



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Estudio de la sensibilidad de un sensor QCM de compuestos
orgánicos volátiles con micropartículas autoensambladas de
etilcelulosa

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Ian Chuey Mendoza

Asesorado por

Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Puebla, Pue.
27 de julio del 2020



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Estudio de la sensibilidad de un sensor QCM de compuestos
orgánicos volátiles con micropartículas autoensambladas de
etilcelulosa

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Ian Chuey Mendoza

Asesorado por

Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar

Dr. Severino Muñoz Aguirre

Puebla, Pue.
27 de julio del 2020

Título: Estudio de la sensibilidad de un sensor QCM de compuestos orgánicos volátiles con micropartículas autoensambladas de etilcelulosa
Estudiante: IAN CHUEY MENDOZA

COMITÉ

Dr. Juan Castillo Mixcóatl
Presidente

Dra. Georgina Beltrán
Pérez
Secretario

Dra. Claudia Oliva
Mendoza Barrera
Vocal

Dr. José Lorenzo Muñoz
Mata
Suplente

Dr. Víctor Manuel Altuzar
Aguilar
Asesor

Dr. Severino Muñoz
Aguirre
Coasesor

Resumen

Las películas poliméricas ultradelgadas y las micro (μ Ps) y nanopartículas poliméricas (NPs) poseen una amplia gama de aplicaciones. Entre ellas se encuentra el sensado de compuestos orgánicos volátiles (COVs), mediante el uso de microbalanzas de cristal de cuarzo (QCMs) como sensores de alta precisión capaces de medir variaciones en la masa en su superficie, del orden de unos cuantos nanogramos. Los polímeros han mostrado ser altamente sensibles a los COVs, además de poseer una gran selectividad química hacia ellos. En este trabajo, se estableció un protocolo de síntesis de μ Ps de etilcelulosa (μ PECs) mediante un método antisolvente de inducción de partículas en el cual se variaron tres parámetros: la velocidad de inyección de agua desionizada ($v_i = 120, 300$ y 500 mL/h), calibre de la aguja ($c_a = 20, 25$ y 16 G) y velocidad de agitación magnética ($v_a = 150, 750$ y 1500 rpm). Las μ PECs se diluyeron 10 veces y se liofilizaron para estudiar su morfología mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Se determinó que poseen diámetros hidrodinámicos promedio que van desde los 120 hasta los 319 nm.

Las μ PECs liofilizadas con diámetro hidrodinámico promedio de 200 ± 30 nm y dispersión de 19.5 %, se emplearon en la construcción de sensores QCM de 30 MHz con una monocapa de μ PECs (QCM- μ PECs) para el sensado de tres COVs con tres concentraciones en partes por millón (C_{ppm}) diferentes para cada uno: etanol (EtOH, $C_{ppm} = 2036, 4075$ y 6109 ppm), etil acetato (EA, $C_{ppm} = 1228, 2457$ y 3685 ppm) y heptano (Ht, $C_{ppm} = 878, 1756$ y 2634 ppm). Se estudiaron sus respuestas y sensibilidades, y ambas se compararon con las de sensores QCM con una película de EC (QCM-PEC), fabricada con el método de *casting*. Los resultados obtenidos muestran que hay un incremento del 39.5 % en la sensibilidad hacia EtOH, 3.05 % hacia EA y 1.25 % hacia Ht al emplear una monocapa de μ PECs para el sensado de los COVs en lugar de una PEC, independientemente de la concentración empleada.

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Físico-matemáticas de la Benémerita Universidad Autónoma de Puebla, por la formación brindada.

Al Cuerpo Académico de optoelectrónica y fotónica de la FCFM-BUAP.

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

Al M. en C. Marcos Rodríguez Torres por su colaboración y apoyo.

Al Dr. José Juan Gervacio Arciniega por el uso del AFM Park *XE7*.

A la Dra. Claudia Oliva Mendoza por sus observaciones y apoyo.

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 durante los experimentos y la redacción de la tesis, parcialmente y de inicio a fin.

Nomenclatura y abreviaciones

ACT	acetona
AD	agua desionizada
A_s	área del electrodo de la QCM [cm ²]
A_{semi}	área de una semiesfera del modelo de la monocapa de μ PECs [cm ²]
$A_{s,MmuPECs}$	área sensible del modelo de la monocapa de μ PECs [cm ²]
$A_{s,PEC}$	área sensible del modelo de la película de etil celulosa [cm ²]
C	capacitancia [F]
c_a	calibre de aguja [G]
C_i	concentración de μ PECs [mg/mL]
COV	compuesto orgánico volátil
C_{ppm}	concentración en partes por millón [ppm]
CTR	claritromicina
δ	dispersión [%]
Δf	cambio en la frecuencia de resonancia [Hz]
Δf_{AB}	ancho de banda [kHz]
Δm	cambio en la masa depositada [μ g]
EA	etil acetato
EC	etil celulosa
EtOH	etanol
E_o	espesor efectivo [nm]
Δf	cambio en la frecuencia deresonancia [Hz]
$ \Delta f $	respuesta de los sensores QCM– μ PECs [Hz]
f_{AB}	ancho de banda del pico de la frecuencia de resonancia [Hz]
FF	factor de llenado [%]
$F_{s,i}$	sensibilidad adquirida por cada nm de espesor efectivo E_o [Hz/(ppm · nm)]

f_o	frecuencia de resonancia de una QCM [MHz]
Ht	heptano
I	corriente eléctrica [A]
L	inductancia [H]
L_{EA}	longitud de la molécula de etil acetato [Å]
L_{EtOH}	longitud de la molécula de etanol [Å]
L_{Ht}	longitud de la molécula de heptano [Å]
Λ	área sensible de un sensor QCM [cm ²]
m_{semi}	masa de las semiesferas del modelo de la monocapa de μ PECs [g]
M	masa molar [g/Mol]
M_c	masa molar de los COVs [g/Mol]
N	número de moles
N	número máximo de μ PECs sobre el electrodo de una QCM
$\aleph$	cantidad de micropartículas de etil celulosa
P	presión [Pa]
P_o	presión inicial [Pa]
P_o	presión final [Pa]
PEC	película de etil celulosa
∂	parámetro de solubilidad [MPa ^{1/2}]
Q	factor de calidad [$\sim 10^3$]
QCM	microbalanza de cristal de cuarzo
QCM–μPECs	QCM con monocapa de micropartículas de etil celulosa
QCM–PEC	QCM con película de etil celulosa
R	resistencia [Ω]
R	constante de los gases ideales [J/(K·Mol)]
r_s	radio de las semiesferas del modelo de la monocapa de μ PECs [nm]
R_s	radio del electrodo de la QCM [cm]
R²	coeficiente de correlación
ρ	densidad volumétrica [g/cm ³]
ρ_{EA}	densidad volumétrica del etil acetato [g/cm ³]
ρ_{EC}	densidad volumétrica de la etil celulosa [g/cm ³]
ρ_{EtOH}	densidad volumétrica del etanol [g/cm ³]

ρ_{Ht}	densidad volumétrica del heptano [g/cm ³]
ρ_o	densidad volumétrica del aire [g/cm ³]
ρ_q	densidad volumétrica del cuarzo [g/cm ³]
S_i	sensibilidad de los sensores QCM- μ PECs [Hz/ppm]
$S_{i,\sigma}$	sensibilidad por unidad de área de la monocapa de μ PECs [Hz/(ppm·cm ²)]
σ_q	módulo de cizalla del cuarzo [g/(cm·s ²)]
T	temperatura [°C]
θ	temperatura en los tratamientos térmicos [°C]
μ PECs	micropartículas de etil celulosa
V	voltaje [V]
V	volumen [L]
V_{AB}	voltaje del ancho de banda [V]
V_e	voltaje estable [V]
V_i	voltaje inicial [V]
V_{med}	voltaje medio [V]
V_{min}	voltaje mínimo [V]
V_{semi}	volumen de las semiesferas del modelo de la monocapa de μ PECs [cm ³]
V_{out}	voltaje de salida de los barridos de frecuencia [V]
ΔV	diferencia entre el voltaje medio y el voltaje mínimo [V]
v_a	velocidad de agitación magnética [rpm]
v_i	velocidad de inyección de agua desionizada [mL/h]
Z	impedancia [Ω]

Objetivos

Objetivo general

Evaluar la respuesta de microbalanzas de cristal de cuarzo con PEC contra monocapa de μ PECs. para el sensado de compuestos orgánicos volátiles.

Objetivos específicos

- Establecer un protocolo para la síntesis de μ PECs mediante el método de inducción de partículas antisolvente.
- Estudiar, mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) la morfología de las μ PECs al variar la velocidad de inyección ($v_i = 120, 300$ y 500 mL/h) de agua desionizada (AD), el calibre de la aguja ($c_a = 20, 25$ y 16 G) y la velocidad de agitación magnética ($v_a = 150, 750$ y 1500 rpm).
- Fabricar películas de μ PECs sobre los electrodos de sensores QCM- μ PECs mediante el método de *casting*.
- Estudiar el autoensamblaje de las μ PECs sobre los electrodos del sensor QCM- μ PECs con diferentes tratamientos térmicos ($\theta = 20, 60$ y 80 °C) y concentraciones de μ PECs ($C = 1, 2$ y 3 mg/mL).
- Estudiar la respuesta de los sensores QCM- μ PECs y el cambio en sensibilidad de estos comparados con los sensores QCM con PEC (QCM-PEC) al exponerse a diferentes concentraciones (en partes por millón) de etanol ($C_{\text{ppm}} = 2036, 4075$ y 6109 ppm), etil acetato ($C_{\text{ppm}} = 1228, 2457$ y 3685 ppm) y heptano ($C_{\text{ppm}} = 878, 1756$ y 2634 ppm).

Introducción

Justificación

En los últimos años, la nanociencia y la nanotecnología han adquirido una importancia considerable. Esto se debe a que distintos tipos de nanomateriales poseen un gran potencial para una inmensa cantidad de aplicaciones en diversas áreas de la ciencia. Las propiedades físicas y químicas de diversos materiales en bulto (macroscópicamente), cambian drásticamente en muchos casos cuando estos poseen dimensiones del orden de los 10^{-9} metros, es decir, son de tamaño nanométrico. Sus propiedades físicas y químicas dependen fuertemente de sus dimensiones, forma y composición. Una de las propiedades físicas que mayormente influye es la relación superficie/volumen, la cual aumenta cuando el tamaño del objeto disminuye. Entre los ejemplos que hay de los cambios en las propiedades de los materiales está el oro, que en forma de nanopartículas (NPs) es capaz de formar suspensiones coloidales en agua, cuando este no es capaz de hacerlo en bulto. Más aún, esta suspensión cambia de color al variar el diámetro de las NPs, debido a los plasmones de superficie localizados (LSP), que son excitaciones de los electrones de conducción de nanoestructuras metálicas [1]. Puede ir desde el color naranja hasta el color azul cuando los diámetros de las NPs varían de los 4 nm a los 80 nm [2]. Algo similar se puede decir del grafito y del diamante. Ambos están hechos de carbono pero sus estructuras moleculares difieren en gran medida. Como consecuencia, ambas formas alotrópicas del carbono tienen propiedades físicas y químicas muy diferentes [3]. Sus aspectos físicos permiten vislumbrar fácilmente este punto, mientras que el grafito tiene un color gris oscuro, el diamante es transparente. Estos son dos de muchos ejemplos de como las estructuras que están dentro de la nanoescala tienen un impacto sobre la macroescala.

Por un lado, una de las áreas en las que la nanotecnología ha tenido mucha influencia es en la medicina, y tal vez sea esta la aplicación más importante. Se han empleado NPs metálicas para diversos tratamientos médicos pero, a pesar de mostrar efectos favorables, este tipo de NPs pertenecen a una de cuatro categorías de NPs que han mostrado ser tóxicas en microorganismos [4]. Incluso las NPs metálicas han llegado a causar daño cerebral ya que son capaces de alterar la barrera hematoencefálica (BHE), la cual es una barrera con una permeabilidad altamente selectiva que protege al cerebro [5]. Es por esta razón, entre otras, que comenzó la síntesis de NPs poliméricas (NPPs) para encapsular y administrar medicamentos de forma más controlada y eficiente, pues este tipo de NPs pueden ser biodegradables o no, pero no son tóxicas y además son biocompatibles [6]. Por lo tanto, diversos polímeros se han empleado para sintetizar NPs.

Uno de estos polímeros es la etil celulosa (EC), que se ha empleado para la encapsulación y administración de la claritromicina, para la erradicación del *Helicobacter pylori* (*H. pylori*), que ha logrado sobrevivir en el ambiente ácido del estómago, provocando infecciones gástricas. El uso de NPs de EC mejoró la eficacia del antibiótico en la erradicación de la bacteria [7].

Para la detección de compuestos orgánicos volátiles (COVs), se emplean diferentes técnicas y dispositivos. En esta tesis hemos empleado las microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM) para su sensado, donde sus electrodos se encuentran cubiertos con películas sensibles de tipo polimérico. Este tipo de películas han mostrado ser muy sensibles a estos compuestos, además de tener la propiedad de ser altamente selectivas a los mismos [8]. Una QCM consiste en una oblea de cristal de cuarzo resonador que tiene dos electrodos, uno en cada cara. Cuando se aplica una señal de

voltaje a través de estos electrodos, el cristal comienza a vibrar debido al efecto piezoeléctrico. La frecuencia de la vibración puede llegar a ser del orden de varios MHz. Por esta razón las QCMs son capaces de medir variaciones de masa del orden de unos cuantos nanogramos en la superficie de sus electrodos [9]. Este tipo de sensor es usualmente empleado para construir una *nariz electrónica*, que consiste de un arreglo de sensores químicos no específicos capaz de cuantificar mezclas complejas de compuestos volátiles [10].

