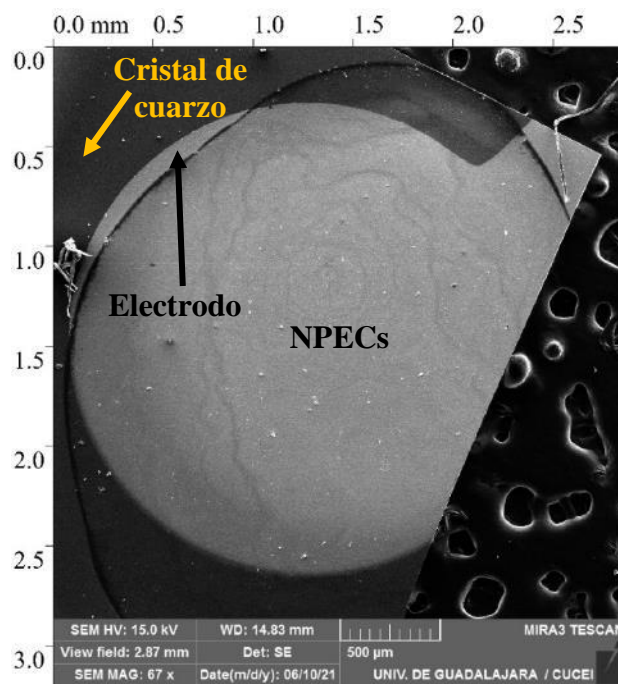
Los diámetros hidrodinámicos  $d_h$  varían desde los 65.10 nm hasta los 348.82 nm, con un rango de 283.71 nm y una varianza de  $\sigma^2 = 2668.04$ , mostrando nuevamente esa alta dispersión, debida al método de síntesis. También, la caracterización mediante AFM no es adecuada para este tipo de muestra, ya que las micropartículas de EC son muy electrostáticas, lo que provocaba que se adhirieran a la punta del cantiléver. Esto hacía muy difícil su caracterización y se obtenían micrografías con varios errores, expresados en el trabajo [14].

### 3.2. Caracterización de las NPECs mediante SEM

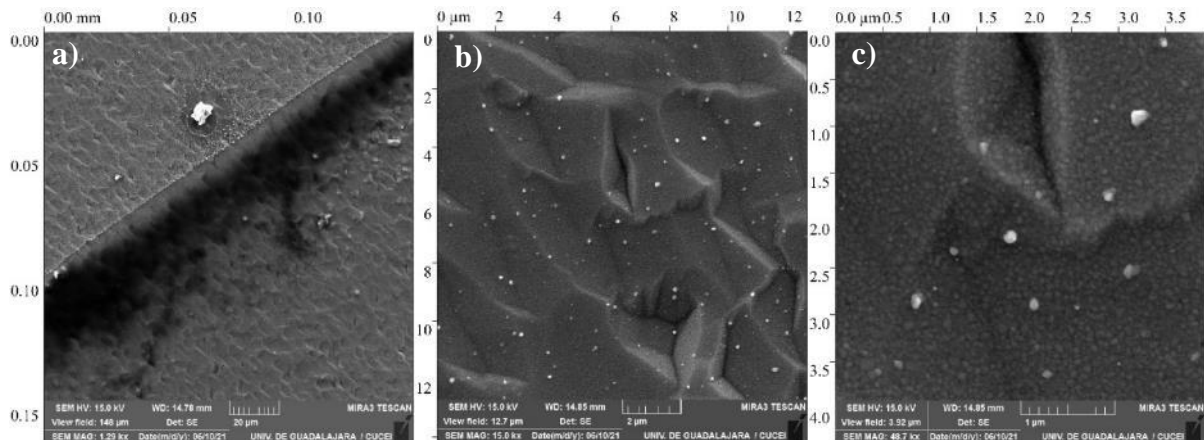
Las micrografías obtenidas mediante SEM de las NPECs sobre la QCM de 30 MHz muestran cómo están distribuidas las NPECs sobre la superficie rugosa de los electrodos de plata, cuyo diámetro es de 2 mm. En la **Fig. 3.3** se muestra una micrografía de 2.85 mm  $\times$  2.85 mm la vista abierta de la QCM con las NPECs, en donde se puede ver el borde de la gota de NPECs depositadas en color negro, cubriendo tanto al electrodo como al cristal de cuarzo. Ese color se debe a que hay una gran concentración de NPECs.

En la **Fig. 3.4** se muestran las micrografías de la zona 1, borde de la gota de NPECs, con

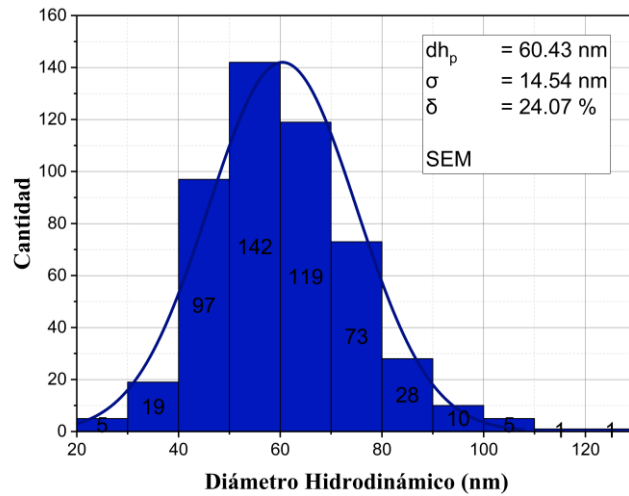
aumentos de **a)** 1290x, **b)** 15000x y **c)** 48700x. En la **Fig. 3.4a** se puede ver claramente el borde de la gota en color negro sobre el electrodo, así como la rugosidad misma de este. También se aprecian algunas aglomeraciones de NPECs que no pudieron separarse bien en la resuspensión o pudiera ser EC que no formó NPs en el proceso de síntesis. En la **Fig. 3.4b** se puede ver aún mejor la superficie rugosa del electrodo en donde están distribuidas las NPECs. Los puntos blancos corresponden a micropartículas de EC, aglomeraciones de NPECs o EC que no formó NPs en el proceso de síntesis. Finalmente, en la **Fig. 3.4c** es donde se pueden con mayor claridad las NPECs y es donde se midieron los diámetros hidrodinámicos  $d_h$  de 500 NPECs.



**Fig. 3.3:** Micrografía de 2.85 mm × 2.85 mm de la vista abierta de la QCM de 30 MHz con las NPECs con un aumento de 67000x.

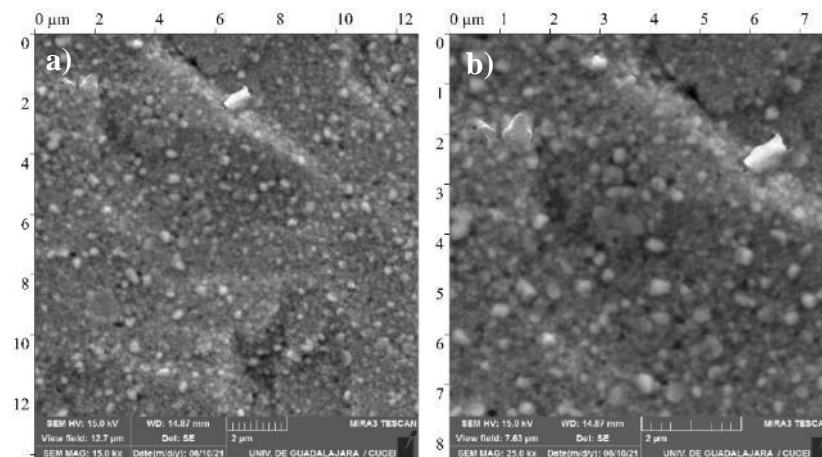


**Fig. 3.4:** Micrografías de SEM de la zona 1 de **a)** 148 μm × 148 μm con aumento de 2900x, **b)** 12.75 μm × 12.5 μm con un aumento de 15000x y **c)** 3.92 μm × 3.92 μm con un aumento de 48700x.



**Fig. 3.5:** Distribución Gaussiana de los diámetros hidrodinámicos  $d_h$  medidos mediante SEM de las NPECs.

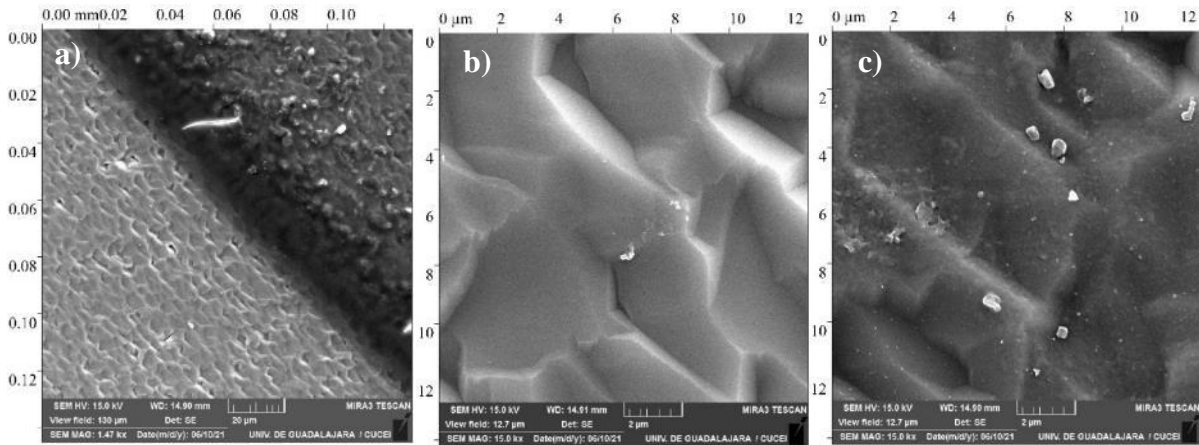
Los resultados muestran que las NPECs tienen un diámetro hidrodinámico promedio  $d_{h,p} = 60.43 \pm 14.54$  nm con una dispersión  $\delta = 24.07\%$ . Los diámetros hidrodinámicos  $d_h$  van desde los 24.71 nm a los 124.03 nm con un rango de 99.32 nm y una varianza de  $\sigma^2 = 211.51$ . Es decir, sí son NPECs ya que su diámetro hidrodinámico promedio  $d_{h,p}$  se encuentra por debajo de los 100 nm. Son resultados que difieren de los obtenidos mediante AFM, pero que sí son precisos debido a los errores que se presentan en AFM, lo que confirma que en el trabajo [14] sí se emplearon NPECs y no micropartículas para la construcción de los sensores QCM y en el sensado de los VOCs. Sin embargo, la dispersión  $\delta$  sigue teniendo un valor alto, mayor al 10%, pero con una varianza Los diámetros hidrodinámicos  $d_h$  medidos también siguen una distribución



**Fig. 3.6:** Micrografías de SEM de la zona 2 de a)  $12.7 \mu\text{m} \times 12.7 \mu\text{m}$  con aumento de 15000x y b)  $7.63 \mu\text{m} \times 7.63 \mu\text{m}$  con un aumento de 25000x.

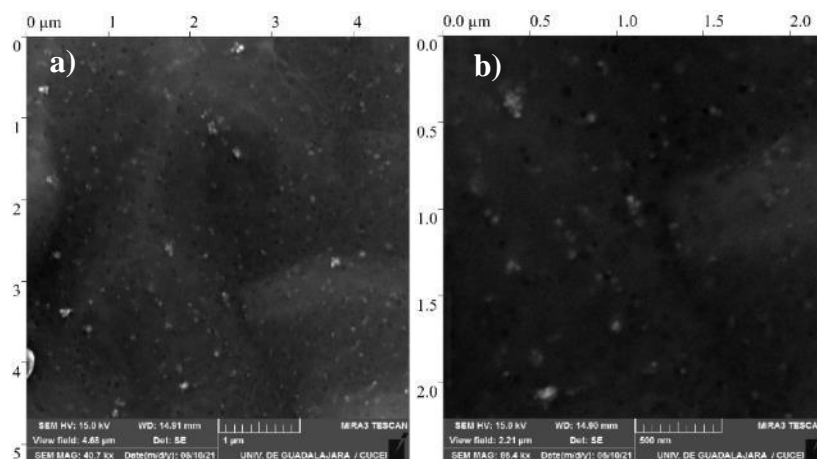
Gaussiana. La distribución con un total de 10 intervalos y su ajuste se muestran en la **Fig. 3.5**.

En la **Fig. 3.6** se muestran las micrografías de la zona 2, que corresponde al centro del electrodo, con aumentos de **a)** 15000x y **b)** 25000x. Ahí mismo podemos ver NPECs con diámetros mayores, pero más espaciadas entre sí con algunas aglomeraciones de NPECs, micropartículas de EC o EC que no formó NPs en el proceso de síntesis.



**Fig. 3.7:** Micrografías de SEM de la zona 3 de **a)**  $130\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m}$  con aumento de 1470x, **b)**  $12.7\ \mu\text{m} \times 12.7\ \mu\text{m}$  con un aumento de 15000x fuera de la gota y **c)**  $12.7\ \mu\text{m} \times 12.7\ \mu\text{m}$  con un aumento de 15000x dentro de la gota.

Finalmente, en la **Fig. 3.7** se muestran las micrografías de la zona 3, que corresponde al borde de la gota de las NPECs en la región del cristal de cuarzo, con aumentos de **a)** 1470x, **b)** 15000x (fuera de la gota), **c)** 15000x (dentro de la gota). En la **Fig. 3.7a** se muestra una vista abierta del borde de la gota de NPECs donde se ve más claramente que estas no poseen una forma esférica y también demuestra que la rugosidad del electrodo se debe precisamente a la rugosidad del cristal de cuarzo. Es decir, no se trata de cristales de cuarzo pulidos, algo característicos de los cristales de cuarzo resonadores comerciales. Los cristales de cuarzo de alta precisión poseen una superficie menos rugosa, lo que se reflejaría en factores de calidad  $Q$  mucho mayores, del orden de  $10^6$ . En la **Fig. 3.7b** se aprecia con mayor detalle la rugosidad del cristal de cuarzo sin NPECs. En la **Fig. 3.7c** se muestran algunas NPECs y aglomeraciones de NPECs, micropartículas de EC o EC que no formó NPs junto con algunas partículas de polvo u otro material. En la **Fig. 3.8** se muestran magnificaciones de la zona 3 dentro de la gota de **a)** 40700x y **b)** 86400x, donde se ven NPECs pero más espaciadas entre sí y con menor resolución. Para poder visualizar a una NPEC por sí sola se requerirá de otra técnica como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para ver con detalle la superficie de las NPECs.

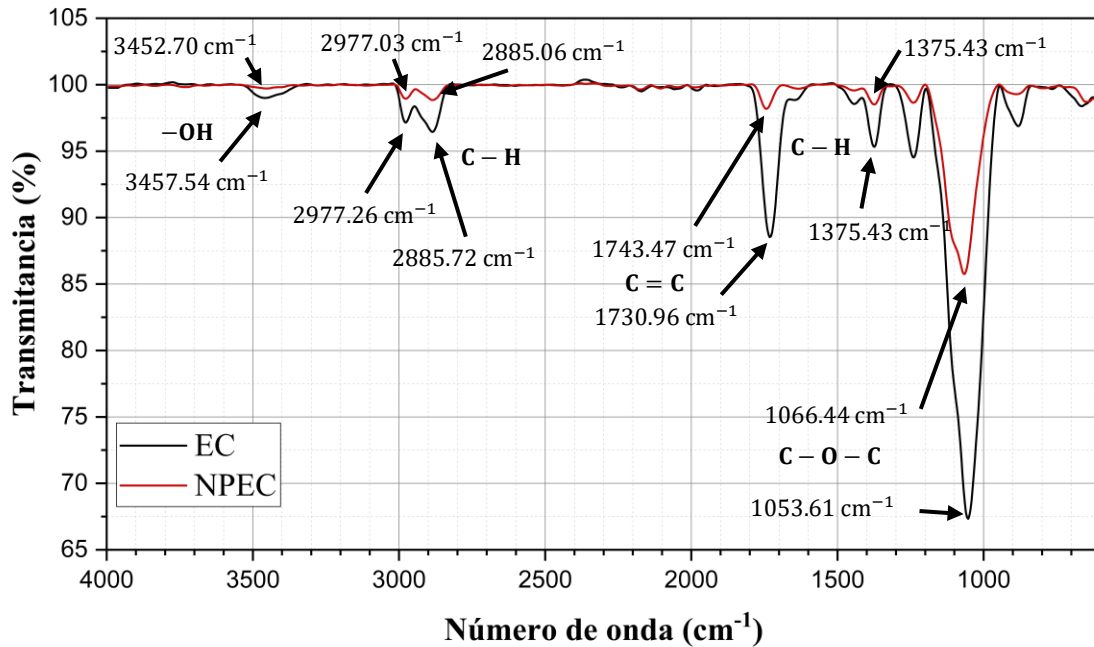


**Fig. 3.8.** Micrografías de SEM de la zona 3 de a)  $4.68 \mu\text{m} \times 4.68 \mu\text{m}$  con aumento de 40700x y b)  $2.21 \mu\text{m} \times 2.21 \mu\text{m}$  con un aumento de 86400x, ambas dentro de la gota.