Es posible incrementar esta sensibilidad aún más, si en lugar de emplear películas de estos polímeros se emplean nanopartículas. Se ha demostrado un incremento de hasta dos órdenes de magnitud en la sensibilidad de un sensor de gas QCM que empleó NPs de oro en lugar de una monocapa modificada, debido al incremento en el área sensible del sensor [11]. 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 pero 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 [12]. También, el empleo de NPs de metacrilato en una QCM han aumentado la sensibilidad hacia metabolitos (como leucovorina y anhidroleucovorina) en un factor de 3. Por su parte, no aumentó la sensibilidad del sensor cuando se emplearon NPs de polivinilpirrolidona, pero sí su selectividad hacia los metabolitos [13].

Debido a los resultados obtenidos y aplicaciones anteriormente mencionadas, el presente trabajo se centró en desarrollar un protocolo para la síntesis de micropartículas de EC (μ PECs), estudiar su morfología, construir un sensor QCM con las μ PECs y estudiar su respuesta cuando es expuesto a tres COVs: etanol, etil acetato y heptano en diferentes concentraciones. Así mismo se analizó su respuesta a esos tres COVs cuando se compara con la de un sensor QCM con una película de EC (QCM-PEC).

Índice general

Resumen	IV
Agradecimientos	V
Dedicatoria	VI
Nomenclatura y abreviaciones	VII
Objetivos	X
Introducción	XI
1. Antecedentes	1
1.1. Nanotecnología	1
1.1.1. Nanomateriales, nanociencia y nanotecnología	1
1.1.2. Nano y micropartículas	1
1.1.3. Nano y micropartículas poliméricas	2
1.1.4. Etilcelulosa	3
1.2. Compuestos orgánicos volátiles	4
1.2.1. Etanol	4
1.2.2. Etil acetato	5
1.2.3. Heptano	5
1.3. Nariz electrónica	6
1.4. Sensores	6
1.4.1. Sensores de gas	7
1.5. Microbalanza de cristal de cuarzo	8
1.5.1. Efecto piezoeléctrico	8
1.5.2. Frecuencia natural de oscilación	9
1.5.3. Ecuación de sauerbrey	11
1.5.4. Circuito equivalente de Butterworth Van Dyke	12
1.5.5. Factor de calidad Q	13
1.6. Películas poliméricas sensibles	16
1.7. Concentración	17
1.8. Efectos de la temperatura y humedad relativa en la respuesta de una QCM	18
1.9. Microscopía de fuerza atómica	19
2. Metodología y desarrollo experimental	22
2.1. Síntesis de micropartículas de etilcelulosa	22
2.1.1. Materiales	23
2.1.2. Síntesis	23
2.2. Caracterización mediante AFM	24

2.3. Construcción de sensor QCM- μ PECs	26
2.3.1. Preparación de las QCMs	26
2.3.2. Preparación de las soluciones de las μ PECs	28
2.3.3. Depósito de μ PECs sobre las QCMs	28
2.4. Exposición a COVs	29
2.4.1. Arreglo experimental	29
2.4.2. Exposición	31
3. Resultados y discusión	33
3.1. Micropartículas de etilcelulosa	33
3.1.1. Suspensiones coloidales de μ PECs	33
3.1.2. μ PECs liofilizadas	34
3.1.3. Resultados de la caracterización Mediante AFM	34
3.1.4. Sustrato	34
3.1.5. Micrografías de AFM de las μ PECs	38
3.1.6. Radio hidrodinámico promedio de las μ PECs	40
3.2. Sensores QCM- μ PECs	41
3.2.1. Curvas de voltaje de salida V_{out} , frecuencias de resonancia f_o y factores de calidad Q	41
3.2.2. Espesores efectivos E_o y masas depositadas Δm	45
3.2.3. Respuesta y sensibilidad de los sensores QCM- μ PECs a los COVs	47
3.2.4. Comparación con película de EC	53
3.2.5. Modelos para película de EC y monocapa de μ PECs	56
3.2.6. Factor de llenado FF	58
3.2.7. Sensibilidad por unidad de área	58
A. Artefactos en la Microscopía de Fuerza Atómica	62
A.1. Punta rota o contaminada	62
A.1.1. Micrografías de las μ PECs con este error	63
A.2. Puntas múltiples	63
A.2.1. Micrografías de las μ PECs con este error	64
B. Micrografías de las μPECs	65
C. Barridos de frecuencia de los sensores QCM-μPECs	69
D. Modelo para el llenado de la superficie del electrodo	77
Bibliografía	80

Índice de tablas

1.1. Algunas propiedades físicoquímicas de la etil celulosa.	3
1.2. Propiedades físicoquímicas del etanol.	5
1.3. Propiedades físicoquímicas del etil acetato.	5
1.4. Propiedades físicoquímicas del heptano.	6
2.1. Diseño experimental para la síntesis de μ PECs.	23
2.2. Concentraciones de μ PECs y tratamientos térmicos de cada QCM.	28
2.3. f_o y Q de cada sensor QCM- μ PECs.	29
2.4. Volúmenes y concentraciones de los COVs.	32
3.1. Rugosidad promedio R_m y rugosidad media cuadrática R_c de la película de oro y del sustrato de vidrio.	37
3.2. Radios hidrodinámicos promedio r_{hp} de algunas de las μ PECs diluidas y liofilizadas y sus dispersiones.	41
3.3. Frecuencias de resonancia y factores de calidad de cada sensor QCM- μ PECs con sus concentraciones de μ PECs depositadas y tratamientos térmicos aplicados. . . .	44
3.4. Espesor efectivo y masa depositada de cada sensor QCM- μ PECs con sus concentraciones de μ PECs depositadas y tratamientos térmicos aplicados.	46
3.5. Sensibilidad a etanol, etil acetato y heptano de los cinco sensores QCM- μ PECs. .	52
3.6. Espesores efectivos de los sensores QCM.	53
3.7. Comparación de los $F_{s,i}$ de la $M\mu$ PECs y la PEC.	55
3.8. Áreas sensibles y factores de llenado de los sensores QCM- μ PECs.	58
3.9. Sensibilidad y sensibilidad por unidad de área de los sensores QCM- μ PECs. . . .	59
3.10. Sensibilidad por unidad de área de los sensores QCM- μ PECs.	59
3.11. Parámetros de solubilidad de los tres compuestos orgánicos volátiles y la etil celulosa.	59

Índice de figuras

1.1. Estructura química de la etilcelulosa.	3
1.2. Molécula de etanol.	4
1.3. Molécula de etil acetato.	5
1.4. Molécula de heptano.	6
1.5. Diagrama de transductores y un sensor.	7
1.6. QCM de 8 MHz y su cubierta.	8
1.7. Modelo molecular simple para ilustrar el efecto piezoeléctrico directo.	9
1.8. Figuras para visualizar a) la placa del material piezoeléctrico con grosor l , b) como las fuerzas lo deforman y c) como dicha deformación tiene una forma senoidal. . .	10
1.9. Modelo de Butterworth Van Dyke para un resonador piezoeléctrico vibrando a frecuencias cercanas a las de resonancia.	13
1.10. Curvas de la magnitud y la fase de la impedancia Z	14
1.11. Curvas de la fase de la impedancia Z , la fase de la impedancia motriz Z_m , y de la conductancia G de una QCM de 10 MHz con una de sus superficies en contacto con agua.	14
1.12. Curvas de la conductancia G de una QCM.	15
1.13. Diagrama del sistema de medición de la impedancia Z	15
1.14. a) Relación entre el cambio de frecuencia de resonancia y la humedad relativa, b) respuesta de un sensor QCM a dos concentraciones de tolueno con humedades relativas de 0 % y 67.5 %, c) respuesta de un sensor QCM a diferentes concentraciones de tolueno con humedades relativas de 0 % y 67.5 %	18
1.15. Figura de una punta de un microscopio de fuerza atómica.	19
1.16. Diagrama esquemático de una muestra escaneada mediante AFM.	20
1.17. Movimiento que describe la punta del AFM en el modo de contacto intermitente. .	21
2.1. Arreglo experimental para la la síntesis de μ PECs.	22
2.2. Inyección de agua desionizada mediante goteo.	24
2.3. Microscopio de fuerza atómica.	24
2.4. Sustratos ultraplanos <i>SPR</i> oro/vidrio	25
2.5. Liofilizadora	25
2.6. Diagrama de circuito para barrido de frecuencias.	26
2.7. Imágenes del circuito del divisor de voltaje para el barrido de frecuencias.	27
2.8. Barrido de frecuencias de una QCM	27
2.9. Tubo cónico con μ PECs liofilizadas resuspendidas.	28
2.10. QCMs con μ PECs depositadas y QCMs sellados.	29
2.11. Esquema de arreglo experimental para la exposición a COVs.	30
2.12. Arreglo experimental para la exposición a COVs.	30
2.13. Interfaz del <i>software</i> de temperatura y humedad relativa.	31
2.14. Compuestos orgánicos volátiles.	31
2.15. Interfaz del <i>software</i> para visualizar y medir la respuesta del sensores QCM- μ PECs. .	32

3.1. Tubos cónicos con las suspensiones coloidales de μ PECs.	34
3.2. Micrografías de la película de oro.	35
3.3. Interfaz del software <i>Gwyddion</i>	36
3.4. Visualización tridimensional de las micrografías de la película de oro.	37
3.5. Micrografías de las μ PECs M3.	39
3.6. Micrografías de las μ PECs M19L.	39
3.7. Micrografía de las μ PECs de la resuspensión M11L.	40
3.8. Curvas de voltaje de salida de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_01 y QCM_12	42
3.9. Curva de voltaje de salida del barrido de frecuencias de los sensores QCM_16 y QCM_41.	42
3.10. Curva de voltaje de salida del barrido de frecuencias del sensor QCM_50.	42
3.11. Curvas de voltaje de salida de los barridos de frecuencias del sensor QCM_41 en donde se encuentran indicados los voltajes de la Ecuación 3.1	43
3.12. Gráfica del factor de calidad contra la concentración de μ PECs.	44
3.13. Gráfica del espesor efectivo promedio contra la concentración de μ PECs.	46
3.14. Respuesta del sensor QCM_41 a la inyección de 5, 10 y 15 μ L de EtOH en función del tiempo.	47
3.15. Respuesta promedio de los sensores QCM- μ PECs a etanol.	48
3.16. Respuesta promedio de los sensores QCM- μ PECs a etil acetato.	48
3.17. Respuesta promedio de los sensores QCM- μ PECs a heptano.	49
3.18. Comparación de los tiempos de respuesta de los sensores a) QCM_50 y b) QCM_41 al inyectar 5 μ L de etanol.	50
3.19. Respuesta $ \Delta f $ del sensor QCM_50 a 5 μ L de heptano.	51
3.20. Sensibilidad de los sensores QCM- μ PECs a los tres COVs.	51
3.21. Sensibilidad a etanol, etil acetato y heptano en función del espesor efectivo de la monocapa de μ PECs.	52
3.22. Sensibilidad a a) etanol , b) etil acetato y c) heptano en función del espesor efectivo de ambos tipos de sensores QCM.	54
3.23. Comparación de los $F_{s,i}$ obtenidos.	55
3.24. Modelo de a película de etil celulosa.	56
3.25. Modelo de la monocapa de μ PECs.	57
A.1. Puntas de AFM rota y contaminada y ejemplos de micrografías hechas con esas puntas.	63
A.2. Ejemplos de micrografías de las μ PECs hechas con puntas rotas y contaminadas.	63
A.3. Punta de AFM contaminada y ejemplos d micrografías hechas con esa punta.	64
A.4. Micrografías de las μ PECs hechas con una punta doble o con múltiples picos.	64
B.1. Micrografías de las μ PECs M1.	65
B.2. Micrografías de las μ PECs M2.	66
B.3. Micrografías de las μ PECs M4.	66
B.4. Micrografías de las μ PECs M5.	67
B.5. Micrografías de las μ PECs M6.	67
B.6. Micrografías de las μ PECs M7.	68
B.7. Micrografías de las μ PECs M8.	68
B.8. Micrografías de las μ PECs M11.	68
B.9. Micrografías de las μ PECs M12.	68
C.1. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_02 y QCM_03.	69
C.2. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_04 y QCM_05.	70
C.3. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_06 y QCM_07.	70

C.4. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_08 y QCM_10.	71
C.5. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_11 y QCM_13.	71
C.6. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_15 y QCM_17.	72
C.7. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_18 y QCM_19.	72
C.8. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_20 y QCM_32.	73
C.9. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_34 y QCM_35.	73
C.10. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_36 y QCM_38.	74
C.11. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_39 y QCM_40.	74
C.12. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_42 y QCM_43.	75
C.13. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_44 y QCM_45.	75
C.14. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_46 y QCM_47.	76
C.15. Barridos de frecuencias de los sensores QCM_48 y QCM_49.	76
D.1. Modelo de la monocapa de μ PECs.	78
D.2. Filas radiales de círculos principales del modelo de la monocapa de μ PECs.	78
D.3. Espacio sin llenar en los bordes del electrodo	79

Capítulo 1

Antecedentes

En este capítulo se presentan los antecedentes, estado del arte y consideraciones teóricas necesarias para sustentar el presente trabajo.

1.1. Nanotecnología

1.1.1. Nanomateriales, nanociencia y nanotecnología

El prefijo *nano*, que viene del griego *νᾶννος* *nánnos* que significa enano haciendo referencia a la milmillonésima parte de un metro, es decir, 1×10^{-9} metros o 1 nanómetro [14, 15]. La nanoescala solo comprende el rango que va de 1 a 100 nm, por tanto, materiales que poseen alguna de sus dimensiones dentro de esa escala, y además una de sus propiedades características debe cambiar considerablemente debido a esta dimensión reducida [16, 2].

Los nanomateriales comprenden una enorme variedad de compuestos y, por ende, muchas categorías diferentes. Existen diversos ejemplos de nanomateriales, llamados bionanomateriales (proteínas, ADN, etc.) que a pesar de tener dimensiones mucho mayores a los 100 nm, poseen estructuras en la nanoescala. Estos son llamados materiales nanoestructurados [2].

En función de su dimensionalidad, pueden ser 0, 1 o 2—dimensionales. Ejemplos de estas categorías son las nanopartículas, *nanorods* y películas ultradelgadas, respectivamente [2].

El estudio de las propiedades de los nanomateriales, su manipulación y de los fenómenos que surgen debido a la influencia de la nanoescala es la nanociencia. Pero la aplicación de los resultados obtenidos de la nanociencia, en donde se construyen diversos materiales y dispositivos con dimensiones dentro de la nanoescala, es conocida como la nanotecnología [16].

El interés por el desarrollo de esta área de la ciencia es relativamente reciente. Richard Feynman (1959) mencionó por primera vez las posibles implicaciones tecnológicas de manipular la materia a esas escalas [17, 18].

1.1.2. Nano y micropartículas

Las nanopartículas (NPs) son partículas cuyas dimensiones son iguales o menores a los 100 nm, es decir, son nanomateriales 0—dimensionales y pueden estar hechas de diversos materiales. Estas pueden estar *solas* ya sea en una suspensión coloidal o como polvo seco, también pueden estar apoyadas en sustratos o inscrustradas en una matriz macroscópica de otro material. Usualmente, a las suspensiones coloidales de NPs se les llaman nanocoloides. 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.

Existen dos maneras de abordar la fabricación de nanopartículas, que también pueden ser aplicadas para la fabricación de nanoestructuras de diferentes tipos [2]:

Los procesos *Top-Down*: Son aquellos procesos en los que se remueve material de un objeto a gran escala para crear las nanoestructuras. Un ejemplo de este tipo de procesos es la litografía, que es ampliamente utilizada en la industria del procesamiento de semiconductores para fabricar circuitos integrados y componentes optoelectrónicos.

Los procesos *Bottom-Up*: Son aquellos procesos que parten de átomos y/o moléculas individuales para irlos ensamblando y formar estructuras más grandes hasta llegar a la nanoescala. Entre los procesos *Bottom-Up* más empleados están:

- *Métodos de depósito en fase de vapor:* Ya sea depósito físico de vapor (PVD) o químico (CVD), se utilizan ampliamente para la fabricación de películas delgadas, multicapas, nanotubos y nanopartículas. Estas últimas pueden estar en forma de polvos o incrustadas en películas de otro material.
- *El método de vapor-líquido-sólido:* Es ampliamente utilizado para construir nanocables semiconductores en sustratos. Consiste en depositar nanopartículas metálicas sobre un sustrato y calentar por arriba de la temperatura eutéctica del sistema metal-semiconductor en presencia de una fuente del semiconductor en la fase de vapor. Esto resulta en la formación de gotas de la aleación del metal y el semiconductor. Si se sigue administrando el semiconductor a las gotas formadas, estas se supersaturan permitiendo la nucleación y crecimiento del semiconductor sólido en la interfaz sólida-líquida.
- *Métodos de fase líquida:* Usan la precipitación química provocada por ciertas reacciones en una solución, clasificándose como:
 - Métodos coloidales: Dependen de reacciones químicas que permiten la nucleación y crecimiento de NPs en un solvente. Estos métodos no son caros, son fáciles de realizar y escalables. Su versatilidad es alta, pues permiten fabricar NPs de un solo compuesto o combinaciones de dos materiales diferentes que son unidos por una o más interfases dentro de la NP.
 - Métodos de sol-gel: En este caso se usan precursores metálicos que son sometidos a reacciones de hidrólisis y condensación, formando soluciones coloidales que posteriormente son agregados a una red porosa húmeda, es decir, un gel. Después, el gel es sometido a un proceso de densificación en el cual los poros se contraen y el solvente es expulsado. Entonces, el gel es secado dando como resultado una estructura nanoporosa o si es sometido a un tratamiento térmico, forma un monolito de vidrio. Estos métodos son ampliamente usados para fabricar nanopolvos, películas delgadas, fibras, y nanocompositos, siempre y cuando se hayan dispersado NPs previo a las reacciones de hidrólisis.
 - Crecimiento templado: También es posible fabricación de NPs en la fase líquida dentro de estructuras confinadas o empleadas para el templado.

Por otro lado, las μ Ps tienen diámetros promedios que van de los 100 nm a los 1000 nm o 1 μ m [19]. En este trabajo se tomará en cuenta el tamaño establecido en la definición de NP por [3] y partículas con mayor diámetro serán μ Ps.

1.1.3. Nano y micropartículas poliméricas

Recientemente los polímeros se emplean como biomateriales dadas sus propiedades (biocompatibilidad, preparación y diseño, variedad de estructuras y su capacidad para emplearse en la administración inteligente y eficiente de fármacos, entre otras). Hay una numerosa cantidad de polímeros

biodegradables y biocompatibles que se pueden emplear para la fabricación de micro y nanopartículas [6]. Una de las razones por las cuáles se ha optado, en este trabajo, por este tipo de μ Ps y NPs poliméricas es la alta toxicidad que se ha reportado sobre las NPs metálicas sobre algunas variedades de microorganismos [4, 5].

1.1.4. Etilcelulosa

La etilcelulosa (EC) es un éter derivado de la celulosa, donde algunos grupos hidroxilos de las cadenas anhidroglucosas fueron reemplazados por grupos eter etílicos (**Figura 1.1**). Es un polvo o sustancia granular 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 usa 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 [20]. Sus características químicas y físicas se presentan en la **Figura 1.1** y en la **Tabla 1.1**.

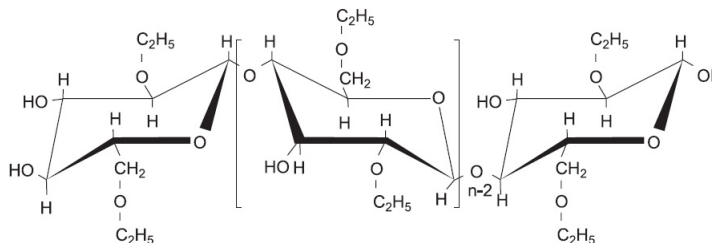


Figura 1.1. Estructura química de la etilcelulosa [20].

Tabla 1.1. Algunas propiedades físicoquímicas de la etil celulosa [20-23].

Dato	Valor
Fórmula molecular	$C_6H_7O_2(OR_1)(OR_2)$ con R_1 y R_2 siendo $-H$ o $C_{20}H_{38}O_{11}$
Punto de fusión	240–255 °C
Punto de ebullición	—
Densidad	$\sim 1.140 \text{ g/cm}^3$
Peso molecular	454.5 g/mol
Parámetro de solubilidad	20.0 MPa ^{1/2}

Existen diversas técnicas para la síntesis de micropartículas de EC [20], entre ellas:

- Procesos químicos (métodos de polimerización interfaciales o *in situ*).
- Procesos fisicoquímicos (separación de fase, emulsificación compleja).
- Procesos electrostáticos.
- Procesos mecánicos.
- Técnicas de evaporación de solvente.
- Microencapsulación mediante expansión rápida de fluidos supercríticos.

En este trabajo de tesis se emplearon combinadamente los métodos propuestos por Abbaspoor [7] y Pan-In [24], para la generación de nano y micropartículas de EC. El método antisolvente de inducción de partículas, se combinó con agitación mecánica para generar partículas menos polidispersas.

1.2. Compuestos orgánicos volátiles

De acuerdo a la Agencia de Protección Ambiental (*Enrironmental Potection Agency*, EPA) de los Estados Unidos, un compuesto orgánico volátil (COV) 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 (COSVs).

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. Los COVs 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 [25].

1.2.1. Etanol

El etanol (EtOH) es un alcohol de dos carbonos, incoloro y de adsorción gastrointestinal rápida. Tiene actividad bactericida y es dadas sus propiedades físico-químicas, es empleado ampliamente en industrias como la farmacéutica y alimenticia [26]. También es un disolvente altamente polar [27] que cumple con las características de un COV (**Figura 1.2**). La **Tabla 1.2** esume algunas de sus propiedades.

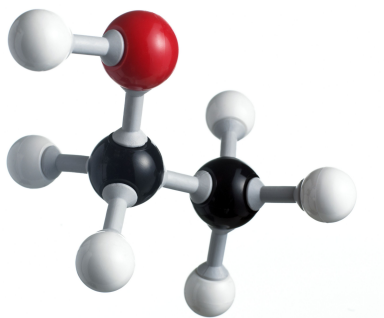


Figura 1.2. Molécula de etanol [28].

Tabla 1.2. Propiedades físicoquímicas del etanol [26, 27].

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 g/cm^3
Peso molecular	46.07 g/mol
Presión de vapor	7906 Pa a $25\text{ }^\circ\text{C}$
Polaridad relativa	0.654

1.2.2. Etil acetato

El etil acetato (EA) es un éster del ácido acético y etanol. Es un líquido sin color con un olor frutal que se puede encontrar en las bebidas alcohólicas. Es empleado como disolvente en la manufactura del extracto de lúpulo modificado y el té o café descafeinado. También es usado para colores y tintas para marcar frutas o vegetales. También, es usado para asfixiar y matar insectos sin destruirlos. Esto se debe a que no es higroscópico, permitiendo dejar suaves a los insectos para su posterior preparación para ser coleccionados [29]. Es un disolvente medianamente polar [27] que cumple con las características de un COV (**Figura 1.3**). La **Tabla 1.3** resume algunas de sus propiedades.

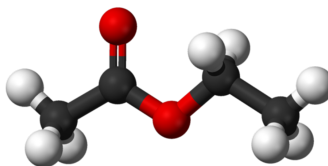


Figura 1.3. Molécula de etil acetato [30].

Tabla 1.3. Propiedades físicoquímicas del etil acetato [27, 29].

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ o $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
Punto de fusión	$-83.6\text{ }^\circ\text{C}$
Punto de ebullición	$77.00\text{ }^\circ\text{C}$
Densidad	0.902 g/cm^3
Peso molecular	88.11 g/mol
Presión de vapor	12426 Pa a $25\text{ }^\circ\text{C}$
Polaridad relativa	0.228

1.2.3. Heptano

El heptano (Ht) es un alcano (hidrocarburo) de cadena lineal de 7 átomos de carbono (**Figura 2.4**). Es un líquido sin color con un olor similar al del petróleo y es insoluble en agua, además de ser menos denso que ésta. Sus vapores son más pesados que el aire. Su concentración fatal en el cuerpo humano es de hasta 16, 000 ppm y la manera principal en la que ingresa al cuerpos es mediante la inhalación y en menor grado, por absorción dérmica [31]. Es un disolvente con una polaridad muy baja y un metabolito vegetal [27]. También es considerado un COV **Figura 1.4**. Sus propiedades se resumen en la **Tabla 1.4**.

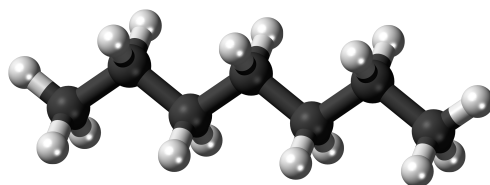


Figura 1.4. Molécula de heptano [32].

Tabla 1.4. Propiedades fisicoquímicas del heptano [27, 31].

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	C_7H_{16} or $CH_3(CH_2)_5CH_3$
Punto de fusión	$-90.55\text{ }^{\circ}C$
Punto de ebullición	$98.38\text{ }^{\circ}C$
Densidad	0.680 g/cm^3
Peso molecular	100.2 g/mol
Presión de vapor	$6133\text{ Pa a }25\text{ }^{\circ}C$
Polaridad relativa	0.012

1.3. 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. 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.

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 fiabilidad, 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) [10].

1.4. Sensores

Un sensor es un dispositivo que recibe un estímulo a través de uno o más transductores y responde con una señal eléctrica. El estímulo es la cantidad, propiedad o condición que es recibida por el

sensor y que posteriormente es transformada en una señal eléctrica [33]. Un sensor debe tener un transductor que convierte un tipo de energía en otro. La diferencia entre un sensor y un transductor es la eficiencia que poseen. La eficiencia de un transductor debe ser cercana a 100 %, mientras que la de un sensor suele estar entre el 0.1 % y 5 %, ya que el propósito de un sensor es detectar y medir [34]. Entonces, un sensor permite la adquisición de reconocimiento de diversas propiedades físicas que no son posibles de percibir directamente con nuestros sentidos [35].