### 3.3. Caracterización de las NPECs mediante FT-IR

Los espectros de transmitancia infrarrojos obtenidos para las muestras de EC y NPECs son muy similares entre sí (**Fig. 3.9**). Los espectros fueron comparados con los obtenidos en el trabajo [62] donde se caracterizaron las propiedades térmicas y físico químicas de EC y metil celulosa. La diferencia más notable entre la EC y las NPECs es en el porcentaje de transmitancia. En todas las bandas, el porcentaje de transmitancia es menor para las NPECs en comparación con la EC, esto debido a la diferencia de masa en ambas muestras. En la banda que corresponde a los  $1053.61 \text{ cm}^{-1}$  la transmitancia es menor al 70% para el caso de la EC, mientras que para las NPECs la banda que corresponde a los  $1066.44 \text{ cm}^{-1}$  la transmitancia es de aproximadamente 86%. Esta banda se debe a la vibración de estiramiento de grupos funcionales éter, C – O – C. En el extremo izquierdo, en el espectro de la EC está la banda en  $3457.54 \text{ cm}^{-1}$  y en el de las NPECs en  $3452.70 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de estiramiento de grupos funcionales hidroxilos, –OH. Las bandas en  $2977.26 \text{ cm}^{-1}$  y  $2885.72 \text{ cm}^{-1}$  en la EC, y en  $2977.03 \text{ cm}^{-1}$  y  $2885.06 \text{ cm}^{-1}$  en las NPECs corresponden a la vibración de estiramiento de los enlaces C – H. Finalmente, las bandas en  $1375.43 \text{ cm}^{-1}$  en la EC y en  $1374.37 \text{ cm}^{-1}$  en las NPECs corresponden a la torsión de enlaces C – H. Por otro lado, están presentes las bandas  $1730.96 \text{ cm}^{-1}$  para la EC y  $1743.47 \text{ cm}^{-1}$  para las NPECs que corresponden a vibraciones del doble enlace C = C, que no está presente en las unidades anhidroglucosas de la EC pero que sí están presentes en el anillo del tolueno. La EC que se analizó contiene un 5% de tolueno/etanol

80:20 por litro, entonces esas bandas se deben a la presencia del tolueno en las muestras.



**Fig. 3.9.** Espectros FT-IR de la EC en **negro** y NPECs en **rojo**, donde se muestran las bandas características de la EC en ambos casos, a excepción de la del enlace C = C que se debe a la presencia de tolueno.

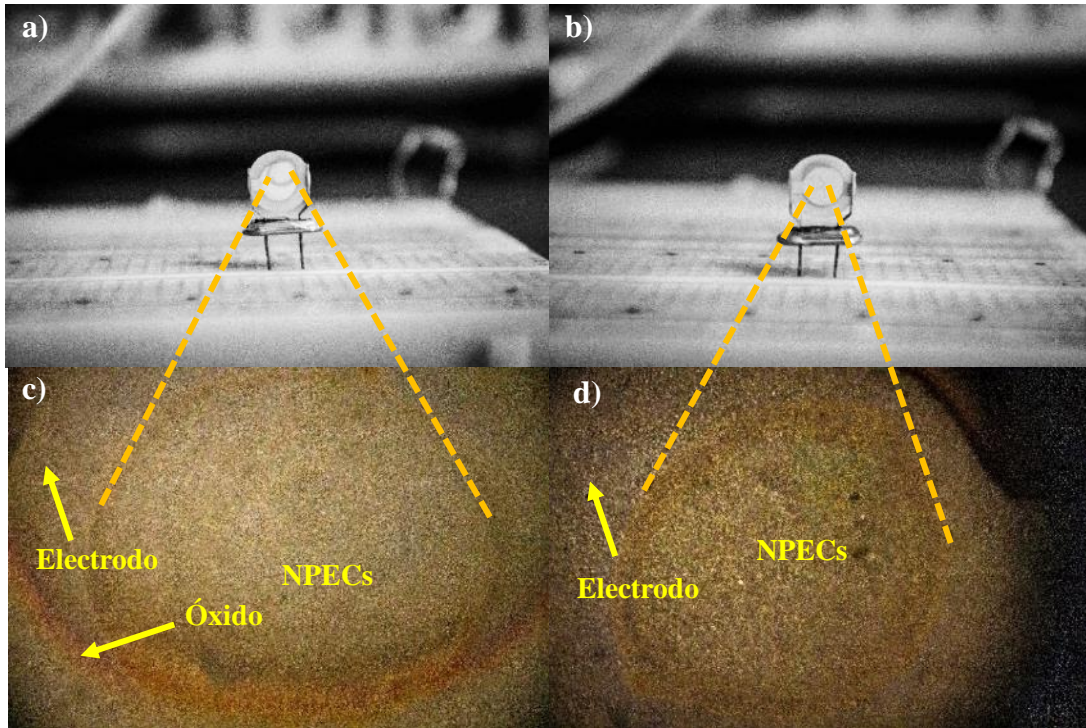
### 3.4. Sensores QCM/NPECs

Los sensores QCM/NPECs fueron etiquetados como se muestra en la **Tabla 3.1**. La distribución de las NPECs en la superficie de los electrodos tiene la misma forma que en las micrografías de SEM, en todas las frecuencias. En las **Fig. 3.10-3.13** se muestran las imágenes de los sensores QCM/NPECs empleados para el sensado de VOCs: 5M2 (5 MHz), 12M3 (12 MHz), 20M2 (20 MHz) y QCM\_41 (30 MHz). Éste último, el de 30 MHz, fue el que se construyó en el trabajo [14] y únicamente se tomaron los datos obtenidos del sensado de los tres VOCs para ser comparados con los datos de los sensores QCM/NPECs de este trabajo.

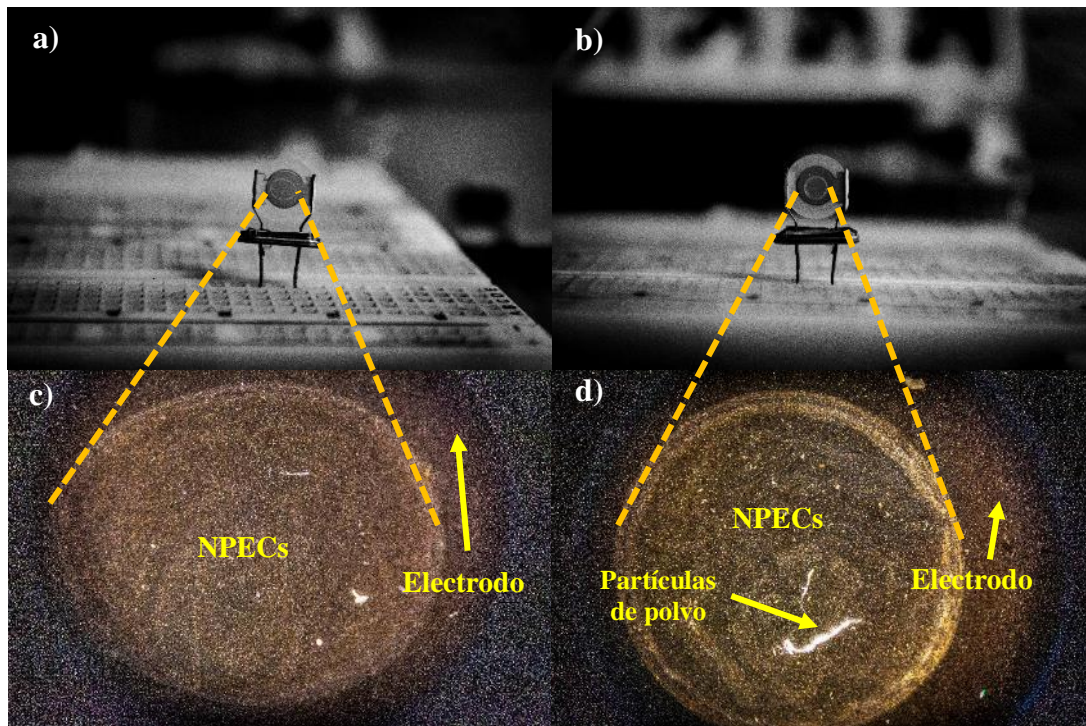
**Tabla 3.1:** Nombres de los sensores QCM/NPECs.

Frecuencia $f_{o,f}$ [MHz]	Nombre
5	5M1
	5M2
	5M3
	5M4
12	12M1
	12M2
	12M3
	12M4
20	20M1
	20M2
	20M3
	20M4
30	30M1
	30M2
	30M3
	30M4
	QCM_41

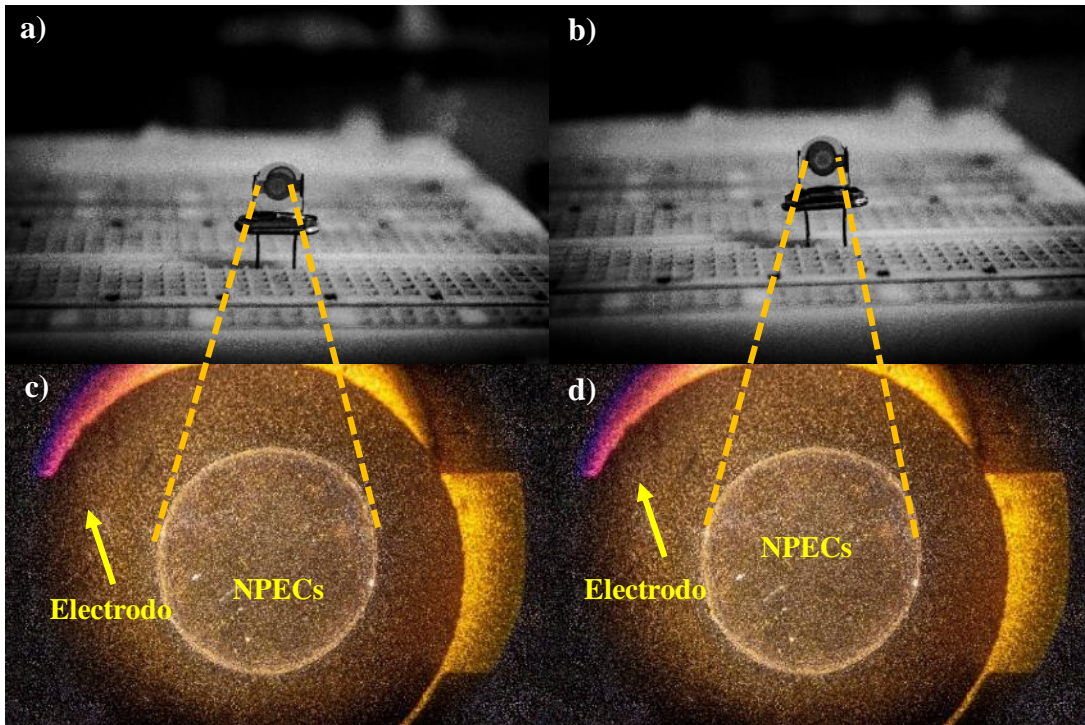
Se tomaron las respuestas obtenidas por el sensor QCM/NPECs QCM\_41 de 30 MHz del trabajo [14] ya que los sensores construidos de 30 MHz en este trabajo no funcionaban al ser conectados en el circuito oscilador de altas frecuencias. Esto se debe al gran amortiguamiento que la masa depositada de NPECs  $\Delta m$  tenía sobre la QCM, a pesar de que estos sensores sí poseían factores de calidad  $Q$  con valores del orden de  $10^3$ . Se tuvieron espesores efectivos  $E_o$  superiores a los 250 nm, que van de los 268 nm a los 427 nm y masas depositadas  $\Delta m$  superiores a los 0.89 ng que van de los 0.96 ng a los 1.53 ng.



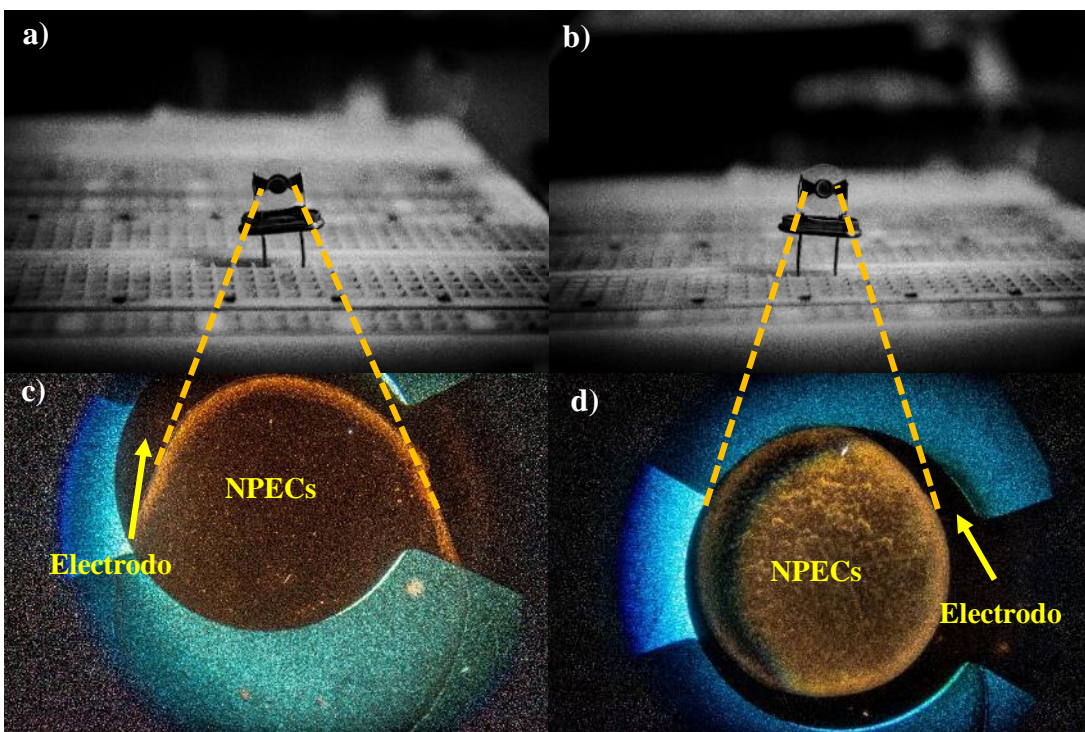
**Fig. 3.10:** Imágenes del sensor QCM/NPECs 5M2 de 5 MHz: **a)** frontal, **b)** trasera y **c)** frontal y **d)** trasera al microscopio óptico con aumento de 5x.



**Fig. 3.11:** Imágenes del sensor QCM/NPECs 12M3 de 12 MHz: **a)** frontal, **b)** trasera y **c)** frontal y **d)** trasera al microscopio óptico con aumento de 5x.

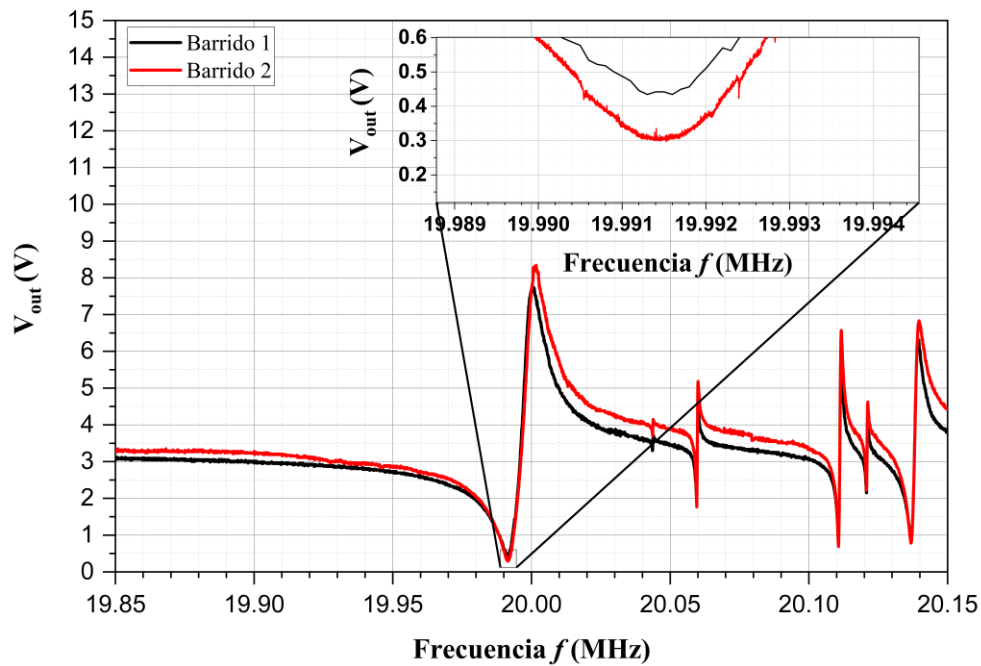


**Fig. 3.12.** Imágenes del sensor QCM/NPECs 20M2 de 20 MHz: **a)** frontal, **b)** trasera y **c)** frontal y **d)** trasera al microscopio óptico con aumento de 5x.



**Fig. 3.13.** Imágenes del sensor QCM/NPECs QCM\_41 de 30 MHz: **a)** frontal, **b)** trasera y **c)** frontal y **d)** trasera al microscopio óptico con aumento de 5x.

La razón por la cual se hicieron 10 barridos de frecuencia por cada etapa de construcción de los sensores es que, por cada barrido de frecuencias, los valores de voltaje mínimo  $V_{\min}$  como los puntos en dónde ocurrían, es decir en la frecuencia de resonancia  $f_0$  eran diferentes (**Fig. 3.14**). Por lo que se optó hacer 10 barridos para obtener un valor promedio de  $V_{\min}$  y  $f_0$  y así determinar los parámetros eléctricos  $R_m$ ,  $L_m$ ,  $C_m$ ,  $C_o$  y  $Q$  con mayor precisión.