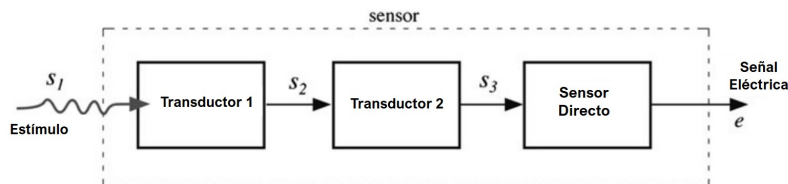


Figura 1.5. Diagrama que ilustra como el estímulo inicial es transformado en otros estímulos por parte de dos transductores antes de llegar al sensor y finalmente ser transformado en una señal eléctrica [33].

Generalmente, un sensor es parte de un sistema más grande que incluye acondicionadores de señal, transductores, dispositivos de memoria, procesadores de señales, actuadores, entre otros dispositivos. El sensor como tal es la única parte que está en contacto con el estímulo que se busca medir. Puede incluso que el estímulo sea llevado a cabo por un transductor, pues las mediciones no se pueden hacer de manera directa (**Figura 1.5**). También puede haber una serie de sensores dentro de un sensor (por ejemplo, de humedad y temperatura), con la intención de monitorearlo para que funcione adecuadamente [33].

Los sensores pueden ser clasificados con base a lo que pueden detectar, el área en la cual se van a utilizar, la forma en que detectan, el tipo y cantidad de energía que utilizan, las características que poseen, como su estabilidad, precisión, sensibilidad, entre otras [34].

1.4.1. Sensores de gas

El análisis de gases en el medio ambiente es un campo amplio que incluye el monitoreo y control de su emisión. Es preferible medir la concentración de estos gases directamente en el medio ambiente, ya sea en el aire o en el agua, para evitar errores *in situ* [36].

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 precisamente los sensores que detectan cambios de masa pueden hacerlo sin necesidad de equipo extra. Su capacidad para sensar 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 microbalanza de cristal de cuarzo (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). 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 [37].

1.5. Microbalanza de cristal de cuarzo

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) es un sensor de masa ultrasensible basado en el efecto piezoeléctrico, siendo este uno de los métodos más usados para el sensado químico y biológico [38]. El componente principal de esta microbalanza es un disco de cristal de cuarzo que se encuentra entre dos electrodos metálicos (**Figura 1.6**). Generalmente, se hace referencia a esta microbalanza como un resonador de modo de cizalla. Como el cuarzo es un material piezoeléctrico, al aplicarle una diferencia de potencial entre los dos electrodos, ésta produce desplazamientos de corte en el cristal [40]. Debido a este efecto, el cristal de cuarzo resonará en su frecuencia natural por una retroalimentación positiva a través del circuito oscilador, que depende fuertemente de varios factores, entre ellos el espesor del disco, la densidad, tipo de corte, condiciones ambientales como la humedad, temperatura, presión, etc. y principalmente, de la masa que este tiene depositada en los electrodos [39].



Figura 1.6. QCM de 8 MHz y su cubierta [41].

Sauerbrey estableció que la frecuencia de resonancia f_o del cristal de cuarzo resonador es proporcional a la masa que llegara a depositarse en la superficie del cristal, ya sea en el aire o en el vacío. Es debido a esto que es posible detectar depósitos de masa por debajo del régimen de los nanogramos. El tipo de corte del cristal de cuarzo más empleado es el corte tipo AT, ya que este posee una gran estabilidad en su frecuencia de resonancia a temperatura ambiente [39]:

$$\frac{\Delta f}{f} \approx 10^{-8} \quad (1.1)$$

Bajo esta condición, el coeficiente de temperatura es casi cero, de los 0 a los 50 °C. Los discos de cristal de cuarzo que usualmente se usan tienen una frecuencia de resonancia f_o que va de los 5 a 30 MHz, y ésta depende principalmente del grosor del disco. Por ejemplo, si el disco posee una frecuencia de resonancia de $f_o = 5$ MHz, entonces su espesor sería de ~ 330 μm , con dimensiones laterales que van de los 10 a los 25 mm [39]. Su alta frecuencia de resonancia les permite realizar mediciones muy precisas de cantidades muy pequeñas de masa.

1.5.1. Efecto piezoeléctrico

La piezoelectricidad significa electricidad por presión, nombre que fue propuesto por Hankel en 1881 para el fenómeno descubierto por los hermanos Pierre y Jacques Curie en 1880 [40]. Ellos se dieron cuenta que al aplicar fuerzas mecánicas sobre materiales como turmalina, cuarzo, topaico y la sal de Rochelle, aparecerían cargas eléctricas [43]. Estas cargas, tanto positivas como negativas, aparecerían en diferentes partes de las superficies de cristales cuando estos eran presionados en diferentes direcciones de acuerdo a la simetría que poseen sus estructuras [40].

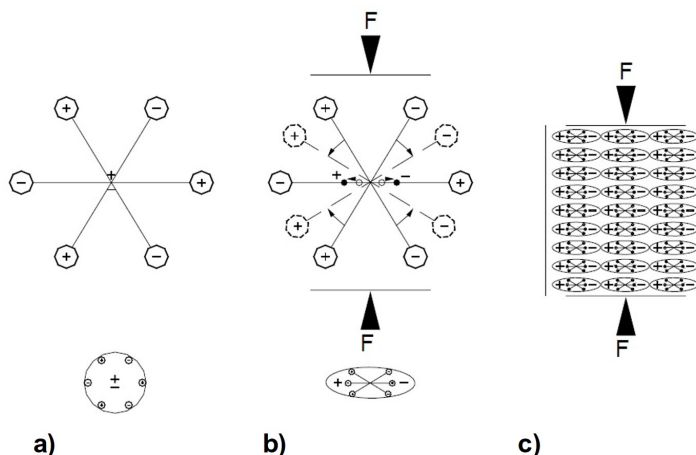


Figura 1.7. a) Modelo molecular simple para mostrar la distribución de las cargas. b) Perturbación provocada al aplicar una fuerza sobre la molécula. c) Polarización de las superficies del material [40].

En la **Figura 1.7a** se muestra un modelo molecular simple para ilustrar este fenómeno. Antes de aplicar cualquier fuerza 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 llegar a deformarse, provocando que los centros de gravedad de las cargas positivas y negativas se separen formando pequeños dipolos (**Figura 1.7b**). Mientras que los polos opuestos internos del material se cancelan mutuamente, una distribución de carga asociada aparece en la superficie del mismo (**Figura 1.7c**), y el material dieléctrico se ha polarizado. Esta polarización genera un campo eléctrico, lo que permite transformar la energía mecánica empleada para deformar el material en energía eléctrica. Ese es el fenómeno piezoeléctrico directo [40]. Pero, en 1881 Lippman dedujo matemáticamente el efecto piezoeléctrico inverso, que fue verificado por los hermanos Curie en ese mismo año [43]. Este 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 [40].

Si tomamos un material 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 y una vez que se deje de aplicar esa presión en el material, ese flujo de cargas será revertido, llegando 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 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 [40].

1.5.2. Frecuencia natural de oscilación

La elasticidad, las propiedades dieléctricas, el desplazamiento eléctrico, entre otros parámetros influyen en la frecuencia de oscilación de un material piezoeléctrico. Si consideramos una placa delgada de un cristal de cuarzo de una QCM con un diferencial de espesor dy , la cuál está sujeta a una fuerza en sus extremos que varía en el tiempo y a lo largo del espesor (ver **Figura 1.8**), y dicha fuerza resultante es igual a la masa de la placa por la aceleración a la cual está sujeta, por

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES
1.5. MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO

medio de la segunda ley de Newton, se tiene la **Ecuación 1.2**.

$$\frac{\partial F(y, t)}{\partial y} dy = \rho_q A_s dy \frac{\partial^2 \xi(y, t)}{\partial t^2} = m \alpha \quad \text{o} \quad \frac{\partial F(y, t)}{\partial y} = \rho_q A_s \frac{\partial^2 \xi(y, t)}{\partial t^2} \quad (1.2)$$

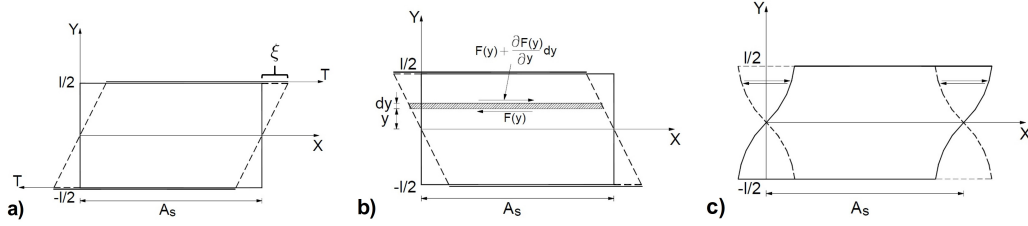


Figura 1.8. **a)** la placa del material piezoeléctrico con grosor l , **b)** como las fuerzas lo deforman y **c)** como dicha deformación tiene una forma senoidal [39].

Donde F es la fuerza aplicada, ξ es el desplazamiento eléctrico, ρ_q la densidad volumétrica y $dV = A_s dy$ el diferencial de volumen, donde A_s es el área de la placa. Si hacemos a $F(y, t) = F$ y a $\xi(y, t) = \xi$ y dividimos ambos lados de la **Ecuación 1.2** entre A_s , obtenemos una expresión en términos de la tensión mecánica T :

$$T = \sigma_q S = \sigma_q \frac{\partial \xi}{\partial y}; \quad \frac{\partial T}{\partial y} = \rho_q \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \sigma_q \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \quad (1.3)$$

Donde σ_q es la constante de rigidez piezoeléctrica. Si consideramos desplazamientos pequeños cercanos al equilibrio, entonces ξ tiene una función senoidal dependiente del tiempo y su derivada parcial con respecto al tiempo como el operador $i\omega$ donde $i = \sqrt{-1}$ y $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular, por lo que el operador de la doble derivada parcial con respecto al tiempo tiene la forma $-\omega^2$. Entonces la **Ecuación 1.2** cambia a:

$$v_o^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + \omega^2 \xi = 0 \quad \text{con} \quad v_o = \sqrt{\sigma_q / \rho_q} \quad (1.4)$$

La solución a esta ecuación diferencial es la función del desplazamiento ξ en función de y , la coordenada del espesor, es la siguiente:

$$\begin{aligned} \xi &= \xi_o \sin(2\pi ky + \sigma) = \xi_o \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y + \sigma\right) \\ \lambda &= \frac{v_o}{f}, \quad k = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{v_o} = \frac{\omega}{2\pi v_o} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Siendo λ la longitud de onda, k el número de onda, v_o la velocidad de propagación de las perturbaciones sin pérdidas, ξ_o la máxima amplitud de oscilación y σ es una constante que determina las condiciones de frontera ($\sigma = 0$, en $y = 0$). Las condiciones de frontera también establecen que $\xi = \xi_o$ cuando $y = \pm l/2$ implicando que se cumpla la siguiente condición:

$$2\pi k \frac{l}{2} = \pi l k = n \frac{\pi}{2} \Rightarrow n = 1, 3, 5, \dots \quad (1.6)$$

Forzando a las frecuencias f_{no} a que sean multiplos impares de f_o :

$$f_{no} = n f_o = n \frac{v_o}{2l} \quad \text{con} \quad n = 1, 3, 5, \dots \quad (1.7)$$

Donde f_o es la frecuencia de resonancia y sus múltiplos son los armónicos de la frecuencia de resonancia. Este se debe a la aproximación de que las dimensiones laterales son infinitas en comparación con el espesor, pero en realidad se trata de una porción de un material con tres dimensiones finitas, que en la práctica dos de las dimensiones son muchísimo más grandes que la tercera, por lo que se considera como un problema de dos dimensiones. Esto da a lugar a más modos de vibración y la mayoría de estos no son múltiplos de la frecuencia natural de vibración, es decir, no son armónicos de la frecuencia de resonancia. Aunque, en la práctica estas frecuencias son muy cercanas a las naturales y una manera de eliminarlas es con el correcto posicionamiento de los electrodos en el material piezoeléctrico, así como el diseño pero a veces esto no resulta posible [40].

1.5.3. Ecuación de sauerbrey

Las QCM son extremadamente sensibles a los cambios de masa en la superficie de sus electrodos. El modelado del resonador basado en ondas acústicas puede ser empleado para medir valores físicos y químicos como la fuerza, espesor de películas o la concentración de compuestos en una mezcla. Distintos tipos de dispositivos se han usado para generar, detectar y recolectar información relevante de ondas acústicas.

Un cristal de cuarzo de corte tipo AT vibra en modo de cizalla de espesor, que es el mismo modo de vibración que se empleó para derivar la expresión para la frecuencia de resonancia. Sin embargo, este resultado es general y aplica para cualquier material piezoeléctrico donde su vibración depende de una sola dimensión de la sección del material. De entre los cristales piezoeléctricos, el cuarzo es el más empleado como sensor microgravimétrico.