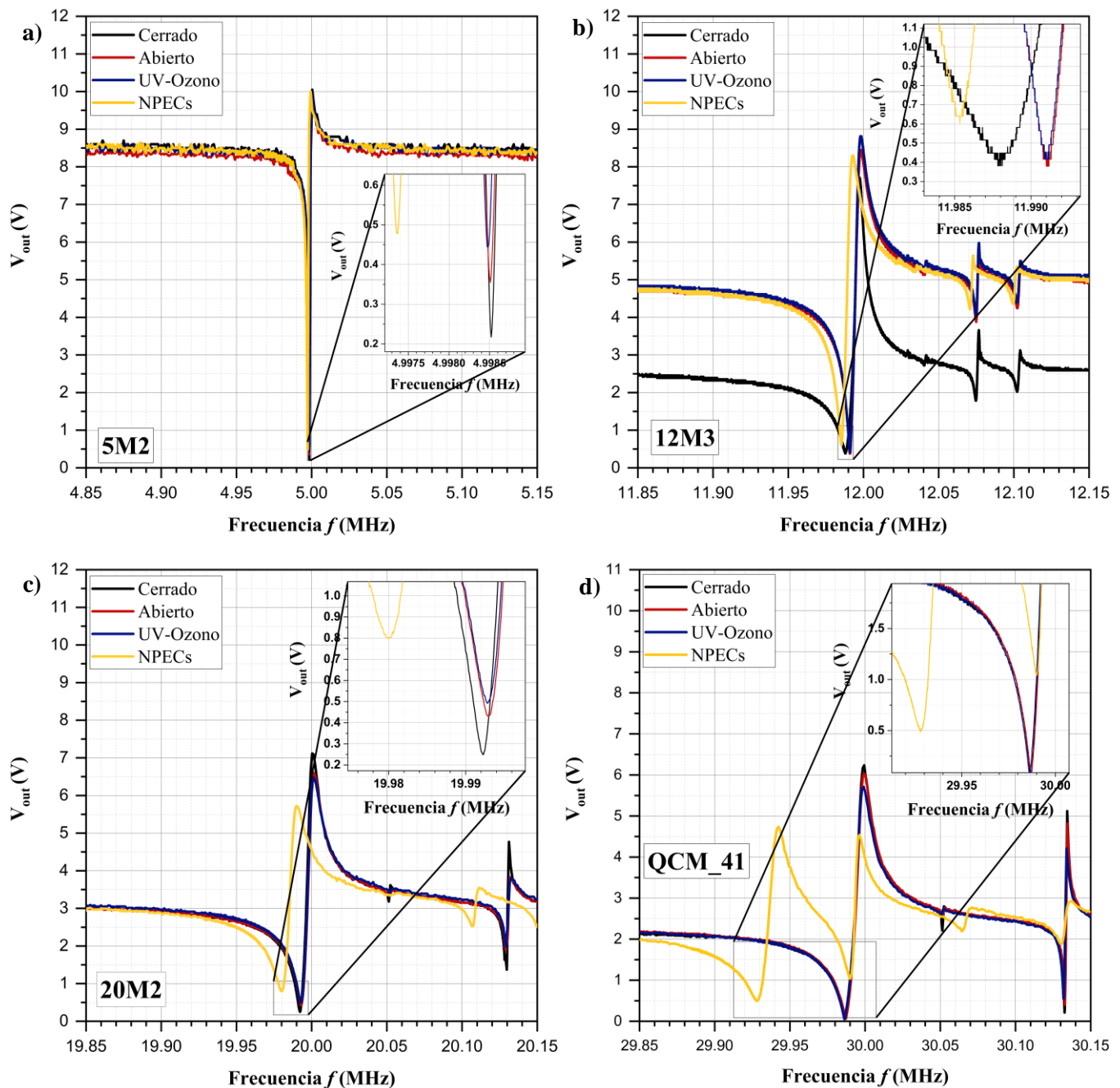
**Fig. 3.14.** Ejemplo de variación entre curvas de  $V_{\text{out}}$  contra frecuencia  $f$  de la misma QCM de 20 MHz.

Las curvas de voltaje de salida  $V_{\text{out}}$  de los sensores QCM/NPECs por cada etapa de construcción que se usaron para el sensado de los VOCs se muestran en la **Fig. 3.15**.

El valor de  $R_m$  fue calculado mediante la siguiente ecuación, la cual se deriva de la Ley de Ohm:

$$R_m = \frac{V_{\min}/10}{1 - V_{\min}/10} R_s. \quad (3.1)$$

Esto es válido, ya que en la resonancia las reactancias capacitivas  $\chi_{C_m}$  y  $\chi_{C_o}$  debido a  $C_m$  y  $C_o$ , respectivamente, y la reactancia inductiva  $\chi_{L_m}$  debido a  $L_m$  del circuito equivalente Butterworth Van-Dyke se anulan, dejando únicamente a  $R_m$ , que no depende de la frecuencia de la señal de voltaje. Ésta es fácil de calcular sabiendo el valor del voltaje mínimo  $V_{\min}$  y el valor de  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$ .



**Fig. 3.15.** Curvas de voltaje de salida  $V_{out}$  de los sensores QCM/NPECs empleados en el sentido de los VOCs en cada una de sus etapas de construcción: **a)** 5M2 de 5 MHz, **b)** 12M3 de 12 MHz, **c)** 20M2 de 20 MHz y **d)** QCM\_41 de 30 MHz.

Los valores obtenidos de los parámetros eléctricos  $R_m$ ,  $L_m$ ,  $C_m$ ,  $C_o$  y  $Q$  fueron obtenidos a partir de las ecuaciones (1.72)-(1.76) y la ecuación (3.1) y de los valores promedios obtenidos de  $V_{min}$  y  $f_o$  se muestran en las **Tablas 3.2-3.5**. También, las curvas de impedancia por cada etapa de construcción  $|Z|$  fueron obtenidas a partir de las ecuaciones (1.77)-(1.79) con ayuda del *script*

desarrollado en *MatLab*.

**Tabla 3.2:** Parámetros eléctricos del sensor QCM/NPECs 5M2 de 5 MHz.

<b>Etapa</b>	<b>R<sub>m</sub> [Ω]</b>	<b>L<sub>m</sub> [mH]</b>	<b>C<sub>m</sub> [fF]</b>	<b>C<sub>o</sub> [pF]</b>	<b>Q</b>
Cerrado	22.81	68.29	14.85	2.363	94031
Abierto	39.24	68.29	14.85	2.363	54654
UV-Ozono	50.43	68.29	14.85	2.363	42528
NPECs	54.07	68.32	14.85	2.363	38672

**Tabla 3.3:** Parámetros eléctricos del sensor QCM/NPECs 12M3 de 12 MHz.

<b>Etapa</b>	<b>R<sub>m</sub> [Ω]</b>	<b>L<sub>m</sub> [mH]</b>	<b>C<sub>m</sub> [fF]</b>	<b>C<sub>o</sub> [pF]</b>	<b>Q</b>
Cerrado	42.21	13.74	12.83	2.041	24520
Abierto	39.56	13.73	12.83	2.041	26157
UV-Ozono	43.57	13.74	12.83	2.041	23750
NPECs	66.37	13.75	12.83	2.041	15598

**Tabla 3.4:** Parámetros eléctricas del sensor QCM/NPECs 20M2 de 20 MHz.

<b>Etapa</b>	<b>R<sub>m</sub> [Ω]</b>	<b>L<sub>m</sub> [mH]</b>	<b>C<sub>m</sub> [fF]</b>	<b>C<sub>o</sub> [pF]</b>	<b>Q</b>
Cerrado	26.14	2.965	21.38	3.402	14248
Abierto	45.15	2.964	21.38	3.402	8247
UV-Ozono	52.61	2.964	21.38	3.402	7078
NPECs	86.60	2.968	21.38	3.402	4303

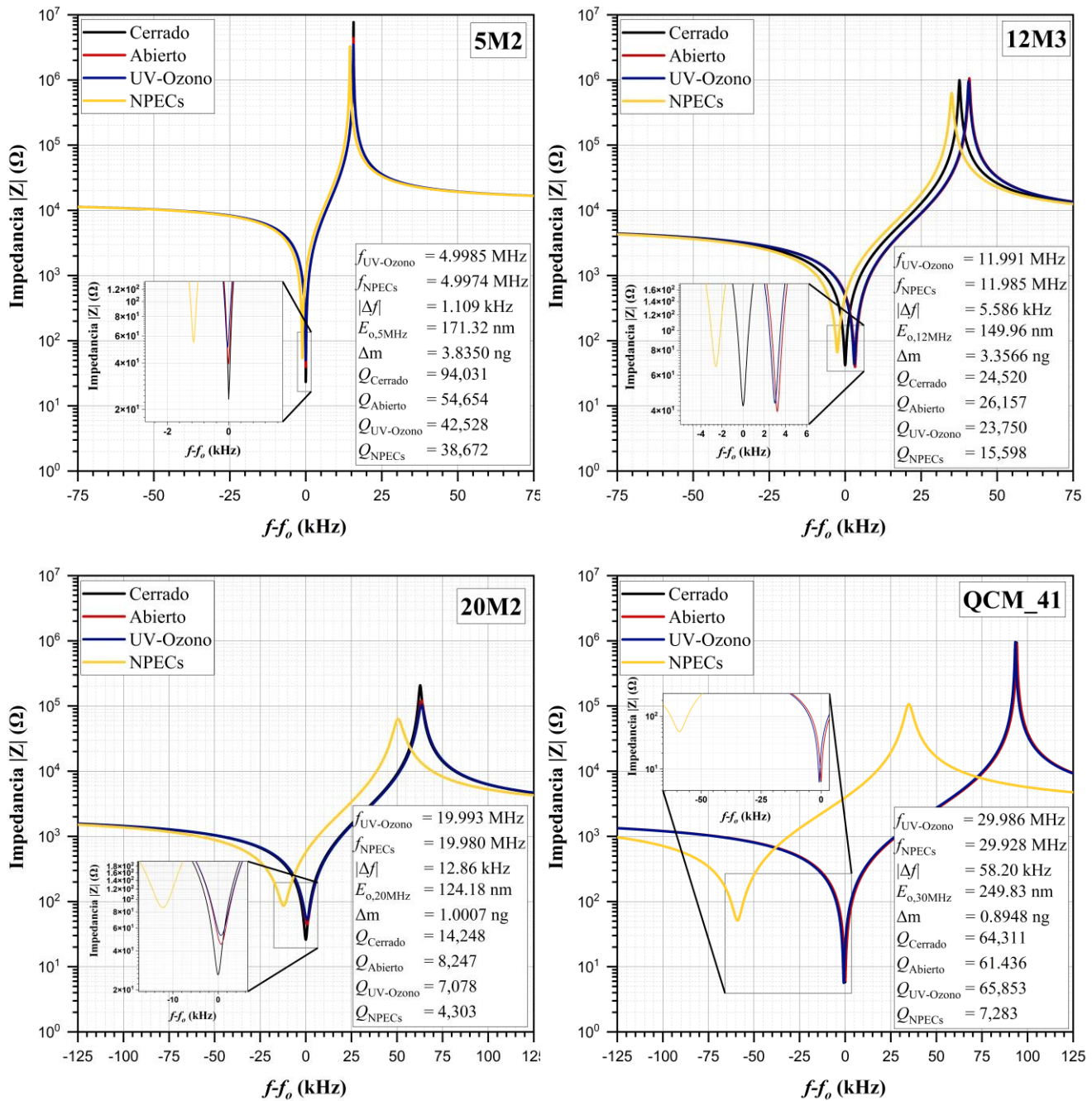
**Tabla 3.5:** Parámetros eléctricos del sensor QCM/NPECs QCM\_41 de 30 MHz.

<b>Etapa</b>	<b>R<sub>m</sub> [Ω]</b>	<b>L<sub>m</sub> [mH]</b>	<b>C<sub>m</sub> [fF]</b>	<b>C<sub>o</sub> [pF]</b>	<b>Q</b>
Cerrado	5.791	1.977	14.25	2.268	64311
Abierto	6.062	1.977	14.25	2.268	61436
UV-Ozono	5.655	1.977	14.25	2.268	65853
NPECs	51.23	1.984	14.25	2.268	7283

De los resultados obtenidos podemos ver que los valores del factor de calidad  $Q$  se encuentra dentro de los valores esperados, es decir, entre  $10^4$  a  $10^5$  cuando estos están cerrados.

Lo que indica que tienen una gran estabilidad al oscilar en su frecuencia de resonancia. Los únicos cuyo factor de calidad se mantiene en ese rango en todas las etapas es en los sensores QCM/NPECs 5M2 y 12M3. El sensor QCM\_41, se mantuvo muy estable, hasta cuando las NPECs fueron depositadas y tuvo una muy buena respuesta hacia los VOCs. También, se confirma el hecho de que, a mayor frecuencia de resonancia, la estabilidad de los sensores es cada vez menor. Pero, el sensor QCM\_41 es una de las pocas excepciones, al presentar valores de  $R_m$  por debajo de los  $10 \Omega$  y por ende altos valores de  $Q$ , superiores a 10000 antes de ser depositadas las NPECs. Aunque, claramente la magnitud de  $Q$  disminuye debido al amortiguamiento que sufre el cristal por cada etapa de construcción, en especial cuando son depositadas las NPECs. Esto es debido al incremento en las fuerzas viscosas por parte de las NPECs, que precisamente la  $R_m$  engloba, ver ecuación (1.75). También, los valores de  $C_m$  y  $C_o$  se mantienen constantes en cada etapa, debido a la forma en la que están definidos en las ecuaciones (1.72) y (1.73). El valor de  $L_m$  varía ligeramente debido a los cambios pequeños que hay en las frecuencias de resonancia de cada etapa, ver ecuación (1.74).

Las curvas de impedancia  $|Z|$  (**Fig. 3.16**) solo muestran un mínimo global, cuyo valor es  $R_m$ , y un máximo global, a diferencia de las curvas de voltaje de salida  $V_{out}$ . Esto se debe a que las curvas de impedancia solo están basadas en los parámetros eléctricos obtenidos a partir de la frecuencia de resonancia  $f_o$ , es decir, del mínimo global de las curvas de voltaje. Si se calcularan los parámetros de las otras frecuencias, la de los mínimos locales y se incluyeran en las funciones de impedancia (1.77)-(1.79), se obtendrían de igual forma esos mínimos locales, que corresponden a frecuencias parásitas, debidas a las imperfecciones del cristal de cuarzo.



**Fig. 3.16.** Curvas de impedancia  $|Z|$  de los sensores QCM/NPECs para el sentido de los VOCs: a) 5M2 de 5 MHz, b) 12M3 de 12 MHz, c) 20M2 de 20 MHz y d) QCM\_41 de 30 MHz.

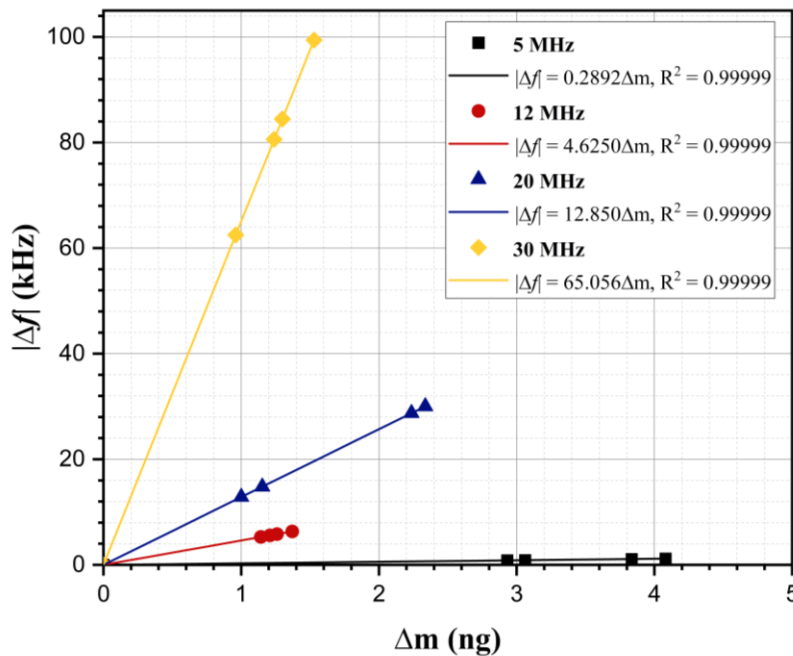
### 3.5. Sensibilidad Másica de las QCMs en Diferentes Frecuencias

Con base en los cambios de frecuencia  $|\Delta f|$  y la masa de las NPECs depositadas  $\Delta m$  se calculó la sensibilidad másica de las QCMs en las 4 frecuencias estudiadas en este trabajo: 5 MHz, 12 MHz, 20 MHz y 30 MHz. Para ello se consideró un ajuste lineal en el que el cambio de

frecuencia se representa mediante la siguiente función:

$$|\Delta f| = S_m \Delta m, \quad (3.2)$$

donde  $S_m$  representa la sensibilidad másica de las QCMs. En realidad, se trata de la sensibilidad másica experimental, ya que esta ecuación tiene la misma forma que la de Ecuación Sauerbrey, por lo que la sensibilidad másica teórica está representada por la constante  $C_{QCM}$ , expresada en la ecuación (1.87). En la **Fig. 3.17** se muestra la gráfica de  $|\Delta f|$  contra  $\Delta m$  de las 16 QCMs.



**Fig. 3.17.** Cambio en la frecuencia de resonancia  $|\Delta f|$  contra la masa depositada de NPECs  $\Delta m$ , donde la pendiente del ajuste lineal es la sensibilidad másica experimental  $S_m$  de las QCMs.

Los valores se muestran en la **Tabla 3.6** e indican que las QCMs de 30 MHz son hasta 224.95 veces más sensibles a los cambios de masa que las QCMs de 5 MHz. Esta cantidad parece ser demasiado grande, ya que si nos fijamos en la Ecuación de Sauerbrey (1.61), la sensibilidad másica teórica depende de  $f_0^2$ , lo que significa que pasando de los 5 MHz a los 30 MHz, es decir, de 25 a 900, la sensibilidad másica de las QCMs de 30 MHz debería de ser 36 veces mayor a la de las QCMs de 5 MHz. Sin embargo, dentro de la expresión para la sensibilidad másica  $C_{QCM}$  también se encuentra el área piezoeléctricamente activa o el área de los electrodos  $A_s$ , la cual es diferente para cada frecuencia (**Tabla 3.7**). Conforme se incrementa la frecuencia,  $A_s$  disminuye,

lo que contribuye al crecimiento rápido de la sensibilidad másica experimental  $S_m$ . Si dejamos fija a  $A_s$ , sí se cumple que los valores obtenidos experimentales siguen ese factor de 36, es decir, que las QCMs de 30 MHz sí sería 36 veces más sensibles que las QCMs de 5 MHz. El que esta sensibilidad sea 6 veces mayor en la práctica, se debe al  $A_s$ .

**Tabla 3.6.** Sensibilidad másica de las QCMs en diferentes frecuencias.

$f_o$ [MHz]	$S_m$ [kHz/ng]	$S_m$ [Hz/kg]
5	0.2892	$2.8920 \times 10^{14}$
12	4.6250	$4.6250 \times 10^{15}$
20	12.850	$1.2850 \times 10^{16}$
30	65.056	$6.5056 \times 10^{16}$

**Tabla 3.7.**  $A_s$  para las QCMs de diferentes frecuencias.

$f_o$ [MHz]	$A_s$ [ $m^2$ ]
5	$1.9635 \times 10^{-5}$
12	$7.0686 \times 10^{-6}$
20	$7.0686 \times 10^{-6}$
30	$3.1416 \times 10^{-6}$

### 3.6. Respuesta de los Sensores QCM/NPECs a los VOCs

En la **Fig. 3.18** se muestran las respuestas de los sensores QCM/NPECs a los tres VOCs, etanol, etil acetato y heptano en sus diferentes concentraciones. En el caso del sensor QCM/NPECs 5M2 solo fue posible medir la respuesta hacia etanol y no hacia los demás VOCs por cuestiones de tiempo. Al analizar las respuestas obtenidas hacía etanol y las tendencias seguidas por los sensores de 30, 20 y 12 MHz, la respuesta hacia los dos VOCs faltantes por parte del sensor de 5 MHz habría sido muy pequeña, en especial hacia heptano. La sensibilidad hacia etil acetato  $S_{EA}$  es 1.01 veces y 1.12 veces que la sensibilidad a etanol  $S_{EtOH}$  en las frecuencias de 20 y 30 MHz respectivamente, algo que no se ve en las respuestas del sensor de 12 MHz, donde la sensibilidad hacia etanol es 1.20 veces mayor que la de etil acetato. La sensibilidad a los VOCs se obtiene del ajuste lineal hecho a las respuestas que se obtienen de la siguiente ecuación:

$$|\Delta f| = S_{i,j} C_{ppm}, \quad i = 5, 12, 20 \text{ y } 30 \text{ MHz}, j = \text{EtOH, EA y Ht.} \quad (3.2)$$

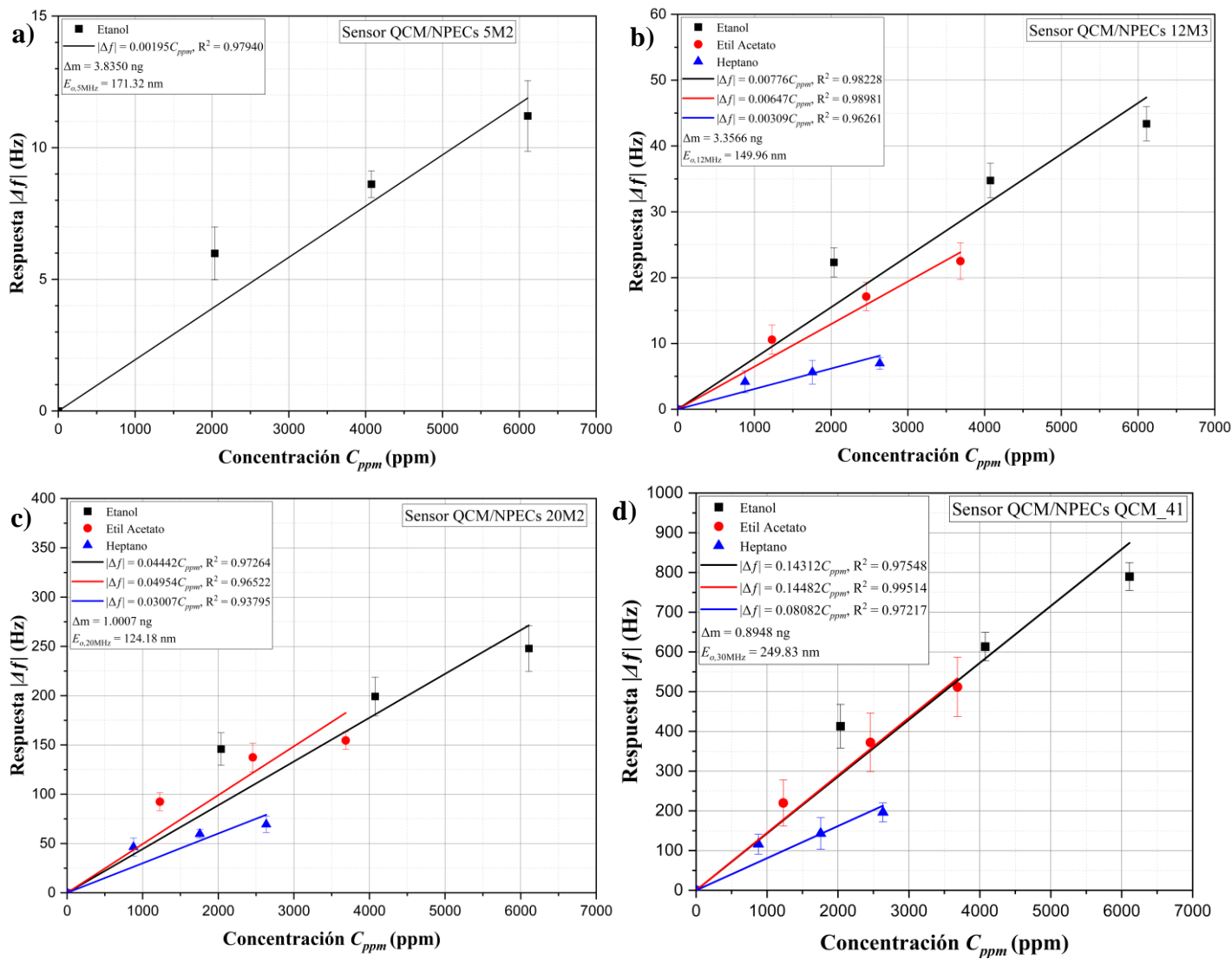
En todos los casos, los ajustes lineales para las respuestas hacia cada VOC en cada

frecuencia tienen factores de correlación  $R^2$  mayores a 0.937, lo que nos indica que en las cuatro frecuencias la respuesta hacia VOCs en ese rango de concentraciones es lineal. También, en las frecuencias de 12, 20 y 30 MHz la respuesta hacia heptano siempre es la menor. Desafortunadamente no fue posible medir más de un solo sensor en cada frecuencia para ver las tendencias en función de la masa depositada de NPECs, para poder determinar si el incremento de  $\Delta m$  implica un incremento lineal en la sensibilidad hacia los VOCs en las frecuencias de 5, 12 y 20 como lo fue en el caso de los sensores de 30 MHz del trabajo [14]. Además, la forma correcta de comparar las respuestas de sensores de diferentes frecuencias de resonancia es si todos tienen la misma masa de NPECs  $\Delta m$  depositada y no en función del espesor efectivo, ya que cada sensor tiene electrodos con áreas  $A_s$  diferentes.

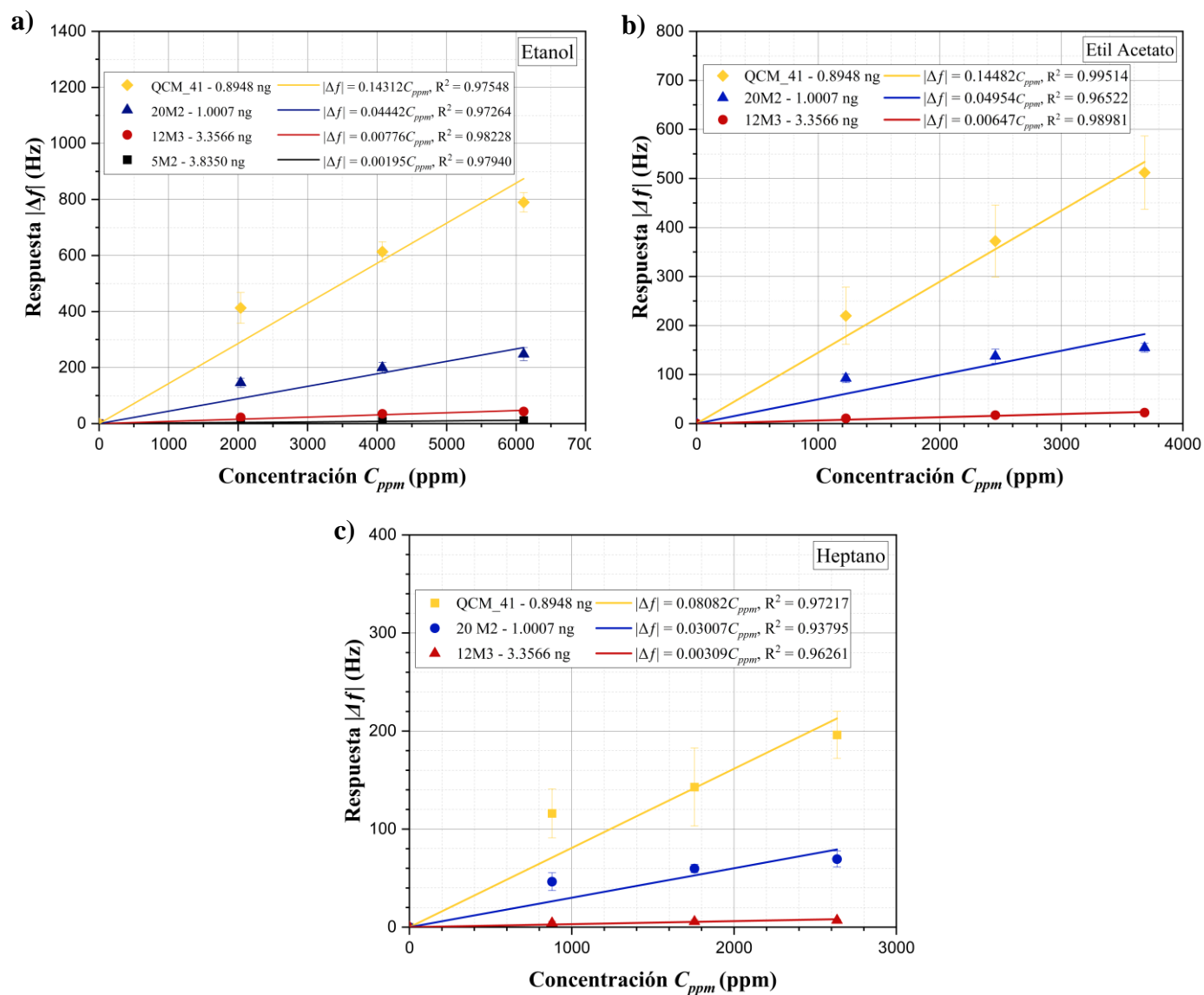
Otro resultado importante fue que mientras más baja sea la frecuencia de resonancia  $f_0$ , más estable es la respuesta de los sensores QCM/NPECs y menos ruido hay en las mediciones y se tiene mayor repetibilidad en las mediciones de las respuestas, especialmente en los sensores de 5 y 12 MHz.

También se compararon las sensibilidades hacia los diferentes COVs por cada frecuencia de resonancia (**Fig. 3.19**). Para el caso de etanol se tienen las 4 frecuencias. Sin embargo, para etil acetato y heptano solo se tiene para 12, 20 y 30 MHz. En todos los casos, se observa claramente la tendencia de que, a mayor frecuencia de resonancia, mayor es la respuesta hacia los VOCs, siendo la respuesta del sensor de 5 MHz (5M2) la menor y la del sensor de 30 MHz (QCM\_41) la mayor en el caso de etanol. Para los demás compuestos, igual se cumple que la mayor respuesta es la del sensor 30 MHz y la menor la del sensor 12 MHz (12M3).

De los resultados obtenidos (**Tabla 3.8**) podemos ver que el sensor QCM\_41 de 30 MHz es 3.22 veces más sensible que el sensor 20M2 de 20 MHz, 18.44 veces más sensible que el sensor 12M3 de 12 MHz a etanol y 73.40 veces más sensible que el sensor 5M2 de 5 MHz. También, el sensor QCM\_41 de 30 MHz es 2.92 veces más sensible que el sensor 20M2 de 20 MHz y 22.38 veces más sensible que el sensor 12M3 de 12 MHz a etil acetato. Finalmente, el sensor QCM\_41 de 30 MHz es 2.69 veces más sensible que el sensor 20M2 de 20 MHz y 26.16 veces más sensible que el sensor 12M3 de 12 MHz a heptano. Tal vez faltaría medir una o varias concentraciones más, pero los incrementos en sensibilidad cuando se pasa de los 12 MHz a los 30 MHz son mayores para el caso de heptano, por lo que para medir compuestos que no son polares con películas cuyos grupos funcionales son polares, es conveniente emplear frecuencias más altas.



**Fig. 3.18.** Respuesta de los sensores QCM/NPECs  $|\Delta f|$  hacia los 3 VOCs donde la pendiente del ajuste lineal es la sensibilidad hacia los VOCs  $S_{i,j}$ . **a)** sensor 5M2 de 5 MHz, **b)** sensor 12M3 de 12 MHz, **c)** sensor 20M2 de 20 MHz y **d)** sensor QCM\_41 de 30 MHz.



**Fig. 3.19.** Comparación de la respuesta de los sensores QCM/NPECs hacia los VOCs en función de las frecuencias de resonancia  $f_0$ . **a)** etanol, **b)** etil acetato y **c)** heptano.

**Tabla 3.8.** Sensibilidades  $S_{i,j}$  hacia los VOCs en diferentes frecuencias de resonancia.

VOC	Sensor	Sensibilidad $S_{i,j}$ [Hz/ppm]
Etanol	5M2	0.00195
	12M3	0.00776
	20M2	0.04442
	QCM_41	0.14312
Etil Acetato	5M2	–
	12M3	0.00647
	20M2	0.04954
	QCM_41	0.14482
Heptano	5M2	–
	12M3	0.00309
	20M2	0.03007
	QCM_41	0.08082

### 3.7. Espesor de los Electrodo de una QCM

Con la ecuación (1.71) y los datos experimentales obtenidos de 10 QCMs de cada frecuencia de resonancia, se obtuvieron de forma analítica los espesores de los electrodos de plata de las QCMs (**Tabla 3.9**) A mayor frecuencia de resonancia, menor es su espesor. Puede deberse al hecho de que, a mayor frecuencia de resonancia, mayor es la sensibilidad másica, por lo que, si se añadían electrodos de igual espesor en todas las frecuencias, aquellas que fueran mayores serían mayormente amortiguadas por la masa de los electrodos y no podrían oscilar adecuadamente o sus factores de calidad  $Q$  serían muy pequeños.

**Tabla 3.9.** Espesores de los electrodos de plata  $t_e$  de las QCMs en diferentes frecuencias de resonancia  $f_o$ .

$f_o$ [MHz]	$t_e$ [nm]	$\delta$
5	$42.460 \pm 1.287$	3.0311%
12	$20.373 \pm 1.598$	7.8437%
20	$12.497 \pm 1.033$	8.2660%
30	$8.3845 \pm 0.3053$	3.6412%

### 3.8. Viscosidad Efectiva del Corte AT del Cristal de Cuarzo

Con la ecuación (1.85) y los datos experimentales obtenidos para  $R_m$  y  $A_s$  y de  $t_q$  de forma analítica, se obtuvieron las viscosidades efectivas  $\eta_{eq}$  del cristal de cuarzo (**Tabla 3.10**). De los resultados podemos ver que depende fuertemente de los tres parámetros mencionados anteriormente. Estos valores son de gran importancia en la simulación de una QCM.

**Tabla 3.10.** Viscosidad efectiva del corte AT del cristal de cuarzo  $\eta_{eq}$  en diferentes frecuencias de resonancia  $f_o$ .