De acuerdo a los resultados obtenidos para la frecuencia de resonancia f_o , esta depende de la velocidad a la cuál las ondas acústicas se propagan en el material y del espesor del mismo (**Ecuación 1.7**). Es decir, esta depende de las propiedades intrínsecas del material y de la dimensión que determina el modo de vibración, que es el espesor. Si estas características se consideran constantes, entonces se puede asumir que f_o está principalmente determinada por el espesor del material l . Por lo que la **Ecuación 1.7** puede ser escrita como:

$$f_o = \frac{v_o}{2l} = \frac{N}{l} \quad (1.8)$$

donde N es la constante de la frecuencia y depende del material y del tipo de corte del cristal. Por lo tanto, un cambio en el espesor implica también un cambio en la frecuencia de resonancia. Entonces, si derivamos respecto al espesor l a la expresión para la frecuencia de resonancia obtenemos:

$$df_o = d\left(\frac{v_o}{2l}\right) = -\frac{N}{l^2} dl \quad (1.9)$$

Donde podemos sustituir a df_o por Δf y a dl por Δl :

$$\Delta f = -\frac{N}{l^2} \Delta l \quad (1.10)$$

Si despejamos a N de la **Ecuación 1.8** y la sustituimos en la ecuación anterior se obtiene la siguiente relación:

$$\Delta f = -\frac{f_o}{l} \Delta l \Rightarrow \frac{\Delta f}{f_o} = -\frac{\Delta l}{l} \quad (1.11)$$

El cambio en el espesor Δl puede ser expresado en función del cambio en la masa Δm de la siguiente manera:

$$\Delta l = \frac{\Delta m}{\rho_q A_s} \quad (1.12)$$

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.5. MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO

Posteriormente, si despejamos a l de la **Ecuación 1.8** y la sustituimos en la **Ecuación 1.11** junto con el valor obtenido para Δl obtenemos:

$$\Delta f = -\frac{f_o^2 \Delta m}{\rho_q N A_s} \quad (1.13)$$

Podemos expresar a N en términos de la velocidad de propagación acústica en el cristal:

$$N = \frac{2}{v_o} \quad (1.14)$$

Sabemos que v_o puede ser expresada en términos de la densidad volumétrica del cuarzo ρ_q y su módulo de cizalla σ_q :

$$v_o = \sqrt{\sigma_q / \rho_q} \quad (1.15)$$

Esto, nos permite reescribir la **Ecuación 1.13** de la siguiente manera:

$$\Delta f = -\frac{f_o^2 \Delta m}{\rho_q N A_s} = -2 \frac{f_o^2 \Delta m}{\rho_q v_o A_s} = -2 \frac{f_o^2 \Delta m}{\sqrt{\rho_q \sigma_q} A_s} = -C_f \Delta m ; \text{ con } C_f = 2 \frac{f_o^2}{\sqrt{\rho_q \sigma_q} A_s} \quad (1.16)$$

Esta ecuación nos dice que un cambio en la frecuencia de resonancia está asociado a la masa depositada en la superficie del sensor. El cambio en la frecuencia solo se debe al incremento en el espesor del material y que se han usado sus propiedades para establecer las relaciones entre el espesor y la masa. Entonces, el cambio en la frecuencia de vibración se debe a una perturbación inercial. De esta manera la **Ecuación 1.16** es igualmente válida para masas de diferentes compuestos a emplear como sensor o película sensible. Esta suposición también asume que el material depositado en el sensor no se deforma, pues las propiedades viscoelásticas del material depositado no deben afectar la frecuencia de resonancia. A pesar de que esta sea una aproximación que se cumple bajo ciertas condiciones, se ha demostrado que es muy precisa en varias aplicaciones prácticas.

La **Ecuación 1.16** es la ecuación de Sauerbrey la cual se define en función de las propiedades del cristal de cuarzo donde su densidad volumétrica es $\rho_q = 2.648 \text{ g/cm}^3$ y su módulo de cizalla es $\sigma_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g/(cm} \cdot \text{s}^2)$ que es específico del corte tipo AT. Los valores de f_o y Δf están en hertz (Hz), Δm en gramos (g) y A_s en $[\text{cm}^2]$. [40].

1.5.4. Circuito equivalente de Butterworth Van Dyke

El cristal de cuarzo resonador de una QCM puede ser representado mediante un circuito eléctrico, debido a sus propiedades piezoeléctricas y la propagación de ondas acústicas dentro de este. Es un modelo eléctrico de las frecuencias cerca de las frecuencias de resonancia. Particularmente, se trata de un cristal resonador donde el desplazamiento de las partículas es perpendicular al de la propagación de las ondas dentro de él. En otras palabras, se trata de una onda transversal que se propaga a lo largo del grosor del cristal resonador. También asume que si el voltaje aplicado es sinusoidal, el desplazamiento también lo es. Esto implica que la solución transitoria dice que la libre oscilación de las partículas se disipa con el tiempo, lo que lleva que la solución estacionaria asume que el desplazamiento de las partículas debe ser un armónico con la misma frecuencia angular que el fenómeno que lo provoca.

Al llevar a cabo una deducción de la impedancia de este modelo, se llega al siguiente resultado:

$$Z_m = \frac{(n\pi)^2}{8K_o^2 \omega C_o Q} + \frac{i\omega(n\pi)^2}{8K_o^2 \omega_s^2 C_o} + \frac{(n\pi)^2}{i\omega 8K_o^2 C_o}; \text{ con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.17)$$

donde Q es el factor de calidad y K_o es un parámetro físico del cuarzo que resulta ser una impedancia análoga a la de un circuito RLC con una frecuencia de resonancia ω_s que cancela

la parte imaginaria de la impedancia. Los siguientes parámetros equivalentes para R, L y C son resultado de considerar las relaciones de los parámetros eléctricos de la ecuación anterior y de considerar las magnitudes físicas del cristal resonador:

$$R = \frac{(n\pi)^2 \eta_Q l_Q}{8e_{26}^2 A_s}; \quad L = \frac{\rho l_Q^3}{8e_{26}^2 A_s}; \quad C = \frac{8e_{26}^2 A_s}{l_Q (n\pi)^2 \bar{c}_{66}} + \frac{1}{iw} \frac{(n\pi)^2}{8K_o \omega C_o Q}; \text{ con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.18)$$

donde η_q es la viscosidad elástica del cuarzo, e_{26} es un elemento del tensor e y es el coeficiente de tensión piezoeléctrica, ρ es la densidad volumétrica del cuarzo y l_q y $\bar{c}_{66}$ son parámetros físicos del cuarzo. Entonces, el circuito equivalente que modela la impedancia de un piezoeléctrico resonador en frecuencias cercanas a las de resonancia es un circuito compuesto de dos ramas en paralelo, una de ellas tiene un capacitor C_o que surge a raíz del dieléctrico entre los dos electrodos y la otra rama está formada por un circuito en serie RLC que modela la impedancia motriz del resonador (**Figura 1.9**) [42].

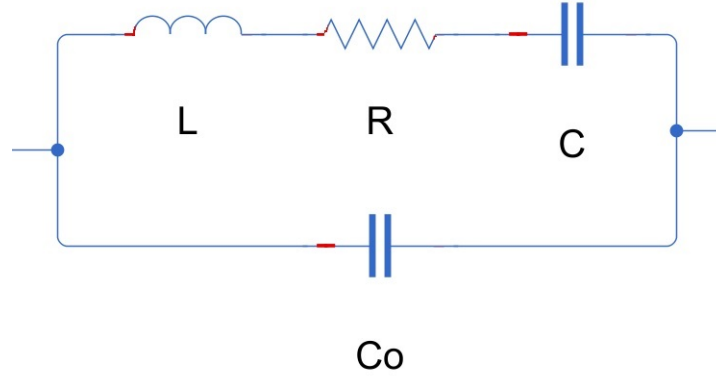


Figura 1.9. Modelo de Butterworth Van Dyke para un resonador piezoeléctrico vibrando a frecuencias cercanas a las de resonancia.

1.5.5. Factor de calidad Q

El factor de calidad Q da información sobre la disipación de la energía en relación de la energía almacenada por cada ciclo de oscilación, ya sea de resonadores mecánicos o eléctricos (QCM). La **Ecuación 1.19** muestra cómo calcularlo en términos de la energía y en términos de la resistencia, impedancia y capacitancia internas de la QCM [39]:

$$Q = 2\pi \frac{\text{Energía almacenada}}{\text{Energía disipada}} = \frac{\omega L}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad (1.19)$$

Otra forma de determinarlo y es mediante un análisis de la impedancia ($Z = T + iX$) del QCM alrededor de su resonancia de frecuencia. El resultado de este análisis es una curva de Z en función de la frecuencia, en la que aparecen dos picos notables: un mínimo y un máximo (**Figura 1.10**). El mínimo corresponde a la frecuencia de resonancia en serie (f_s) que está relacionada con el cristal mismo y representa mejor su comportamiento. El máximo corresponde a la frecuencia de resonancia paralela (f_p) y es principalmente atribuida a la resonancia del capacitor paralelo con la rama motriz. Aunque la frecuencia f_s no es la frecuencia de resonancia de toda la QCM como tal, es decir, no es igual a la verdadera frecuencia de resonancia motriz en serie (MSRF). Solo si $R = 0$ es cuando $f_s = \text{MSRF}$, es decir, cuando no hay electrodos [44].

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.5. MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO

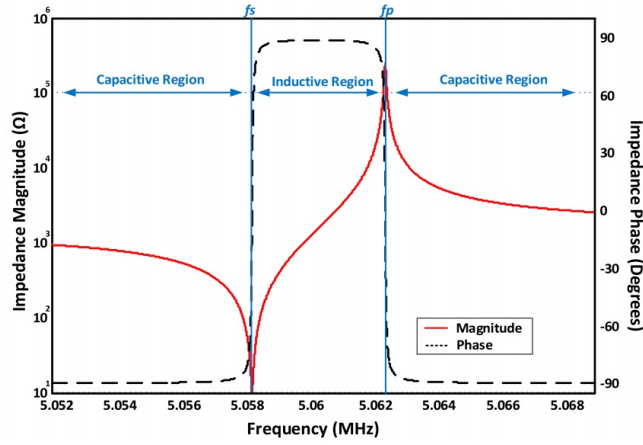


Figura 1.10. Curvas de la magnitud (curva continua roja) y la fase (curva discontinua negra) de la impedancia Z [43].

También se hace este tipo de análisis con la conductancia G (de la admitancia $Y = G + iB$) en donde la frecuencia de resonancia corresponde al único pico que aparece. De hecho, la frecuencia de resonancia de Y y la frecuencia de resonancia en serie f_s de Z son las mismas (**Figura 1.11**), ya que decir que G es máxima en Y es equivalente a $\text{Im}(Z_m) = 0$ o que $\varphi_m = 0$, donde el subíndice m indica que se trata de las impedancia y fase motrices [45].

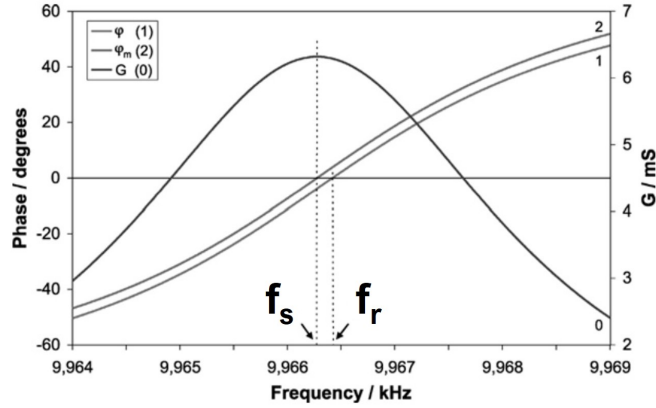


Figura 1.11. Curvas de la fase de la impedancia Z (φ , 2), de la fase de la impedancia motriz Z_m (φ_m , 1), y de la conductancia G de una QCM de 10 MHz con una de sus superficies en contacto con agua [45].

El factor Q es la división de la frecuencia de resonancia entre el ancho de banda del pico asociado a la frecuencia de resonancia en la curva de G (**Figura 1.12**), Δf_{ab} , que se mide a partir de la mitad de la altura del pico [9].

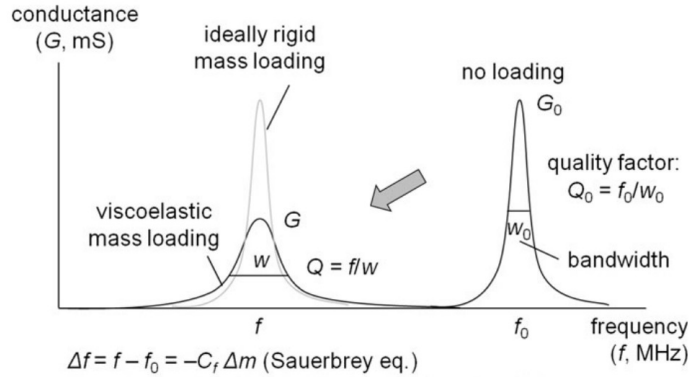


Figura 1.12. Curvas de la conductancia G de una QCM. La curva gris corresponde a la de una QCM con una masa rígida depositada, la curva negra es la de una QCM con masa depositada no ideal y la de la derecha es la de una QCM sin nada depositado. En dos casos se muestra como calcular el ancho de banda Δf_{ab} y el factor de calidad Q [9].