$f_o$ [MHz]	$\eta_{eq}$ [Pa · s]	$\delta$
5	$1.3346 \pm 0.2983 \times 10^{-2}$	22.351%
12	$5.9830 \pm 2.0391 \times 10^{-3}$	34.082%
20	$1.4052 \pm 1.0848 \times 10^{-2}$	77.199%
30	$3.5861 \pm 1.1135 \times 10^{-3}$	31.050%

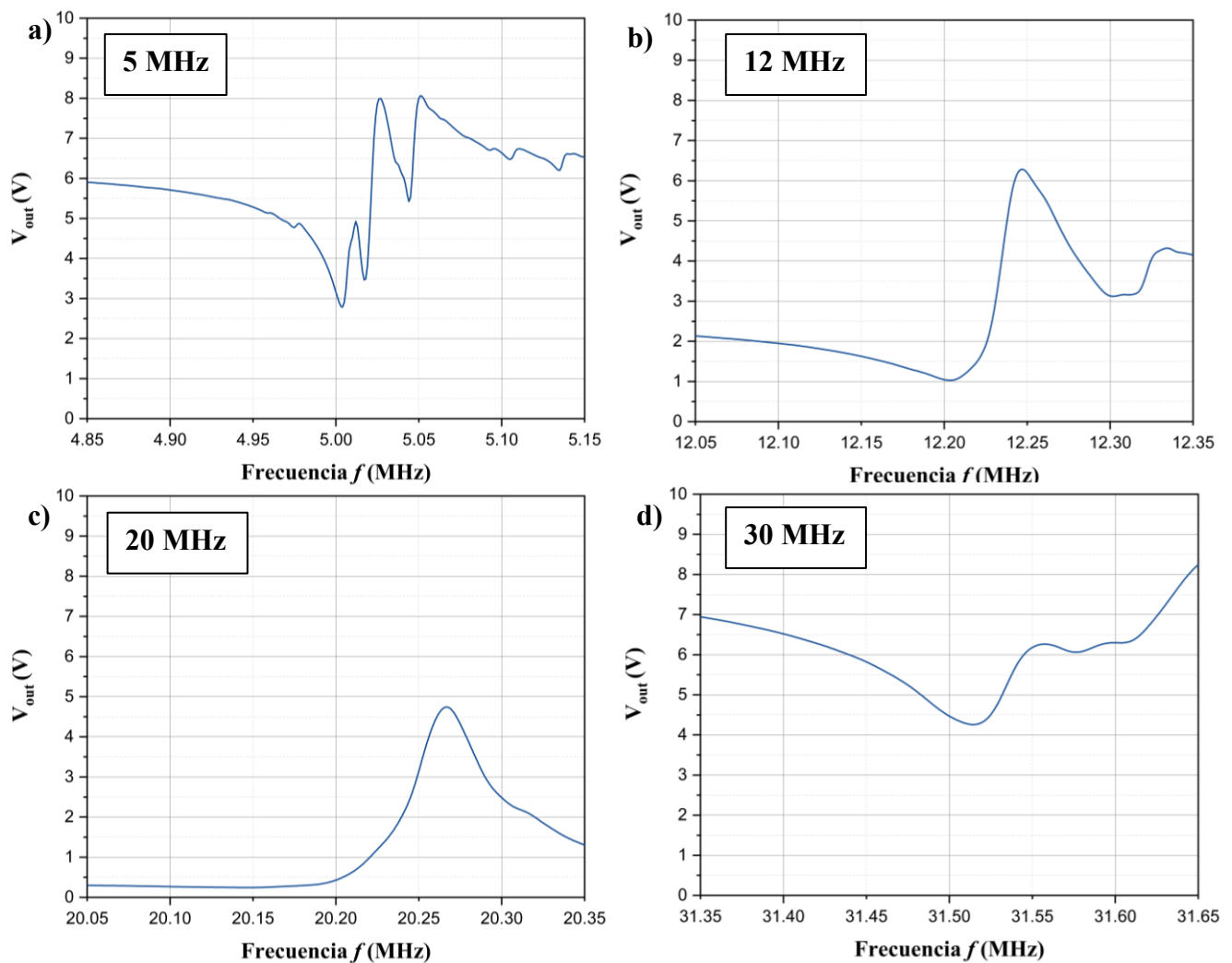
Los valores obtenidos muestran una gran dispersión, hasta del 77.20%, por lo que se requieren de QCMs o cristales resonadores de alta precisión para poder determinar un mejor valor promedio para  $\eta_{eq}$ , o tal vez se requieran de más QCMs para obtener un mejor promedio y/o barridos de frecuencias más precisos.

### 3.9. Curvas de Voltaje de Salida Simuladas

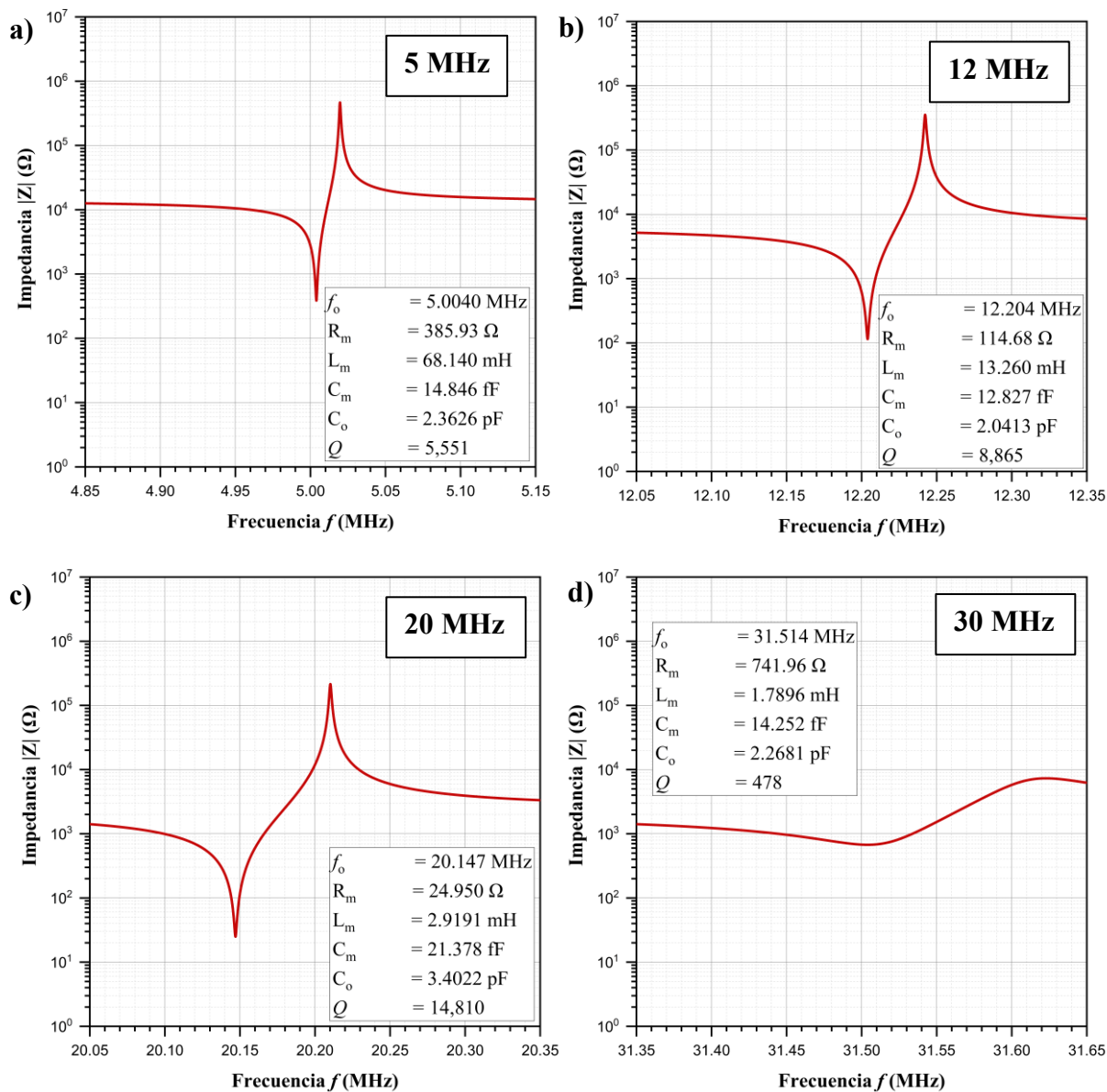
Se llevaron a cabo simulaciones en el dominio de las frecuencias de los modelos computacionales en COMSOL de las QCMs con electrodos virtuales. Se probó con una resistencia en serie  $R_s = 10 \text{ k}\Omega$  en el circuito divisor de voltaje simulado para obtener las curvas de voltaje de salida  $V_{out}$ , usando un mallado *Extremely Fine* (tamaño de los elementos iban de los  $1.80 \mu\text{m} - 180 \mu\text{m}$ ) en el caso de las QCMs de 5, 12 y 20 MHz y un mallado *Extra Fine* para la QCM de 30 MHz ( $9 \mu\text{m} - 210 \mu\text{m}$ ), debido a que emplear un mallado extremadamente fino ( $1.20 \mu\text{m} - 120 \mu\text{m}$ ) en la QCM de 30 MHz agotaba la memoria RAM. Tanto en una computadora convencional como en la súpercomputadora del LNS.

En la **Fig. 3.20** se muestran las curvas de voltaje de salida  $V_{out}$  simuladas, donde podemos ver que conforme se incrementa la frecuencia de resonancia, estas comienzan a mostrar formas

que difieren de las curvas típicas. A su vez, se calcularon los valores de los parámetros eléctricos del circuito equivalente Butterworth Van-Dyke y se calcularon sus curvas de impedancia  $|Z|$ , como se realizó de forma experimental (**Fig. 3.21** y **Tabla 3.11**), donde podemos ver valores que difieren por hasta un factor de 94.85 para  $R_m$  y de 1.105 para  $L_m$ . Los valores de  $C_m$  y  $C_o$  se mantienen iguales debido a la forma en la están definidas. Con los factores de calidad  $Q$  vemos que caen fuera del rango común de  $10^4$  a  $10^5$ , más la QCM simulada de 30 MHz, cuyo valor es hasta dos órdenes de magnitud más pequeño.



**Fig. 3.20.** Curvas de voltaje  $V_{out}$  simuladas de las QCMs alrededor de sus frecuencias de resonancia  $f_0$  con una  $R_s = 10 \text{ k}\Omega$  a) 5 MHz b) 12 MHz, b) 20 MHz y c) 30 MHz.



**Fig. 3.21.** Curvas de impedancia de las QCMs simuladas alrededor de sus frecuencias de resonancia  $f_o$ : **a)** 5 MHz **b)** 12 MHz, **c)** 20 MHz y **d)** 30 MHz.

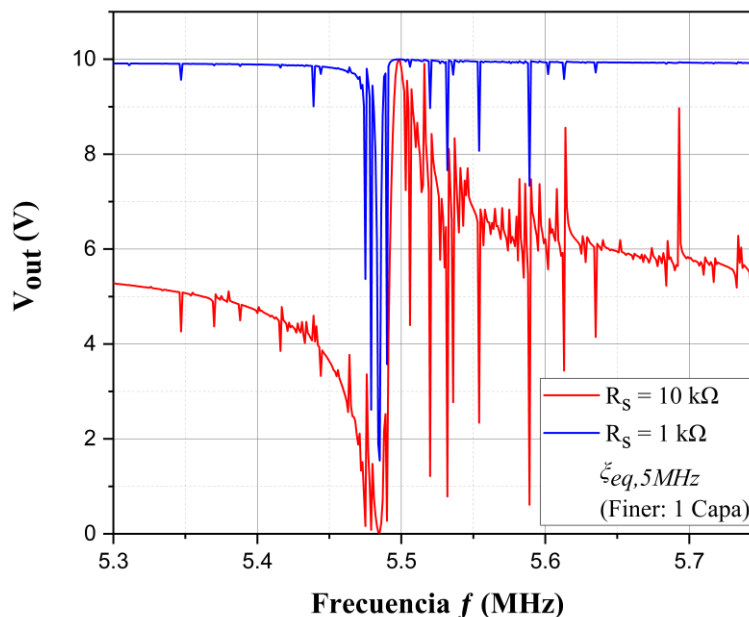
De forma ideal, los mínimos en las curvas de voltaje de salida, así como en las de impedancia deberían de acercarse a cero o ser cero en las simulaciones. El que exista esta diferencia se debe principalmente al factor de pérdida estructural isotrópico  $\xi_i$ , el cual tuvo el mismo valor en todas las frecuencias y se aplicó en todas las constantes elásticas definidas en los modelos.

**Tabla 3.11.** Comparación de los valores simulados (S) con los experimentales (E) de los parámetros eléctricos del circuito equivalente Butterworth Van-Dyke.

$f_o$ [MHz]	$R_m$ [ $\Omega$ ]		$L_m$ [mH]		$C_m$ [fF]		$C_o$ [pF]	
	E	S	E	S	E	S	E	S
5	32.41	385.9	68.29	68.14	14.85	14.85	2.363	2.363
12	13.18	114.7	13.74	13.26	12.83	12.83	2.041	2.041
20	17.44	24.95	2.965	2.919	21.38	21.38	3.402	3.402
30	7.823	742.0	1.977	1.790	14.25	14.25	2.268	2.268

### 3.10. Influencia del Amortiguamiento por Histéresis

Se realizó una simulación de una QCM de 5 MHz en el dominio de las frecuencias con un mallado *finer* (36  $\mu\text{m}$  – 395  $\mu\text{m}$ ), utilizando un factor de pérdida estructural efectivo  $\xi_{eq,5\text{MHz}}$  haciendo uso del valor obtenido para la viscosidad efectiva del cristal cuarzo para una QCM de 5 MHz  $\eta_{eq,5\text{MHz}} = 1.3346 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ . También, se compararon las curvas de voltaje de salida cuando se emplea una  $R_s = 10 \text{ k}\Omega$  y una  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$ . Los resultados obtenidos se muestran en la **Fig. 3.22**.

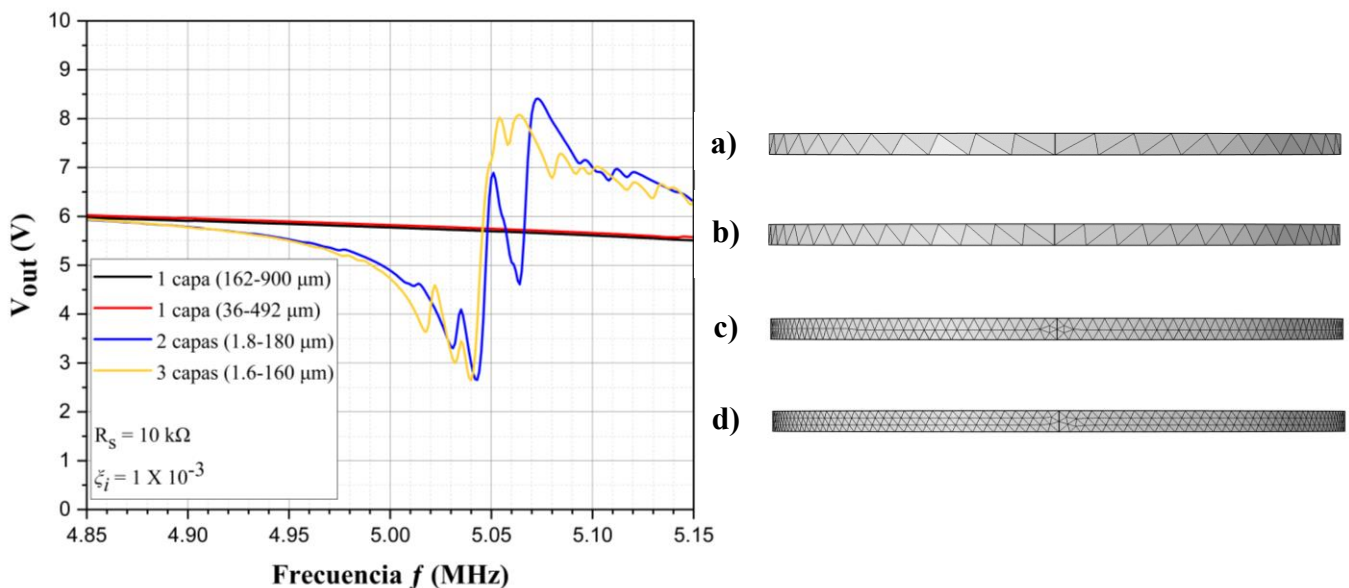


**Fig. 3.22.** Curvas de voltaje de salida  $V_{out}$  simuladas con un factor de pérdida estructural efectivo  $\xi_{eq,5\text{MHz}}$  y con dos valores de resistencia para  $R_s$ : en rojo para  $R_s = 10 \text{ k}\Omega$  y en azul para  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$ .

Es posible apreciar que, al emplear un factor de pérdida estructural efectivo y no uno isotrópico, el mínimo en la curva de voltaje de salida para una QCM de 5 MHz simulada sí toma un valor muy cercano a cero. Además, si se emplea una  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$ , a pesar de que no se alcanza un valor igual a cero en el mínimo de la curva de voltaje, esta sí toma la forma típica que se obtiene mediante los barridos de frecuencia experimentales. Lo que nos lleva a concluir que el uso de un factor de pérdida estructural efectivo, es decir, uno que toma en cuenta la viscosidad efectiva del cristal de cuarzo, así como las dimensiones y parámetros eléctricos típicos de la QCM, nos permite simular con mayor precisión una QCM mediante análisis de FEM.

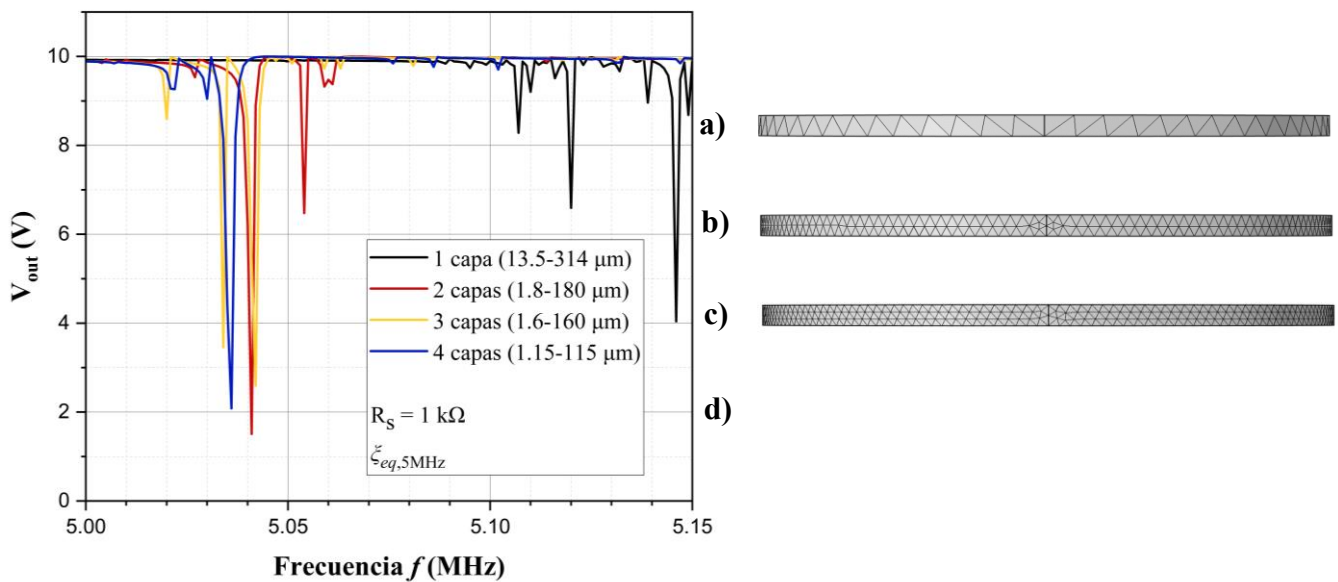
### 3.11. Influencia del Mallado en las Simulaciones

Se realizaron una serie de simulaciones con la QCM de 5 MHz en el dominio de las frecuencias con diferentes mallados para estudiar su influencia. Se llevaron a cabo simulaciones en cuatro mallados diferentes usando una  $R_s = 10 \text{ k}\Omega$  y un factor de pérdida estructural isotrópico  $\xi_i = 1 \times 10^{-3}$  y otras cuatro simulaciones usando una  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$  y un factor de pérdida estructural efectivo  $\xi_{eq,5\text{MHz}}$ . Los resultados obtenidos se muestran en las **Fig. 3.23** y **Fig. 3.24**.



**Fig. 3.23.** Lado izquierdo: comparación de las curvas de  $V_{out}$  simuladas con diferentes mallados de una QCM de 5 MHz con una  $R_s = 10 \text{ k}\Omega$  y  $\xi_i = 1 \times 10^{-3}$ . Lado derecho: vista lateral del modelo en COMSOL de una QCM de 5 MHz con diferentes mallados: **a)** *Normal* (1 capa/162 – 900  $\mu\text{m}$ ), **b)** *Finer* (1 capa/36 – 492  $\mu\text{m}$ ), **c)** *Extremely Fine* (2 capas/1.8 – 180  $\mu\text{m}$  y **d)** *Extremely Fine +* (3 capas/1.6 – 160  $\mu\text{m}$ ).

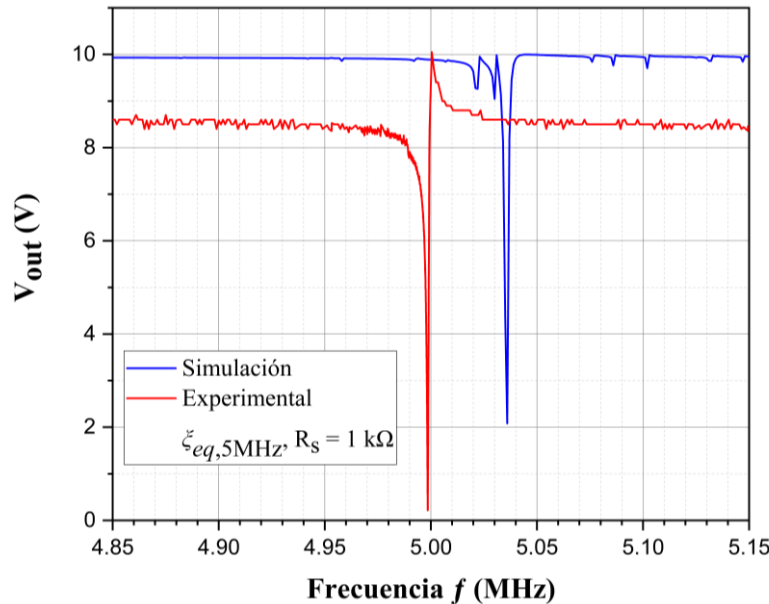
En la **Fig. 3.23**, al hacer más fino el mallado, el mínimo en el voltaje, que corresponde a la frecuencia de resonancia  $f_0$ , se desplaza hacia la izquierda, acercándose más al valor ideal de 5 MHz. En el caso de las curvas de voltaje de salida  $V_{out}$  para los mallados *normal* y *finer* las frecuencias de resonancia  $f_0$  se encuentran muy por arriba de los 5 MHz. Mientras que en el caso de los mallados *Extremely Fine* y *Extremely Fine +* se encuentran en  $f_0 = 5.044$  MHz y  $f_0 = 5.040$  MHz, respectivamente, lo que nos dice que mientras más fino sea el mallado, más precisa es la simulación, incluso en la forma de la curva. Esto también puede ser abordado con el número de capas en las que se divide a la QCM con el mallado.



**Fig. 3.24.** Lado izquierdo: comparación de las curvas de  $V_{out}$  simuladas con diferentes mallados de una QCM de 5 MHz con una  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$  y  $\xi_{eq,5\text{MHz}}$ . Lado derecho: vista lateral del modelo en COMSOL de una QCM de 5 MHz con diferentes mallados: **a)** *Extra Fine* (1 capa/13.5 – 314  $\mu\text{m}$ ), **b)** *Extremely Fine* (1 capa/1.8 – 180  $\mu\text{m}$ ), **c)** *Extremely Fine +* (2 capas/1.6 – 160  $\mu\text{m}$  y **d)** *Extremely Fine ++* (3 capas/1.15 – 115  $\mu\text{m}$ ).

En la **Fig. 3.24**, al emplear el factor de pérdida estructural efectivo  $\xi_{eq,5\text{MHz}}$  y una  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$  con el mallado *Extremely Fine +* se tiene una frecuencia de resonancia de  $f_0 = 5.042$ , en lugar de  $f_0 = 5.040$  MHz. Sin embargo, al emplear el mallado *Extremely Fine ++* se llega a una  $f_0 = 5.036$ , lo que implica un desplazamiento pequeño pero un tiempo de cómputo mucho mayor. Mientras que con el mallado *Extremely Fine +* el tiempo de cómputo es de 25 horas, con el mallado *Extremely Fine ++* es de  $\sim 48$  horas, lo que significa que con un mallado *Extremely Fine*

+ en la QCM de 5 MHz se tiene gran precisión al emplear un  $\xi_{eq,5MHz}$  y una  $R_s = 1\text{ k}\Omega$ . Más allá de ello, la forma de las curvas de voltaje se asemeja más a la forma típica experimental en el caso del cristal de 5 MHz (**Fig. 3.25**).

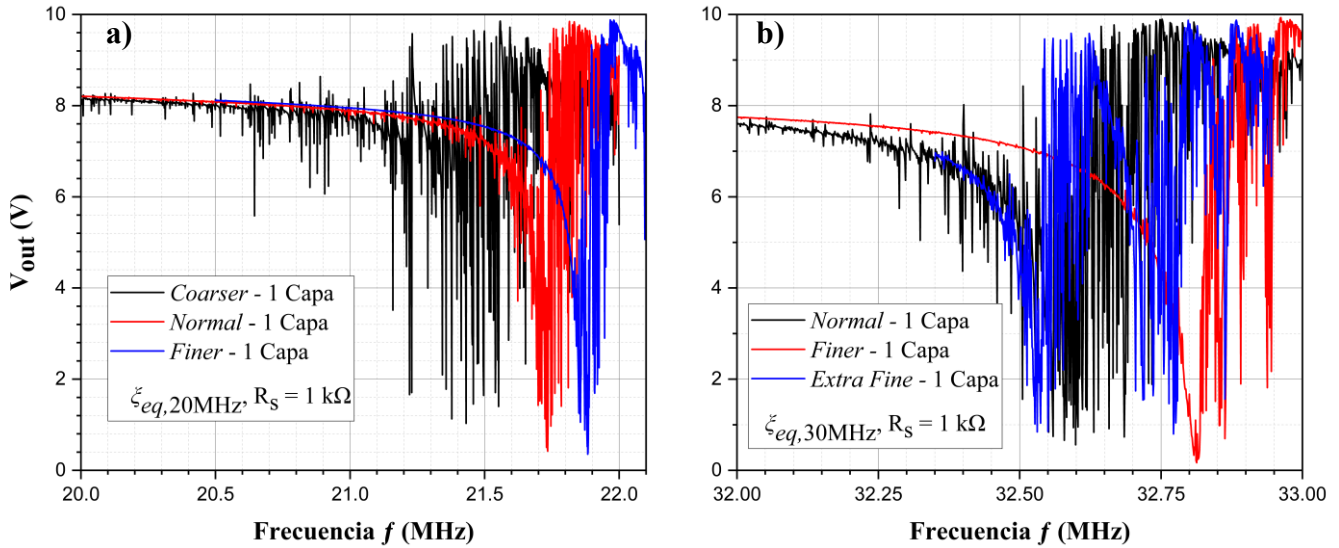


**Fig. 3.25.** Curvas de voltaje de salida  $V_{out}$ : en rojo la experimental que corresponde al sensor 5 MHz y en azul la simulada con el mallado *Extremely Fine* ++ con  $\xi_{eq,5MHz}$  y  $R_s = 1\text{ k}\Omega$ .

También se logró ver la influencia del mallado en las QCMs de 20 MHz y de 30 MHz haciendo uso de factores de pérdida estructural efectivos un  $\xi_{eq,20MHz}$  y  $\xi_{eq,30MHz}$ , respectivamente y una  $R_s = 1\text{ k}\Omega$  en la **Fig. 3.26**.

Tanto en la QCM de 20 MHz como la de 30 MHz el mallado *Finer* muestran una curva de voltaje de salida muy parecida en forma a la obtenida experimentalmente y es donde se alcanzan voltajes mínimos más pronunciados. También, estas curvas de voltaje de salida tienen mucho ruido y esto es debido al uso de los factores de pérdida estructural efectivos  $\xi_{eq,20MHz}$  y  $\xi_{eq,30MHz}$ .

El resultado más importante al emplear un  $\xi_{eq}$  en las simulaciones es el hecho de obtener una curva de voltaje que se acerca a la obtenida experimentalmente usando una  $R_s = 1\text{ k}\Omega$ , que es como se logra experimentalmente, en lugar de una con una magnitud 10 veces mayor. Lo que finalmente demuestra la importancia de este factor en la implementación computacional de las QCMs, así como el de la viscosidad efectiva del cristal de cuarzo  $\eta_{eq}$ .



**Fig. 3.26.** Curvas de voltaje de salida  $V_{out}$  simuladas con una  $R_s = 1\text{ k}\Omega$  de a) la QCM de 20 MHz empleando un  $\xi_{eq,20MHz}$  con mallados *Coarser* (1 capa/240  $\mu\text{m} - 1.14\text{ mm}$ ), *Normal* (1 capa/108  $\mu\text{m} - 600\text{ }\mu\text{m}$ ) y *Finer* (1 capa/24  $\mu\text{m} - 330\text{ }\mu\text{m}$ ); y b) la QCM de 30 MHz empleando un  $\xi_{eq,30MHz}$  con mallados *Normal* (1 capa/108  $\mu\text{m} - 600\text{ }\mu\text{m}$ ), *Finer* (1 capa/24  $\mu\text{m} - 330\text{ }\mu\text{m}$ ) y *Extra Fine* (1 capa/9  $\mu\text{m} - 210\text{ }\mu\text{m}$ ).

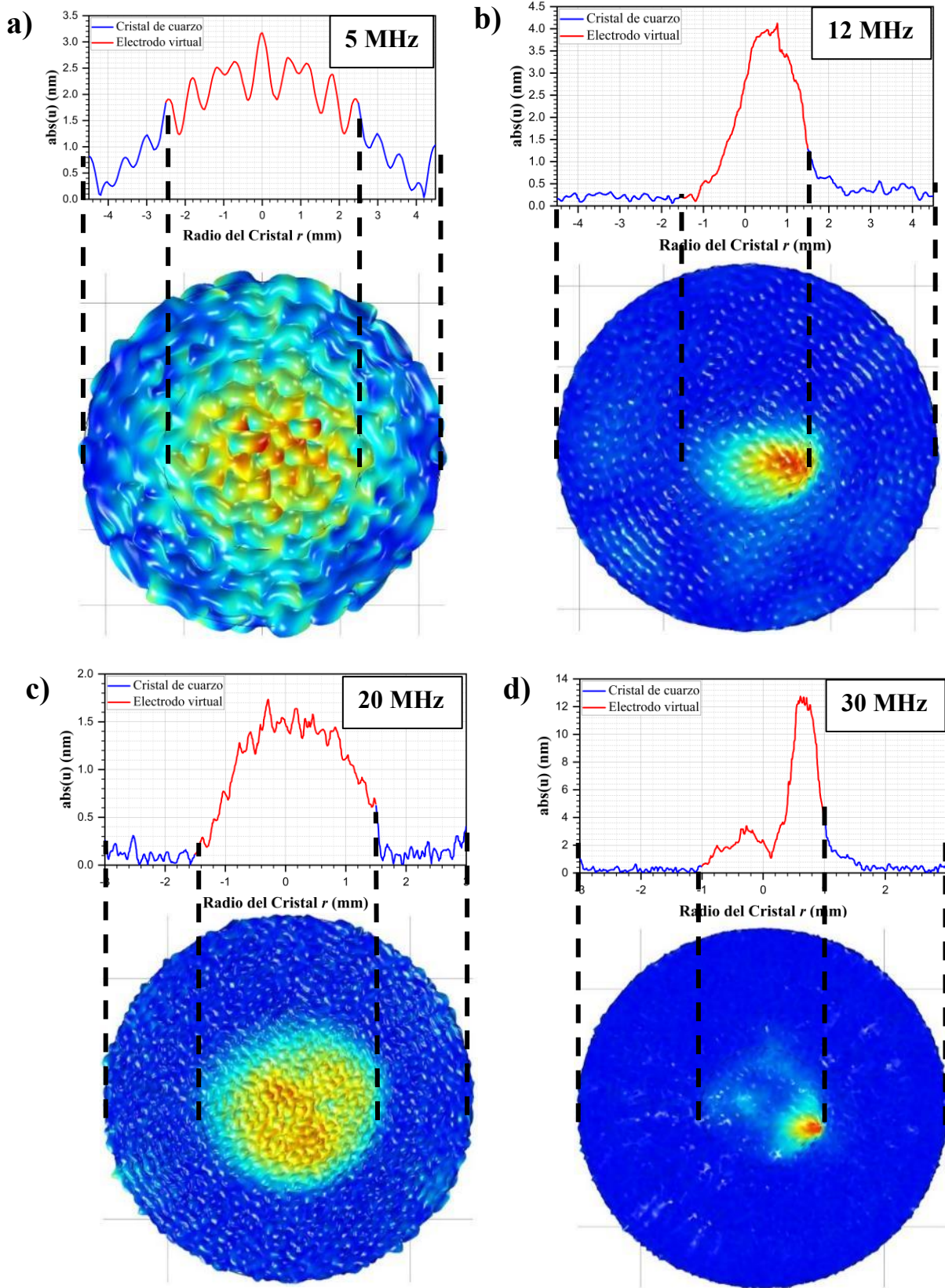
### 3.12. Amplitud de Desplazamiento Mecánico en las Simulaciones

Podemos ver, en la **Fig. 3.27**, que la  $abs(u)$  de las simulaciones hechas con un  $\xi_i$  y una  $R_s = 10\text{ k}\Omega$  concuerda con la teoría: esta es máxima en la región que corresponde al electrodo o el área piezoeléctricamente activa. No es la sensibilidad, pero la  $abs(u)$  se emplea para calcularla, ver la ecuación (1.62). Pero la amplitud máxima no ocurrió en la frecuencia de resonancia obtenida en las curvas de voltaje de salida simuladas. Sin embargo, la diferencia entre la frecuencia de resonancia y la frecuencia a la que ocurre la amplitud máxima de desplazamiento es pequeña. Para el cristal de 5 MHz el error es del 0.40%, para el de 12 MHz es del 0.29%, para el 20 MHz es del 0.43% y para el del 30 MHz es de 0.06%.

Como se expresó en el **Capítulo 1**,  $abs(u) = \tilde{u}_1$ , que es la amplitud de la componente  $u_1$  del vector de desplazamiento mecánico  $\mathbf{u}$ :

$$u_1(x_1, x_2, x_3, t) = \tilde{u}_1(x_1, x_3) \sin(k_2 x_2) e^{j\omega t} \quad (3.2)$$

De las gráficas obtenidas, se puede ver que conforme se incrementa la frecuencia,  $abs(u)$  se muestra menos simétrica. La gráfica que mejor demuestra esta simetría es la de la QCM de 5 MHz, cuya forma concuerda bastante bien con las funciones de Bessel del primer tipo de orden 0. Es necesario estudiar que es lo que sucede con un  $\xi_{eq}$  y ver otra forma de introducir las constantes elásticas, de acoplamiento piezoeléctrico y dieléctricas.