Como la frecuencia de resonancia f_s de la curva de Z coincide con la de Y , se puede calcular el factor Q empleando el ancho de banda del pico de la frecuencia f_s de la curva de Z [9]:

$$Q = \frac{f_o}{\Delta f_{ab}} \quad (1.20)$$

El análisis de la impedancia Z se puede llevar a cabo con el circuito de la **Figura 1.13**, donde se envía una señal senoidal de voltaje V_o a través del circuito y se mide la corriente I en la QCM y en la resistencia R_s ($\sim k\Omega$), las cuáles están conectadas en serie, a través de los voltajes de salida V_o y V_I (cuyo valor es muy pequeño). Para calcular la impedancia Z_T a través de la resistencia y la QCM se toma el valor de V_o y se divide entre la corriente I , cuyo valor es el mismo tanto en la resistencia como en la QCM [46].

$$Z_T = \frac{V_o}{I} \quad (1.21)$$

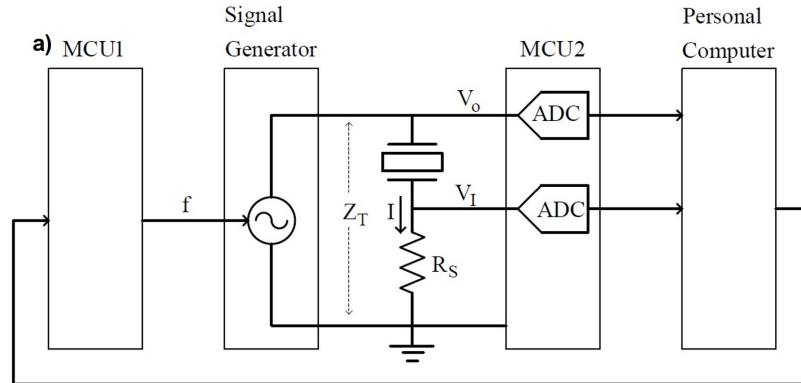


Figura 1.13. Diagrama del sistema de medición de la impedancia Z . **a)** El MCU1 (un microcontrolador) se encarga de enviar la señal de voltaje V_o con frecuencia f (previamente programada digitalmente) a través del **b)** generador de funciones. **c)** El MCU2 se encarga de convertir las señales análogas de voltaje V_o y V_I en señales digitales. **d)** La computadora personal se encarga de controlar a las MCU1, MCU2 y al generador de funciones, además de llevar a cabo los cálculos para la impedancia [46].

La corriente, aplicando la Ley de Ohm, se puede expresar en términos de V_I y R_s . Por lo que la **Ecuación 1.21** se puede escribir de la siguiente manera,

$$I = \frac{V_I}{R_s} \Rightarrow Z_T = R_s \frac{V_o}{V_I} \quad (1.22)$$

Lo que nos dice que el voltaje V_o es proporcional a la impedancia Z_T [45]. Esto significa que es posible determinar tanto la frecuencia de resonancia f_o de la QCM como el factor de calidad Q midiendo únicamente el voltaje V_o , o mejor dicho, el voltaje pico a pico de V_o durante el análisis, pues se trata de una señal senoidal, sin necesidad de hacer los cálculos para la impedancia.

1.6. Películas poliméricas sensibles

Los polímeros poseen muchas ventajas para emplearse en el área de sensores. Son materiales con un costo relativamente bajo y las técnicas para su fabricación son relativamente simples. Pueden ser depositados en una amplia variedad de sustratos pues su estructura molecular es muy variada y además la posibilidad de poder incrustar partículas cargadas o neutrales en cadenas laterales e incluso pequeños granos de estos con comportamientos específicos en todo un material o en su superficie permite crear películas con diferentes propiedades físicas y químicas, entre ellas, su capacidad para ser usados como sensores.

Polímeros activos para el sensado son usados en forma de película como parte integral de dispositivos inorgánicos de estado sólido. El depósito o estampado de películas poliméricas en microsensores se puede hacer mediante *casting* o hilado seguida de una fotolitografía de polímeros fotosensibles y no fotosensibles, mediante serigrafía o sus versiones modificadas y reticulación posterior de polímeros, ya sea con luz ultravioleta, infrarroja o templado, mediante polimerización electroquímica, mediante depósito en vacío, pulverización de radiofrecuencia de polímeros o mediante polimerización de monómeros mediante plasma o descarga luminiscente.

Los dispositivos típicamente empleados para medir los cambios en las propiedades de las películas poliméricas son sensores del tipo impedancia (con capacitores y/o resistencias), dispositivos basados en semiconductores (FETs), sensores resonadores (aquellos en los que el cambio en su frecuencia de resonancia se puede medir en función de la cantidad que se busca medir debido a cambios de masa o cambios en la forma de propagación de las ondas), celdas electroquímicas (donde la corriente o resistencia en la celda puede ser medida en función del analito), sensores calorimétricos (basados en la medición de cambios en la temperatura debido al ambiente en el que se encuentran) y sensores de fibra óptica (basados en los cambios que hay en las propiedades de propagación, absorción y emisión de luz de las películas poliméricas) [47].

El interés por emplear polímeros para el sensado es tener una mejor selectividad hacia varios compuestos así como respuestas más rápidas por parte de los sensores [47]. Además, algunos polímeros que se han empleado en sensores que usan QCMs han mostrado una gran afinidad química hacia ciertos COVs [12, 13]. Este es de gran interés pues el presente trabajo se enfoca en la detección de tres COVs. Más aún, se ha logrado incrementar la sensibilidad y eficacia de estos sensores reemplazando las películas sensibles por NPs del mismo material. Esto ha funcionado tanto en películas no poliméricas como en películas poliméricas [11-13]. Se han empleado NPs poliméricas de estireno, ácido metacrílico y dimetilacrilato de etilenglicol impresas molecularmente sobre QCMs han permitido el sensado de formaldehído a una humedad relativa de 50 % cuando no fue posible empleando una película delgada de los mismos polímeros [12]. También NPs de copolímero de metacrilato han aumentado la sensibilidad hacia metabolitos en un factor de 3 y NPs de polivinilpirrolidona no incrementaron la sensibilidad pero sí la selectividad comparadas con las películas de los mismos polímeros empleados [13].

1.7. Concentración

La concentración de gases o vapores en la atmósfera se expresa en partes por millón (ppm). Para saberlo se parte de la ecuación del gas ideal,

$$PV = NRT, \quad (1.23)$$

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 ($T_o = 25^\circ\text{C} = 298.15^\circ\text{K}$ y $P_o = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$) supongamos que aplicamos esta ecuación a un gas contenido en un recipiente con volumen V_o , número de moles N_o , presión P_o y temperatura T_o :

$$P_o V_o = N_o R T_o \quad (1.24)$$

Posteriormente si agregamos un nuevo compuesto a la cámara, una vez que se encuentre mezclado homogéneamente, este va a abarcar todo el volumen del recipiente. Antes de ser inyectado, este compuesto poseía un volumen diferente V_c y una presión P_o igual a la presión inicial del recipiente. Si aplicamos la ley del gas ideal para este compuesto y despejamos la presión tenemos la siguiente expresión:

$$P_o = \frac{N_c R T_c}{V_c} \quad (1.25)$$

Donde N_c es el número de moles del compuesto inyectado y T_c la temperatura del mismo. Si despejamos a la presión P_o de la **Ecuación 1.24** y la igualamos con la **Ecuación 1.25**, obtenemos

$$P_o = \frac{N_c R T_c}{V_c} = \frac{N_o R T_o}{V_o} \Rightarrow \frac{V_c}{V_o} = \frac{N_c T_c}{N_o T_o} \quad (1.26)$$

La cantidad de moles N se determina con

$$M = \frac{m}{N} \Rightarrow N = \frac{m}{M} \text{ y } \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V \quad (1.27)$$

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

$$M = \frac{m}{N} = \frac{\rho V}{N} \quad (1.28)$$

Finalmente, si sustituimos estas relaciones en la **Ecuación 1.26** obtenemos:

$$\frac{V_c}{V_o} = \frac{M_o \rho_c V_c T_c}{M_c \rho_o V_o T_o} \quad (1.29)$$

Que nos permitirá saber la concentración en ppm de un COV 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 ya es conocida, $T_o = 298.15^\circ\text{K}$, la masa molar que se empleará es la 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 saber la concentración de un gas dentro de un recipiente es la siguiente:

$$C_{\text{ppm}} = \frac{(28.97 \text{ g/Mol}) \rho_c V_c T_c}{\rho_o M_c (1 \text{ L}) (273.15^\circ\text{K})} \times 10^3 \quad (1.30)$$

Donde M_c es la masa molar del COV en g/Mol, ρ_c su densidad en g/cm³, T_c la temperatura de trabajo y V_c es el volumen del COV que se inyectará a la cámara de exposición en μL . Se multiplica por un de factor 10^3 para ajustar las unidades: $\mu\text{L/L}$ [49].

1.8. Efectos de la temperatura y humedad relativa en la respuesta de una QCM

La QCM es muy útil para cuantificar el depósito de masa debido a la adsorción de la película delgada en su superficie pero desafortunadamente esta también es sensible a los cambios de temperatura y humedad relativa.

Se emplean cristales de cuarzo con un corte tipo AT adecuado. Usualmente estos cortes se hacen con un ángulo de $35^\circ 20'$ respecto al eje óptico y permiten tener una dependencia prácticamente de cero con respecto a la temperatura de los -45 a los 90°C , mientras que el límite superior del rango se puede extender hasta los 250°C si el corte AT se hace con un ángulo de $37^\circ 30'$. Otra forma de reducir los efectos es empleando compensación analógica o digital en el voltaje [50].

Warburg y Ihmori han investigado la adsorción de vapor de agua por parte de las superficies de diferentes tipos de vidrios. Entre las superficies investigadas, se cuenta el cristal de cuarzo. Ellos vieron que se forma una delgada película de agua sobre este tipo de superficies y la dividieron en dos partes: la parte temporal y la parte permanente. La temporal desaparece cuando la presión de vapor se reduce a cero y que también depende de la temperatura del sistema. Bunsen investigó la parte permanente de la película al pasar un chorro de aire seco sobre la superficie de un vidrio para remover la parte temporal de la película, al calentar el vidrio y repetir el proceso de hacer pasar un chorro de aire seco, vapor de agua seguía saliendo de la superficie del vidrio, hasta con temperaturas de 500°C . La masa del vapor de agua la determinó pesando al vidrio antes y después de calentarlo.

Los resultados obtenidos con cuarzo demuestran que este es capaz de formar una película de vapor de agua en su superficie. El peso de la película permanente a 30°C con una atmósfera con 1 % de humedad relativa, una vez removida la parte temporal, es de 26.6 mg por metro cuadrado. Este peso fue determinado con el proceso anteriormente mencionado al calentar el cuarzo a 110°C [51].

Esto significa que una gran cantidad de vapor puede llegar a ser adsorbida por parte del cuarzo con lo que pudiera afectar notablemente su frecuencia de resonancia y el factor de calidad Q , así como su respuesta al ser empleado como sensor. Tanto la humedad como la temperatura pueden afectar simultáneamente el comportamiento de las QCMs.

En un trabajo se estudió la respuesta de un arreglo de ocho sensores QCM cuando son expuesto a diferentes concentraciones de tolueno y a diferentes valores de humedad relativa. Los resultados muestran que hay un cambio en la frecuencia de resonancia de los sensores QCM con humedades relativas diferentes de cero en la ausencia de tolueno. La relación entre el cambio en la frecuencia de resonancia y la humedad relativa no es lineal (**Figura 1.14a**) pero la respuesta de los sensores QCM hacia tolueno se mantiene lineal al incrementar la humedad relativa (**Figura 1.14b,c**) [52].

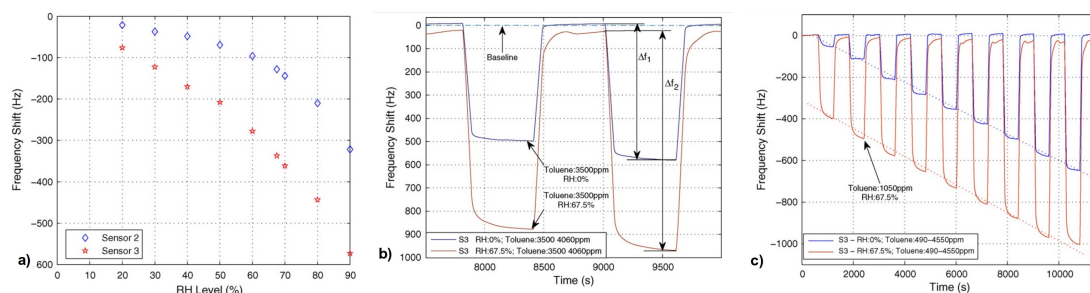


Figura 1.14. a) Relación entre el cambio de frecuencia de resonancia y la humedad relativa, b) respuesta de un sensor QCM a dos concentraciones de tolueno (3500 y 4060 ppm) con humedades relativas de 0 % y 67.5 %, c) respuesta de un sensor QCM a diferentes concentraciones de tolueno (de 490 a 4550 ppm) con humedades relativas de 0 % y 67.5 % [52].