**Fig. 3.27:**  $abs(u)$  máxima graficada en función del radio del cristal y sobre el modelo del cristal: **a)** para el modelo de 5 MHz con  $f_0 = 5.020$  MHz **b)** para el modelo de 12 MHz con  $f_0 = 12.239$  MHz, **c)** para el modelo de 20 MHz con  $f_0 = 20.060$  MHz y **d)** para el modelo de 30 MHz con  $f_0 = 31.534$  MHz.

# Capítulo 4

## Conclusiones

Se replicó el protocolo de síntesis de NPECs M19 establecido en el trabajo [14] y las NPECs fueron caracterizadas mediante SEM y FT-IR. También se midieron de nuevo los diámetros hidrodinámicos de 500 NPECs, sintetizadas en [14] mediante las micrografías obtenidas con AFM y 500 NPECs con las micrografías obtenidas mediante SEM. Los resultados obtenidos con SEM indican que las NPECs poseen un diámetro hidrodinámico promedio  $d_{h,p} = 60.43 \pm 14.54$  nm, a diferencia del promedio obtenido al medir sus diámetros hidrodinámicos con las micrografías de AFM,  $d_{h,p} = 161.73 \pm 51.65$  nm. Sin embargo, ya que la caracterización mediante AFM presenta varios errores al caracterizar las NPECs, los resultados obtenidos mediante SEM indican que la síntesis sí da como resultado NPs y no micropartículas, como fue establecido en [14]. Los resultados obtenidos de la caracterización mediante FT-IR indican la presencia del grupos funcionales -OH, los cuáles son responsables de la interacción de las NPECs con los VOCs cuando estas se emplean como elemento sensible en una QCM, especialmente en el sentido de etanol.

Se construyeron un total de 16 sensores QCM/NPECs: 4 de 5 MHz, 4 de 12 MHz, 4 de 20 MHz y 4 de 30 MHz. Se obtuvieron sus curvas de voltaje de salida  $V_{out}$ , sus parámetros eléctricos y curvas de impedancia  $|Z|$  por cada etapa de construcción (cerrado, abierto, UV-Ozono y NPECs), para estudiar su comportamiento alrededor de su frecuencia de resonancia. Se vio que los factores de calidad  $Q$  se encuentran dentro del rango de  $10^4$  a  $10^5$  en las QCMs de las cuatro frecuencias estudiadas. Esos valores se mantienen dentro de ese rango para las QCMs de 5 y 12 MHz en las cuatro etapas de construcción, lo que nos dice que tienen una oscilación muy estable. Se calculó el cambio en la frecuencia de resonancia una vez fueron depositadas las NPECs en las QCMs de esas cuatro frecuencias, la masa  $\Delta m$  de estas mediante la Ecuación de Sauerbrey y se graficó el cambio en la frecuencia contra la masa para determinar la sensibilidad másica de las QCMs en función de la frecuencia de resonancia. Los resultados obtenidos indican que las QCMs de 30 MHz son hasta 224.96 veces más sensibles a los cambios de masa que las QCMs de 5 MHz. Esto se debe a que la sensibilidad másica es inversamente proporcional a  $A_s$  y que conforme incrementa la frecuencia,  $A_s$  disminuye. Si  $A_s$  se dejara fija y sin importar su valor, las QCMs de 30 MHz serían 36 veces más sensibles a los cambios de masa que las QCMs de 12 MHz.

Se llevó a cabo el sensado de etanol ( $C_{ppm} = 2036$  ppm, 4075 ppm y 6109 ppm) etil acetato ( $C_{ppm} = 1228$  ppm, 2457 ppm y 3685 ppm) y heptano ( $C_{ppm} = 878$  ppm, 1756 ppm y 2634 ppm) con cuatro sensores QCM/NPECs: 5M2 (5 MHz), 12M3 (12 MHz), 20M2 (20 MHz) y QCM\_41 (30 MHz). No fue posible sensar a los VOCs empleando los sensores QCM/NPECs de 30 MHz contruidos en este trabajo ya que la gran masa de las NPECs depositadas iba de los 0.96 ng a los 1.53 ng, lo que implicaba un fuerte amortiguamiento del cristal, lo que hacía imposible el circuito oscilador lo detectara. Por lo que se tomaron los datos obtenidos del sensor QCM\_41 del trabajo [14] para comparar con las otras frecuencias. Los resultados obtenidos del sensado de los VOCs nos dicen que el sensor de 30 MHz es 3.22 veces más sensible que el de 20 MHz, 18.44 veces más sensibles que el de 12 MHz y 73.40 veces más sensibles que el sensor de 5 MHz hacia etanol. El sensor de 30 MHz es 2.92 veces más sensible que el de 20 MHz y 22.38 veces más sensible que el de 12 MHz hacia etil acetato. Y finalmente, que el sensor de 30 MHz es 2.69 veces más sensible que el de 20 MHz y 26.16 veces más sensible que el de 12 MHz a heptano. Lo que demuestra que es mejor emplear QCMs de alta frecuencias para medir la concentración de los VOCs en el aire.

Se calcularon los espesores de los electrodos de las QCMs en diferentes frecuencias de forma analítico y se obtuvo que los electrodos para una QCM de 5 MHz tienen un espesor de  $t_e = 42.460 \pm 1.287$  nm, los de 12 MHz tienen un espesor  $t_e = 20.373 \pm 1.598$  nm, los de 20 MHz tienen un espesor de  $t_e = 12.497 \pm 1.033$  nm y los de 30 MHz tienen un espesor  $t_e = 8.3845 \pm 0.3053$  nm. También se calcularon las viscosidades efectivas del corte AT del cristal de cuarzo de forma analítica en función de la frecuencia de resonancia y se obtuvo que los cristales de 5 MHz tienen una  $\eta_{eq,5MHz} = 1.3346 \pm 0.2983 \times 10^{-2}$  Pa · s, los de 12 MHz tienen una  $\eta_{eq,12MHz} = 5.9830 \pm 2.0391 \times 10^{-3}$  Pa · s, los de 20 MHz tienen una  $\eta_{eq,20MHz} = 1.4052 \pm 1.0848 \times 10^{-2}$  Pa · s y los de 30 MHz tienen una  $\eta_{eq,30MHz} = 3.5861 \pm 1.1135 \times 10^{-3}$  Pa · s. Estas tienen una dispersión de hasta el 70.20%, por lo que se requieren de QCMs de alta precisión o más QCMs para obtener un mejor promedio.

Se implementaron y se obtuvieron las curvas de voltaje de salida simuladas de los modelos computacionales de las QCMs de 5, 12, 20 y 30 MHz con base en sus dimensiones experimentales pero con electrodos virtuales mediante el análisis FEM en COMSOL, emulando al circuito divisor de voltaje, pero con una  $R_s = 10$  k $\Omega$  y considerando un factor de pérdida estructural isotrópico  $\xi_i$ . A partir de ellas se obtuvieron los parámetros eléctricos de las QCMs y se compararon con los

obtenidos experimentalmente. Mientras que los valores de  $C_m$  y  $C_o$  se mantienen iguales tanto en la simulación como en el ámbito experimental, debido a como están definidos, los valores de  $R_m$  en las simulaciones diferían por hasta un factor de 94.85 con respecto a los datos experimentales.  $L_m$  difería por un factor de 1.105. También, las curvas de voltaje de salida y las curvas de impedancia calculadas a partir de los parámetros eléctricos y la función de impedancia difieren mucho de las obtenidas experimentalmente. Esto se ve fácilmente al ver que la magnitud del factor de calidad de las QCMs simuladas se encontraba por debajo del rango de  $10^4$  a  $10^5$ , cuando idealmente este debería ser superior a  $10^6$ . Esto se debe al uso del factor de pérdida estructural isotrópico.

Se realizaron simulaciones empleando un factor de pérdida estructural efectivo  $\xi_{eq}$  en las QCMs de 5, 20 y 30 MHz, el cual está en función de la viscosidad efectiva del corte AT del cristal de cuarzo y de la frecuencia de trabajo y se obtuvieron curvas de voltaje más cercanas a las obtenidas experimentalmente, especialmente en el caso de la QCM simulada de 5 MHz, ya empleando una  $R_s = 1 \text{ k}\Omega$ . Lo mismo se puede decir de las curvas de voltaje de salida simuladas de las QCMs de 20 y 30 MHz, pues el mínimo en dichas curvas se aproxima más aún a cero, que es lo que sucedería en un cristal resonador perfecto operando en su frecuencia de resonancia.

También, se realizaron diversas simulaciones con diferentes mallados con la intención de estudiar la influencia de este en los resultados. Se observó que, además de cambiar la forma de las curvas de voltaje, al hacer cada vez más fino al mallado, la frecuencia de resonancia de las QCMs iba disminuyendo, acercándose al valor establecido por el espesor del cristal  $t_q$ . Estos resultados demuestran la importancia de la elección del mallado y del factor de pérdida estructural efectivo adecuados en la implementación computacional de una QCM.

Finalmente, con base en los modelos computacionales de las QCM con un  $\xi_i$  y una  $R_s = 10 \text{ k}\Omega$  se graficó tanto en el cristal como en una gráfica 1D la amplitud  $\text{abs}(u)$  de la componente en  $x$  del vector de desplazamiento mecánico  $\mathbf{u}$ . En las gráficas obtenidas se pudo observar que  $\text{abs}(u)$  es máxima en la región delimitada por los electrodos, lo que concuerda con la teoría expuesta sobre la distribución de la sensibilidad másica de una QCM en su superficie, la cual depende de  $\text{abs}(u)$  y tiene la forma de una distribución Gaussiana, centrada en el centro de los electrodos de la QCM.

# Apéndice A

## Matriz Elástica, Matriz de Acoplamiento Piezoeléctrico y Matriz Dieléctrica

La notación matricial compacta es muy útil para poder determinar los coeficientes o constantes materiales específicas para el tipo de simetría que estos materiales deben tener, es decir, de los cristales triclinicos sin centro de simetría. Por lo que los subíndices  $ij$  o  $kl$  serán reemplazados por  $p$  o  $q$ , donde  $i, j, k$  y  $l$  toman los valores 1, 2 y 3 mientras que  $p$  y  $q$  toman los valores 1, 2, 3, 4, 5 y 6 (**Tabla A.1**).

**Tabla A.1.** Notación compacta de índices para los tensores de elasticidad, acoplamiento piezoeléctrico y dieléctrico.

$ij$ o $kl$	$p$ o $q$
11	1
22	2
33	3
23 o 32	4
31 o 13	5
12 o 21	6

Más aún,

$$c_{ijkl} = c_{pq}, \quad e_{ijl} = e_{ip}, \quad \tau_{ij} \equiv T_{ij} = T_p \equiv \tau_p. \quad (\text{A. 1})$$

Por lo que las relaciones constitutivas (1.49) y (1.50) pueden ser escritas usando esta nueva notación:

$$T_p = c_{pq}^E S_q - e_{kp} E_k, \quad (\text{A. 2})$$

$$D_i = e_{iq} S_q + \varepsilon_{ik}^S E_k. \quad (\text{A. 3})$$

Que es la notación que usualmente se emplea para representar a los tensores de elasticidad, acoplamiento piezoeléctrico y dieléctrico, donde los superíndices  $E$  y  $S$  se refieren a las constantes elásticas y dieléctricas, respectivamente. También, de estas relaciones podemos observar que

$$S_{ij} = S_p \quad \text{cuando} \quad i = j, p = 1, 2, 3, \quad (\text{A. 4})$$

$$2S_{ij} = S_p \quad \text{cuando} \quad i \neq j, p = 4, 5, 6. \quad (\text{A. 5})$$

De esta forma ya podemos escribir a los tensores de elasticidad  $c_{pq}^E$ , acoplamiento

piezoeléctrico  $e_{ip}$  y dieléctrico  $\varepsilon_{ij}^S$  en forma de matricial, puesto que ahora todos están descritos por dos subíndices. A continuación, se muestran las formas matriciales de dichos tensores para un material arbitrariamente anisotrópico, triclínico, sin un centro de simetría:

$$c_{pq}^E = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix}, \quad (\text{A. 6})$$

$$e_{ip} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{pmatrix}, \quad (\text{A. 7})$$

$$\varepsilon_{ij}^S = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}, \quad (\text{A. 8})$$

donde hay  $21 + 18 + 6 = 45$  constantes independientes exhibidas, ya que la matriz elástica  $c_{pq}^E$  y la matriz dieléctrica  $\varepsilon_{ij}^S$  son matrices simétricas. Para el caso de un material con simetría monoclinica, con eje diagonal  $x_1$  (clase 2 o con símbolo de *Schoenflies*  $C_2$ ), las matrices toman la siguiente forma:

$$c_{pq}^E = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & 0 & 0 \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & c_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix}, \quad (\text{A. 9})$$

$$e_{ip} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{25} & e_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{35} & e_{36} \end{pmatrix}, \quad (\text{A. 10})$$

$$\varepsilon_{ij}^S = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ 0 & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}. \quad (\text{A. 11})$$

Aquí hay un total de  $13 + 8 + 4 = 25$  constantes independientes. Por su parte, para un cristal de cuarzo de corte Y esas 25 constantes no son independientes, pero estas son derivadas de un número menor de constantes independientes que son las constantes independientes de un cristal trigonal con eje diagonal  $x_1$  y eje trigonal  $x_3$  (clase 3,  $D_3$ ). Las matrices para este tipo de cristal son:

$$c_{pq}^E = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & c_{66} \end{pmatrix}, \quad (\text{A. 12})$$

$$c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$$

$$e_{ip} = \begin{pmatrix} e_{11} & -e_{11} & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{14} & -e_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{A. 13})$$

$$\varepsilon_{ij}^S = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}. \quad (\text{A. 14})$$

Por lo que este material queda descrito por un total de  $6 + 2 + 2 = 10$  constantes independientes. Esta es la forma que tienen las matrices de elasticidad  $c_{pq}^E$ , de acoplamiento piezoeléctrico  $e_{ip}$  y dieléctrica  $\varepsilon_{ij}^S$  del cristal de cuarzo. Sin embargo, para el corte AT, uno de los muchos cortes empleados del cristal de cuarzo, no es el caso. Las matrices tienen la forma descrita por las matrices (A. 9), (A. 10) y (A. 11) [22].

# Apéndice B

## Ecuación de Sauerbrey

La frecuencia de resonancia de una QCM se expresa como  $f_o$  y esta depende de la velocidad a la que se propagan las ondas acústicas en el cristal  $v_o$  debido a la aplicación de un voltaje alterno y al espesor del cristal  $l$  o  $t_q$ . Pero si hacemos constante a dicha velocidad y solo consideramos el espesor del cristal, tenemos la siguiente expresión:

$$f_o = \frac{v_o}{2l} = \frac{N_{AT}}{l}, \quad (\text{B. 1})$$

donde  $N_{AT}$  es la constante de frecuencia del cristal de cuarzo de corte AT. Por lo que un cambio en el espesor del cristal representa un cambio en la frecuencia de resonancia. Si a la ecuación (B. 1) la derivamos con respecto al espesor, obtenemos

$$df_o = d\left(\frac{N_{AT}}{l}\right) = -\frac{N_{AT}}{l^2} dl, \quad (\text{B. 2})$$

o bien, podemos verlo como un cambio en la frecuencia de resonancia  $\Delta f$  es debido a un cambio en el espesor  $\Delta l$ ,

$$\Delta f = -\frac{N_{AT}}{l^2} \Delta l. \quad (\text{B. 3})$$

Si despejamos a  $N_{AT}$  de la ecuación (B. 1) y la sustituimos en la ecuación (B. 3), obtenemos

$$\Delta f = -\frac{f_o}{l} \Delta l \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta f}{f_o} = -\frac{\Delta l}{l}, \quad (\text{B. 4})$$

donde el cambio en el espesor  $\Delta l$  puede ser expresado en función del cambio de masa  $\Delta m$ :

$$\Delta l = \frac{\Delta m}{\rho_q A_s}, \quad (\text{B. 5})$$

donde  $\rho_q$  es la densidad volumétrica del cristal de cuarzo y  $A_s$  el área piezoeléctricamente activa, es decir, el área de los electrodos en donde se aplica el voltaje alterno. Si despejamos a  $l$  de la ecuación (B. 1) y sustituimos en la ecuación (B. 4) junto con la expresión obtenida para  $\Delta l$  (B. 5), obtenemos

$$\Delta f = -\frac{f_o^2 \Delta m}{\rho_q A_s N_{AT}}, \quad (\text{B. 6})$$

donde  $N_{AT}$  puede ser expresada en término de la velocidad de propagación de las ondas acústicas

en el cristal:

$$N_{AT} = \frac{2}{v_o}. \quad (\text{B.7})$$

A su vez  $v_o$  depende de la densidad volumétrica del cristal de cuarzo  $\rho_q$  y de una de las constantes elásticas del cristal de cuarzo de corta AT con la contribución piezoeléctrica  $\bar{c}_{66}$ :

$$v_o = \sqrt{\bar{c}_{66}/\rho_q} \quad \text{con} \quad \bar{c}_{66} = c_{66} + \frac{e_{26}^2}{\varepsilon_{22}} \quad (\text{B.8})$$

donde  $c_{66}$  es la constante elástica del cristal de cuarzo de corte AT al no haber un voltaje alterno aplicado,  $e_{26}$  es la constante de acoplamiento piezoeléctrico del corte AT y  $\varepsilon_{22}$  la constante dieléctrica del corte AT. Finalmente, con la ecuación (B.8) sustituida en la ecuación (B.6), podemos llegar a la expresión final para la Ecuación de Sauerbrey [1]:

$$\Delta f = -\frac{2f_o^2 \Delta m}{\sqrt{\rho_q \bar{c}_{66}} A_s} = -C_{QCM} \Delta m \quad \text{con} \quad C_{QCM} = \frac{2f_o^2}{\sqrt{\rho_q \bar{c}_{66}} A_s}. \quad (\text{B.9})$$