Es importante tomar en cuenta estos efectos si se trabaja con QCMs a diferentes temperaturas y humedades relativas. En este trabajo solo se trabajó con sensores QCM a 20 °C y 20 % de humedad relativa, por lo que los resultados obtenidos solo serán válidos para dichas condiciones.

1.9. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que nos permite medir la topografía de la superficie de algún material, con una resolución y precisión (10 nm–10 μ m). Por ejemplo, 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 ambiente extremos y esta es la ventaja que tiene sobre el microscopio electrónico de barrido: es posible llevarla a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura de 37 °C para monitorear reacciones biológicas y visualizarlas en tiempo real [53], es decir, es posible visualizar células, bacterias, entre otros seres vivos microscópicos sin necesidad de algún tipo de tratamiento previo como lo es la deshidratación o el recubrimiento de la muestra con algún material conductor, pues no existe la necesidad de que esta sea conductora [54].

Este tipo de microscopio no forma una imagen al enfocar luz o electrones en una superficie. Lo que hace es formar una imagen mediante una punta que va barriendo la superficie que se desea visualizar. El resultado es una imagen en tres dimensiones, es decir, es posible visualizar desde todos los ángulos a la imagen de la muestra, pues la punta del microscopio también registra la altura. Mediante *softwares* especializados es posible visualizar estas imágenes y medir la altura, longitud, grosor y volumen de cualquier parte con facilidad [53].

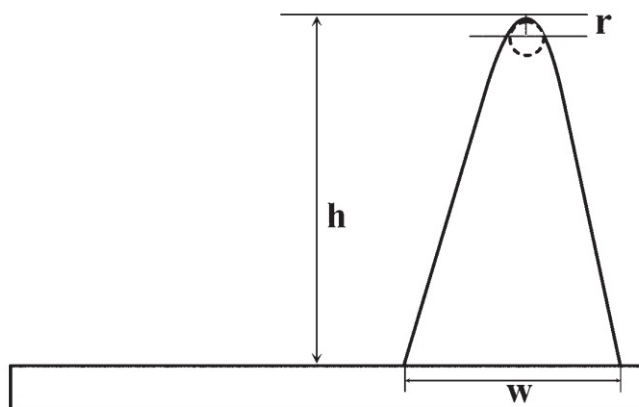


Figura 1.15. Los parámetros importantes para la punta son el radio de curvatura r y la proporción entre la altura h y el ancho w [54].

La estructura básica del AFM es la siguiente: tiene un cantiléver pequeña hecha de un material piezoeléctrico con una punta muy fina hecha de silicio en uno de sus extremos. Esta puede tener diferentes alturas según el tipo de muestra que se vaya a analizar. Una punta estándar es una pirámide de solo 3 μ m de alto con un radio final de aproximadamente 30 nm (**Figura 1.15**). El cantiléver con la punta está sujeta a un chip de vidrio que permite su manejo y posicionamiento. Existen dos tipos de cantiléveres, uno con forma de V y otro que solo es una varilla, pero principalmente son clasificadas según su frecuencia de resonancia y por su constante de fuerza. En función del tipo de muestra que se vaya analizar y el medio en el se lleve a cabo es el tipo de punta que se utiliza. Mientras la punta hace el barrido de la muestra, un láser es dirigido al extremo del

cantiléver, el cual es reflejado por la misma hacia un espejo que lo dirige a un fotodetector que consiste de dos fotodiodos. Una pequeña desviación en la cantiléver provocará una inclinación del láser en el fotodetector y la diferencia entre las señales de los fotodiodos indica la posición del láser en el detector y posteriormente la desviación angular. Ya que la distancia entre el cantiléver y el fotodetector es generalmente tres órdenes de magnitud más grande que el cantiléver, la palanca óptica magnifica las desviaciones de la punta dando lugar a una sensibilidad extremadamente alta (**Figura 1.16**) [54].

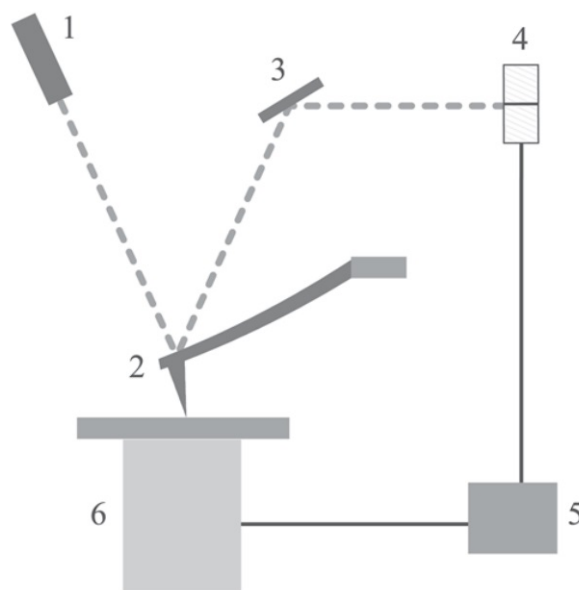


Figura 1.16. Diagrama esquemático de una muestra escaneada mediante AFM. **1)** láser, **2)** cantiléver, **3)** espejo, **4)** fotodetector, **5)** circuitos electrónicos y **6)** *scanner* con la muestra [54].

Desde un punto de vista físico, se puede hacer una distinción entre dos modos de barrido, dependiendo de la fuerza de interacción entre la punta y la muestra, ya sea que éstas sean más atractivas o repulsivas. Está el modo estático o modo DC ya que consiste en solo medir la desviación estática de la cantiléver y el modo resonante o modo AC que consiste en dejar fija la amplitud de la vibración del cantiléver mientras se realiza el barrido. Estos dos modos se dividen en diferentes tipos y algunos son los siguientes [55]:

- **Modo de Contacto:** es uno de los modos DC y consiste en que la punta hace contacto directo con la muestra y la desviación de esta se mantiene constante. Debido a que la punta se mantiene en contacto con la muestra todo el tiempo, esta puede llegar a dañar a la muestra, más si se trata de una muestra blanda.
- **Modo de no Contacto:** es un modo AC y consiste hacer vibrar a la punta y acercarla a la muestra sin tocarla, midiendo las fuerzas atractivas de van der Waals (fuerzas debidas a la interacción de electrostática de iones con otras moléculas o debido a enlaces intermoleculares) que inducen un cambio en la frecuencia de resonancia de la cantiléver.
- **Modo de Contacto Intermitente:** con un esquema similar al modo de no contacto, la punta oscilante se acerca a la muestra para tocarla (**Figura 1.17**). Esto induce una atenuación de la amplitud debido a las fuerzas repulsivas presentes en el modo de contacto. Este

modo es de los más empleados, ya que es ideal para analizar muestras biológicas. Además, la punta no tiene tanto contacto continuo con la superficie de la muestra y se tiene una buena resolución vertical.



Figura 1.17. Movimiento que describe la punta del AFM en el modo de contacto intermitente [55].

Capítulo 2

Metodología y desarrollo experimental

En este capítulo se describe el protocolo que se siguió para la síntesis de las μ PECs, su caracterización morfológica mediante microscopía de fuerza atómica así como la del sustrato de vidrio con película de oro en el cual fueron depositadas para su caracterización, la preparación de las suspensiones coloidales de μ PECs para su aplicación en el sensado de COVs, la construcción de los sensores QCM- μ PECs y, finalmente, la exposición de estos a tres COVs: etanol, etil acetato y heptano.

2.1. Síntesis de micropartículas de etilcelulosa

En este trabajo, la síntesis de μ PECs está basada en la de síntesis de μ PECs por el método de inducción de partículas antisolvente [7] combinada con la síntesis de micro y nanocápsulas de EC (μ CEC y NCEC) reportado en [24], con algunas modificaciones.

En la síntesis llevada a cabo en este trabajo se varió tanto la velocidad de inyección de AD como la velocidad de agitación. Se variaron: la velocidad de inyección de agua desionizada (AD) v_i , el calibre de la aguja c_a empleada para la inyección de AD y la velocidad de agitación magnética v_a . La **Tabla 2.1** muestra el diseño experimental empleado para v_i , c_a y v_a y las combinaciones de estos parámetros para las soluciones coloidales de μ PECs y su nomenclatura.

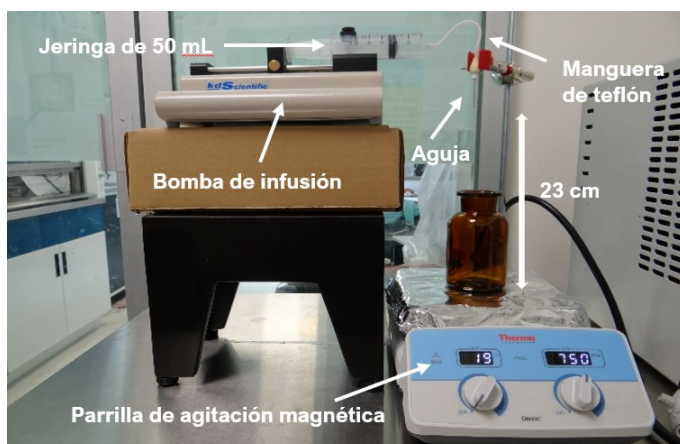


Figura 2.1. Arreglo experimental para la síntesis de μ PECs.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. SÍNTESIS DE MICROPARTÍCULAS DE ETILCELULOSA

Tabla 2.1. Diseño experimental para la síntesis de μ PECs. Se variaron la: velocidad de inyección de AD v_i , el calibre de la aguja c_a y la velocidad de agitación magnética v_a .

v_i [mL/h]	c_a [G]	v_a [rpm]	Nomenclatura
120	20	150	M1
		750	M2
		1500	M3
	25	150	M4
		750	M5
		1500	M6
	16	150	M7
		750	M8
		1500	M9
300	20	150	M10
		750	M11
		1500	M12
	25	150	M13
		750	M14
		1500	M15
	16	150	M16
		750	M17
		1500	M18
500	20	150	M19
		750	M20
		1500	M21
	25	150	M22
		750	M23
		1500	M24
	16	150	M25
		750	M26
		1500	M27

2.1.1. Materiales

Se empleó etilcelulosa (EC) con 48 % de etilos y viscosidad de 4 cP, acetona grado reactivo (Sigma-Aldrich) y agua desionizada (CTR Scientic). El equipo empleado para la síntesis de μ PECs fue una bomba de infusión (*KDS 100 LEGACY* de la marca *KD Scientific*), jeringas de 50 mL con diámetro interno de 29.13 mm y agujas marca *NIPRO* de calibres 16, 20 y 25 G.

2.1.2. Síntesis

Para la síntesis de la suspensión coloidal de μ PECs en AD, se agregaron 12.5 mL de acetona a un frasco de vidrio ámbar. Después, se agregaron 37.5 mg de EC bajo agitación magnética de 150 rpm por 2 minutos.

Se tomaron 50 mL de AD con la jeringa de 50 mL. Se cortó un segmento de 10 cm de la manguera de teflón y se conectó con una aguja desbastada del calibre c_a elegido. La **Figura 2.1** muestra el arreglo experimental empleado en la síntesis de μ PECs. La jeringa se emplazó en la bomba de infusión y se ingresaron los siguientes parámetros: volumen de inyección = 50 mL, velocidad = v_i y diámetro interno = 29.13 mm. La punta de la aguja se colocó verticalmente a 23 cm sobre el fondo del frasco de vidrio ámbar. A la solución de EC en acetona bajo agitación con velocidad v_a , se agregaron 50 mL de AD por goteo controlado (**Figura 2.2**). Una vez finalizada la agregación de

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE AFM

AD, la solución obtenida se dejó bajo agitación a la misma velocidad por 1 hora más. Transcurrido el tiempo, ésta se dejó en una campaña de extracción hasta la evaporación ambiental de la acetona (entre 24 y 72 h dependiendo del experimento, **Tabla 2.1**). La suspensión final almacenó a 3 °C.

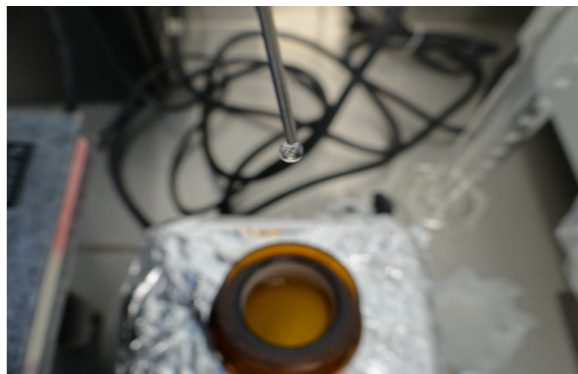


Figura 2.2. Inyección de agua desionizada mediante goteo.

Conforme el valor de c_a aumenta, el diámetro interno de la aguja disminuye. Con calibres superiores a 25 G no fue posible realizar la síntesis, pues el diámetro interno era demasiado pequeño para permitir la salida de AD en forma de goteo.