# Apéndice C

## Concentración de VOCs

Para conocer la concentración de los VOCs dentro de la cámara de exposición o en algún contenedor o habitación, se parte de la ecuación del gas ideal,

$$PV = NRT, \quad (\text{C. 1})$$

donde  $P$  es la presión,  $V$  el volumen ocupado,  $N$  el número de moles,  $R$  la constante del gas ideal y  $T$  la temperatura. En condiciones estándar ( $T_o = 25\text{ °C} = 298.15\text{ °K}$  y  $P_o = 1\text{ atm} = 101.325\text{ kPa}$ ) supongamos que aplicamos la ecuación del gas ideal a un gas contenido en un recipiente con volumen  $V_o$ , número de moles  $N_o$ , presión  $P_o$  y temperatura  $T_o$ :

$$P_o V_o = N_o R T_o. \quad (\text{C. 2})$$

Si se inyecta un nuevo gas a la cámara, eventualmente este va a abarcar todo el volumen de la cámara hasta quedar distribuido de forma homogénea. Antes de ser inyectado, el gas tenía un volumen  $V_c$  y una presión  $P_o$ , asumiendo una presión igual a la del recipiente. Aplicamos la ley del gas ideal para este gas y despejamos la presión  $P_o$  y tenemos la siguiente expresión:

$$P_o = \frac{N_c R T_c}{V_c}, \quad (\text{C. 3})$$

donde  $N_c$  es el número de moles del gas inyectado y  $T_c$  la temperatura del mismo. Si despejamos a la presión  $P_o$  de la ecuación (C. 2) y la igualamos con la ecuación (C. 3), obtenemos

$$P_o = \frac{N_c R T_c}{V_c} = \frac{N_o R T_o}{V_o} \quad \rightarrow \quad \frac{V_c}{V_o} = \frac{N_c T_c}{N_o T_o}. \quad (\text{C. 4})$$

La cantidad de moles  $N$  se determina con

$$M = \frac{m}{N} \quad \rightarrow \quad N = \frac{m}{M} \quad \text{y} \quad \rho = \frac{m}{V} \quad \rightarrow \quad m = \rho V, \quad (\text{C. 5})$$

donde  $M$  es la masa molar,  $m$  la masa del compuesto,  $V$  es el volumen y  $\rho$  la densidad. Entonces,  $M$  se puede expresar de la siguiente manera:

$$M = \frac{m}{N} = \frac{\rho V}{N}. \quad (\text{C. 6})$$

Finalmente, si sustituimos estas relaciones en la ecuación (C. 4), obtenemos

$$\frac{V_c}{V_o} = \frac{M_o \rho_c V_c T_c}{M_c \rho_o V_o T_o}, \quad (\text{C. 7})$$

que nos permitirá saber la concentración en ppm de un gas o, en este caso, un VOC dentro de la

cámara en la cual se llevará a cabo el sensado con los sensores QCM que se construyeron en este trabajo. La densidad del aire es  $\rho_o = 1.205 \text{ g/cm}^3$ . La temperatura inicial ya es conocida,  $T_o = 298.15 \text{ °K}$ , la masa molar que se empleará del aire  $M_o = 28.97 \text{ g/Mol}$  y el volumen de la cámara de exposición es de  $V_o = 1 \text{ L}$ , por lo que la ecuación para calcular la concentración de un gas dentro de un recipiente es la siguiente:

$$C_{\text{ppm}} = \frac{(28.97 \text{ g/Mol})\rho_c V_c T_c}{\rho_o M_c (1\text{L})(273.15 \text{ K})} \times 10^3, \quad (\text{C. 8})$$

donde  $M_c$  es la masa molar del VOC en g/Mol,  $\rho_c$  su densidad en g/cm<sup>3</sup>,  $T_c$  la temperatura de trabajo y  $V_c$  es el volumen del VOC que se inyectará a la cámara de exposición en  $\mu\text{L}$ . Se multiplica por un de factor  $10^3$  para ajustar las unidades,  $\mu\text{L/L}$  [53].

# Referencias

- [1] Arnau, A. y Soares, D. (2008). Fundamentals of Piezoelectricity. En Arnau, A. (ed.) *Piezoelectric Transducers and Applications* (pp. 1-38). Berlín Heidelberg: Springer- Verlag. 10.1007/978-3-540-77508-9.
- [2] Chen, Q., Huang, X., Pan, W., Xu, Y. & Fan, Z. (2019). Investigation on Mass Sensitivity of N-M Type Electrode Quartz Crystal Microbalance. *Sensors* 19(9) 2125. doi: 10.3390/s19092125.
- [3] Compagnone D., Fusella G. C., Del Carlo M., Pittia P., Martinelli E., Tortora L., Paolesse R. & Di Natale C., (2013), Gold nanoparticles-peptide based gas sensor arrays for the detection of food aromas. *Biosensors and Bioelectronics*, 42(1), 618-625. doi: 10.1016/j.bios.2012.10.096.
- [4] Hu, J. & Huang, X. (2019). QCM Mass Sensitivity Analysis Based on Finite Element Method. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 29(2), 1–4. doi: 10.1109/TASC.2018.2886811.
- [5] Huang, X., Bai, Q., Hu, J. & Hou, D. (2017). A Practical Model of Quartz Crystal Microbalance in Actual Applications. *Sensors*, 17(8), 1785. doi: 10.3390/s17081785.
- [6] Huang, Xi., Bai, Q., Pan, W., & Hu, J. (2018). Quartz Crystal Microbalance with approximately uniformly sensitivity distribution. *Analytical Chemistry*, 90(), 6367-6370. doi: 10.1021/acs.analchem.8b01529.
- [7] Huang, X., Chen, Q., Pan, W. & Hu, J. (2020). The Effect of Electrode thickness on Mass Sensitivity of QCM Cannot Be Ignored. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 68(3), 1458 – 1461. doi: 10.1109/TUFFC.2020.3030636.
- [8] Hussain M., Iqbal N., Lieberzeit P. A., (2013), Acidic and basic polymers for molecularly imprinted folic acid sensors QCM studies with thin films and nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176(1), 1090-1095. doi: 10.1016/j.snb.2012.09.082.
- [9] Hussain M., Kotova K. & Lieberzeit P. A., (2016), Molecularly Imprinted Polymer Nanoparticles for Formaldehyde Sensing with QCM, *Sensors*, 16(7), 1011-1018. doi: 10.3390/s16071011.
- [10] Jiang, H. & Tang, L. (2021) Uniformization of QCM's Mass Sensitivity Distribution by Optimizing its Metal Electrode Configurations. *IEEE Sensors Journal*, 21(7), 9008– 9015.
- [11] Gao J., Xianhe H., & Yan, W. (2013). The modified design of ring electrode quartz crystal resonator for uniform mass sensitivity distribution. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 60(9), 2031–2034. doi:10.1109/tuffc.2013.2788.
- [12] Josse, F., Lee, Y., Martin S.J., & Cernosek, R. W. (1998). Analysis of the Radial Dependence of Mass Sensitivity for Modified-Electrode Quartz Crystal Resonators. *Analytical Chemistry*, 70(2), 237-247. doi: 10.1021/ac9706032.

- [13] Kashan, M. A. M., Kalavally, V., Lee, H. W. & Ramakrishnan, N (2016). Resonant characteristics and sensitivity dependency on the contact surface in QCM-micropillar-based system of coupled resonator sensors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(19), 195303. doi: 10.1088/0022-3727/49/19/195303.
- [14] Chuey Mendoza, I., (2020). Estudio de la sensibilidad de un sensor QCM de compuestos orgánicos volátiles con micropartículas autoensambladas de etilcelulosa. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Puebla, México.
- [15] Williams, J. y Koppmann, R. (2007). Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview. En Koppmann, R. (ed.), *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. (pp. 1-32) Oxford, Reino Unido: Blackwell Publishing. doi: 10.1002/9780470988657.
- [16] Rodríguez-Torres, M., Altuzar, V., Mendoza-Barrera, C., Beltrán-Pérez, G., Castillo-Mixcóatl, J., & Muñoz-Aguirre, S. (2020). Discrimination Improvement of a Gas Sensors' Array Using High-Frequency Quartz Crystal Microbalance Coated with Polymeric Films. *Sensors*, 20(23), 6972. doi: 10.3390/s20236972.
- [17] Ward, Michael D. & Delawski, Edward J. (1991). Radial mass sensitivity of the quartz crystal microbalance in liquid media. *Analytical Chemistry*, 63(9), 886–890. doi: 10.1021/ac00009a009.
- [18] Rupitsch, S. J. (2019). Introduction. En Rupitsch, S. J. (ed.) *Piezoelectric Sensors and Actuators: Fundamentals and Applications* (pp. 1-38). Alemania: Springer-Verlag. doi: 10.1007/978-3-662-57534-5.
- [19] Tiersten, H. F. et al., (1969). Mechanical Considerations. En Tiersten, H. F. (ed. 1), *Linear Piezoelectric Plate Vibrations* (pp. 11-16). Nueva York: Springer Science + Business Media.
- [20] Tiersten, H. F. et al., (1969). The Linear Theory of Piezoelectricity. En Tiersten, H. F. (ed. 1), *Linear Piezoelectric Plate Vibrations* (pp. 33-40). Nueva York: Springer Science + Business Media.
- [21] Arnau, A. y Soares, D. (2008). Appendix B: Physical Properties of Crystals. En Arnau, A. (ed.) *Piezoelectric Transducers and Applications* (pp. 509-524). Berlín Heidelberg: Springer-Verlag. doi: 10.1007/978-3-540-77508-9.
- [22] Tiersten, H. F. et al., (1969). Material Symmetry Considerations. En Tiersten, H. F. (ed. 1), *Linear Piezoelectric Plate Vibrations* (pp. 51-61). Nueva York: Springer Science + Business Media.
- [23] Cerda, R. M., (2014). Quartz Crystals. En Cerda, R. M. (ed. 1), *Understanding Quartz Crystal Oscillators* (pp. 1-39). Norwood, MA, EUA: Artech House.
- [24] National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 24261, Silicon dioxide. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Silicon-dioxide>.
- [25] Demuth, T., Jeanvoine, Y., Hafner, J., Ángyán, J. G. (1999). Polymorphism in silica studied in

- the local density and generalized-gradient approximations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(19), 3833–3874. doi:10.1088/0953-8984/11/19/306.
- [26] Cerda, R. M., (2014). Quartz Crystal Characteristics. En Cerda, R. M. (ed. 1), *Understanding Quartz Crystal Oscillators* (pp. 41-73). Norwood, MA, EUA: Artech House.
- [27] <https://www.quartzpro.com/category.html/qcm-sensors-2>.
- [28] Arnau, A. et al. (2008). Overview of Acoustic-Wave Microsensors en Arnau, A. (ed.) *Piezoelectric Transducers and Applications* (pp. 39-62). Berlín Heidelberg: Springer-Verlag. doi: 10.1007/978-3-540-77508-9.
- [29] Alassi, A., Benammar, M., Brett, D., (2017). Quartz Crystal Microbalance Electronic Interfacing Systemas: A Review. *Sensors*, 17, 2799. doi: 10.3390/s17122799.
- [30] Hickman, I. (1990). Passive Components. En Hickman, I. (ed. 1) *Analog Electronics: Analog Circuitry Explained* (pp. 1- 43). Heinemann Newnes.
- [31] Green, Estill I. (1955). The Story of Q. *American Scientist*, 43(4), 584-594. <http://www.jstor.org/stable/27826701>.
- [32] Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2020, May 27). damping. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/damping>.
- [33] COMSOL. (2017). Structural Mechanics User's Guide. COMSOL. <https://doc.comsol.com/5.3/doc/com.comsol.help.sme/StructuralMechanicsModuleUsersGuide.pdf>.
- [34] Martin, S. J., Granstaff, V. E., Frye, G. C., (1991). Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading. *Analytical Chemistry*, 63(20), 2272–2281. doi: 10.1021/ac00020a015.
- [35] Harsányi, G., (1995). Sensing Effects and Sensitive Polymers. En Harsányi, G. (ed. 1) *Polymer Films in Sensor Applications: Technology, Materials, Devices and their Characteristics* (pp. 93-260). Lancaster, PA, EUA: Western Hemisphere.
- [36] Basudam A., Sarmishtha M., (2004). Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*, 29(7), 699–766. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002.
- [37] Harsányi, G., (2000). Polymer films in sensor applications: a review of present uses and future possibilities, *Sensor Review*, 20(2), 98-105. doi: 10.1108/02602280010319169.
- [38] de Mello Donegá C., (2014). The Nanoscience Paradigm: Size Matters!. En C. de Mello Donegá (ed. 1) *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience* (pp. 1-5). Berlin-Heidelberg, Alemania: Springer. doi: 10.1007/978-3-662-44823-6.
- [39] Khan, I., Saeed, K., Khan, I., (2017). Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 908-931. doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.

- [40] Xu, W., Ravichandran, D., Jambhulkar, S., Franklin, R., Zhu, Y., Song, K. (2020). Bioinspired, mechanically robust chemiresistor for inline volatile organic compounds sensing. *Advanced Materials Technologies*, 5(10), 2000440. doi: 10.1002/admt.202000440.
- [41] Murtaza G. (2012), Ethylcellulose microparticles: A Review, *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research*, 69(1), 11-22.
- [42] Guth, U., Vonau, W., Oelssner, W. (2014). Gas Sensors. En Moretto, L. M. y Kalcher, K. (ed. 1) *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors, Volume 1: Fundamentals* (pp. 569-580). Nueva York, Estados Unidos de América: Springer Science + Business Media. doi: 10.1007/978-1-4939-0676-5\_19.
- [43] Wang, L. (2020). Metal-organic frameworks for QCM-based gas sensors: A Review, *Sensor and Actuators A*, 307, 111984. doi: 10.1016/j.sna.2020.111984.
- [44] Patel H. K., (2014). Sensor. En H. K. Patel (ed.) *The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology* (pp. 27-66). New Delhi, India: Springer. doi: 10.1007/978-81-322-1548-6\_2.
- [45] Staehelin, J. et al., (2001). Ozone trends: A review. *Reviews of Geophysics*, 39(2), 231–290. doi:10.1029/1999rg000059.
- [46] Mohamad G. M., (1990). Biochemical basis of ozone toxicity. *Free Radical Biology & Medicine*, 9(3), 245–265. doi:10.1016/0891-5849(90)90035-h.
- [47] Berenjian A., et al. (2012). Volatile Organic Compounds Removal Methods: A Review. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8(4), 220–229. doi:10.3844/ajbbbsp.2012.220.229.
- [48] *National Center for Biotechnology Information* (2022). PubChem Compound Summary for CID 702, Ethanol. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol>.
- [49] *National Center for Biotechnology Information* (2022). PubChem Compound Summary for CID 8857, Ethyl acetate. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethyl-acetate>.
- [50] *Chemical Entities of Biological Interest* (2022). <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:27750>.
- [51] *National Center for Biotechnology Information* (2022). PubChem Compound Summary for CID 8900, Heptane. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Heptane>.
- [52] *Chemical Entities of Biological Interest* (2022). <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:43098>.
- [53] Rodríguez Torres, M., Altuzar, V. & Muñoz-Aguirre, S. (2021). *Diseño, fabricación y caracterización de un arreglo de sensores QCM de alta sensibilidad para detección de compuestos orgánicos volátiles*. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Puebla, México.

- [54] Whiteley, J., (2017). A First Example. En Whiteley, J., (ed.) *Finite Element Method: A Paractical Guide* (pp. 5-24). Suiza: Springer Nature. doi: 10.1007/978-3-319-49971-0.
- [55] Zalazar, M., (2017). *Models for Piezoelectric Resonators*. Universidad Nacional del Litoral-FICH-INTEC, Santa Fé, Argentina.
- [56] Braga, P. C., Ricci, D. (2004). How the Atomic Force Microscope Works. En Braga, P. C. y Ricci, D. (eds.) *Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications* (pp. 3-47). Nueva York: Springer Science + Busines. doi: 10.1385/1592596479.
- [57] Ul-Hamid, A., (2018). Introduction. En Ul-Hamid, A., (ed.) *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* (pp. 1-14). Oxford: Springer International. doi: 10.1007/978-3-319-98482-7.
- [58] Ul-Hamid, A., (2018). Sample Preparation. En Ul-Hamid, A., (ed.) *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* (pp. 309-359). Oxford: Springer International. doi: 10.1007/978-3-319-98482-7.
- [59] Abidi, N., (2021). Introduction to FTIR Microspectroscopy. En Abidi, N., (ed.) *FTIR Microspectroscopy: Selected Emerging Applications* (pp. 1-11). Suiza: Springer Nature. doi: 10.1007/978-3-030-84426-4.
- [60] <http://itrans.cucei.udg.mx/catalogo-de-equipos/microscopia-electronica>.
- [61] Application Gallery. (s.f). Thickness Shear Mode Quartz Oscillator. COMSOL. Recuperado de: <https://www.comsol.com/model/thickness-shear-mode-quartz-oscillator-4707>.
- [62] Trivedi M. K., T., Branton A., Trivedi D., Nayak G., Mishra, R., et al. (2017) Characterization of Physicochemical and Thermal Properties of Biofield Treated Ethyl Cellulose and Methyl Cellulose. *International Journal of Biomedical Materials Research, Science Publishing Group*, 3 (6), 83-91.