2.2. Caracterización mediante AFM

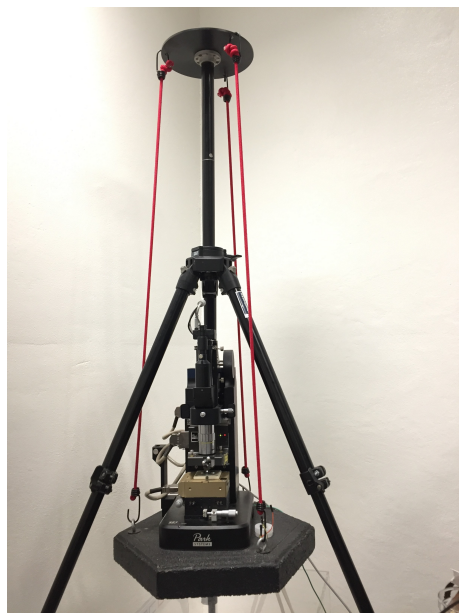


Figura 2.3. Microscopio de fuerza atómica *Park XE7* de la marca *Park Systems* del Laboratorio de Caracterización de Materiales de la FCFM–BUAP.

Diluciones de μ PECs

Se tomaron 150 μ L de la suspensión coloidal de interés (**Tabla 2.1**) de μ PECs y se transfirió a un tubo cónico, haciendo una dilución al 10 % (0.1x). El autoensamblado de μ PECs diluida consistió

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE AFM

en el depósito de 1 μL sobre el sustrato, el cual fue calentado a 60 $^{\circ}\text{C}$ en aire por 10 minutos. Las muestras (**Figura 2.4**) fueron guardadas a baja humedad hasta su caracterización con AFM.

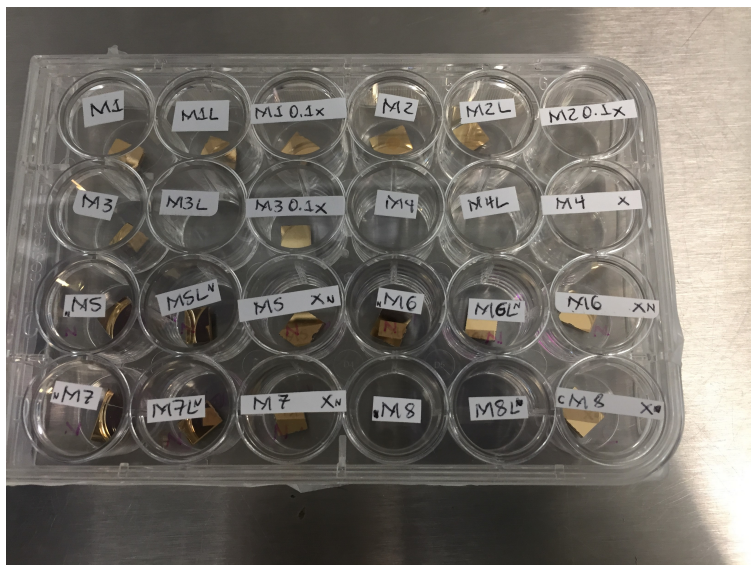


Figura 2.4. Muestras de μPECs autoensambladas sobre sustratos ultraplanos *SPR* de oro/vidrio.

Diluciones de μPECs liofilizadas

Para comparar el autoensamblado de μPECs contra μPECs liofilizadas, se procedió a la liofilización de volúmenes de las muestras (*FreeZone Benchtop, Labconco*, **Figura 2.5**) a ~ 0.0046 mBar por espacio de 24 horas. Se determinó la concentración de la muestra, empleando la masa liofilizada.



Figura 2.5. Liofilizadora con los tubos cónicos con las μPECs .

La resuspensión de μPECs liofilizadas consistió en la agregación de 1.5 mL de AD a cada muestra bajo vortizado (Heathrow Scientific) durante 1 hora. El procedimiento de autoensamblado de μPECs liofilizadas sobre sustratos ultraplanos de oro/vidrio es el mismo que el descrito en el apartado anterior.

Sustrato de vidrio con película de oro

Para la caracterización de las uPECs por microscopia de fuerza atómica (AFM), las muestras de las partículas fueron autoensambladas en sustratos SPR ultraplanos de oro/vidrio (SPRGold™, Gentel Biosciences), tanto sobre la película de oro como sobre el vidrio. Previamente, los sustratos fueron limpiados con una solución de etanol (EtOH) al 50 % y con acetona (ACT). Se empleó gas nitrógeno de alta pureza (N₂, 99.9999 %, *INFRA*) para su secado. Después, al sustrato se le aplicó un tratamiento UV–Ozono por 1 min (UV Ozone ProCleaner™ Plus, marca BioForce Nanosciences). Adicionalmente, se aplicó un tratamiento térmico de 60 °C en horno de convección por 10 minutos.

Para el análisis topográfico en fase y amplitud de las muestras de μ PECs, se empleó un microscopio de fuerza atómica en modo *tapping* (Park XE7, Park Systems) en ampliaciones $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$, $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ y $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$. La **Figura 2.3** muestra el equipo AFM empleado en este trabajo de tesis.

2.3. Construcción de sensor QCM– μ PECs

2.3.1. Preparación de las QCMs

Se emplearon 36 microbalanzas de cristal de cuarzo (QCMs) con electrodos de una aleación de plata (**Figura 2.10a**) y frecuencia fundamental de 30 MHz. La frecuencia fundamental experimental de cada QCM es determinada mediante un barrido de frecuencias (*MatLab*, versión R2017a) entre 29.85 MHz y 30.15 MHz. El circuito es un divisor de voltaje (**Figuras 2.6**) simple que consiste de una resistencia de 1 k Ω conectada en serie con la QCM y estas a su vez están conectadas en paralelo con un generador de funciones (*33520B* marca *Keysight Technologies*) y a un osciloscopio (*DSOX2014A*, *Keysight Technologies*) para medir la señal de voltaje de salida (**Figuras 2.7**).

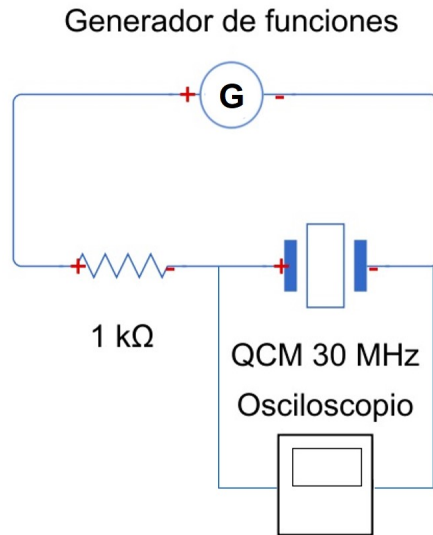


Figura 2.6. Diagrama de conexiones del circuito del divisor de voltaje para el barrido de frecuencias.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.3. CONSTRUCCIÓN DE SENSOR QCM–MPECS

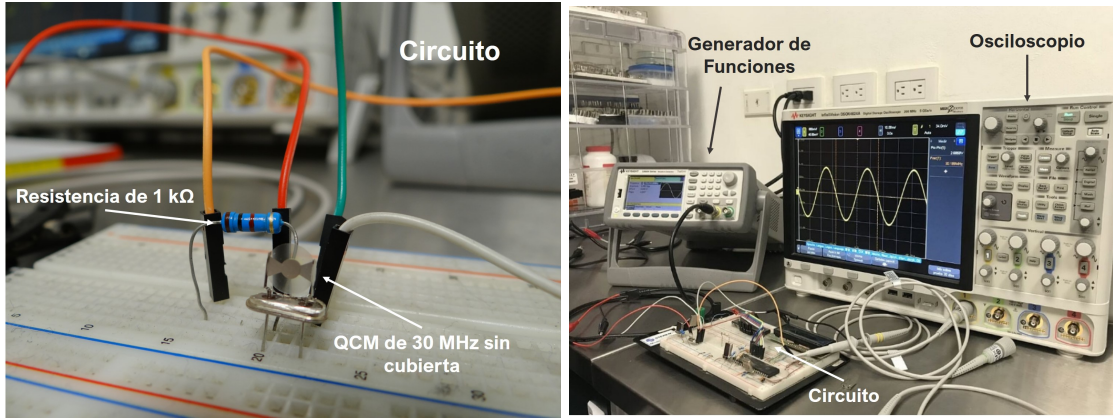


Figura 2.7. Imágenes del circuito del divisor de voltaje para el barrido de frecuencias.

El software mide el voltaje pico a pico de salida (V_{out}), calcula la impedancia y las grafica contra la frecuencia f de la señal (**Figura 2.8**). El mínimo en la curva de V_{out} , que es el primer pico que se encuentra apuntando hacia abajo, corresponde a la frecuencia de resonancia de la QCM, f_o . Los demás mínimos corresponden a frecuencias de resonancia parásito debidas a defectos en el cristal de cuarzo, entre otros factores.

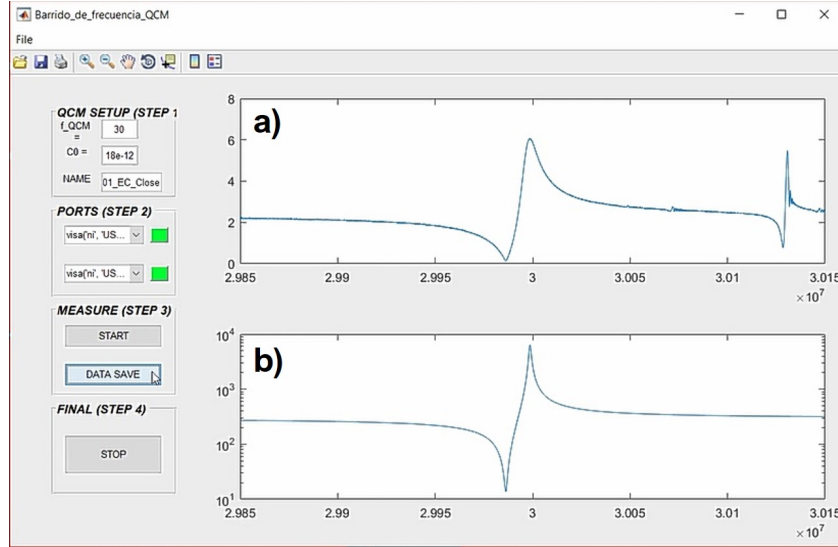


Figura 2.8. Barrido de frecuencias de una QCM. **a)** Gráfica del voltaje de salida contra la frecuencia en centenas de MHz. **b)** Gráfica de la impedancia contra la frecuencia en centenas de MHz.

Previo al depósito de las μ PECs, a las QCMs sin cubierta se les aplicó un tratamiento UV-Ozono bajo el mismo protocolo que para los sustratos de vidrio con película de oro. En este caso, el tratamiento se aplicó para remover cualquier compuesto orgánico que se haya depositado sobre el cristal y los electrodos de plata. Nuevamente, se realizó otro barrido de frecuencias. Generalmente no existe un cambio considerable en las curvas de V_{out} o en f_o de las QCMs con cubiertas, sin cubiertas y con el tratamiento UV-Ozono. Los QCMs caracterizados fueron guardados en un desecado a 11–14 % humedad relativa (HR) y 23 °C hasta su uso para sensado.

2.3.2. Preparacion de las soluciones de las μ PECs

Con base en los resultados por AFM, se eligieron las μ PECs liofilizadas M19L ($v_i = 500$ mL/h, $c_a = 20$ G, $v_a = 150$ rpm) con radio hidrodinámico promedio $r_{hp} = 100$ nm. A las muestras liofilizadas y con base en la masa medida, se agregó un volumen de AD adecuado para resuspender las μ PECs a una concentración de 1, 2 y 3 mg/mL (**Figura 2.9**). Para asegurar una resuspensión completa, las muestras fueron agitadas mecánicamente por 1 hora, y almacenadas a 3 °C.



Figura 2.9. Tubo cónico con la resuspensión de μ PECs M19L, a una concentración de 1 mg/mL.

2.3.3. Depósito de μ PECs sobre las QCMs

El depósito de las μ PECs fue mediante *casting*, que consiste en tomar 1 μ L de la solución de μ PECs (1, 2 o 3 mg/mL) con una micropipeta y depositarla directamente sobre ambos electrodos de la QCM (**Figura 2.10a**). Inmediatamente después se le aplicó un tratamiento térmico ($\theta = 20, 60, 80$ °C) por 10 minutos para evaporar el AD.

Tabla 2.2. Concentraciones C de μ PECs depositadas y tratamientos térmicos aplicados en cada sensor QCM.

Nombre	C [mg/mL]	θ [°C]	Nombre	C [mg/mL]	θ [°C]		
QCM_01	1	20	QCM_31	2	60		
QCM_02			QCM_32				
QCM_03			QCM_40				
QCM_11		60	QCM_42				
QCM_12			QCM_43				
QCM_13			QCM_44				
QCM_34			QCM_45				
QCM_35			QCM_46				
QCM_36			QCM_47				
QCM_38		80	QCM_07	3	20		
QCM_39			QCM_08				
QCM_41			QCM_10				
QCM_04	2	20	QCM_18		60		
QCM_05			QCM_19				
QCM_06			QCM_20				
QCM_15		60	QCM_48				
QCM_16			QCM_49				
QCM_17			QCM_50				

La nueva frecuencias de resonancia f_o de cada QCM con μ PECs autoensambladas (QCM-

μ PECs) fue determinada según el protocolo previamente reportado (**Sección 2.3.1**) y almacenados en atmósfera de 11–14 % HR y 23 °C (**Figura 2.10b**). Aquellas QCMs que se rompieron corresponden a los números de 1 a 50 que no se encuentran en la **Tabla 2.2**.

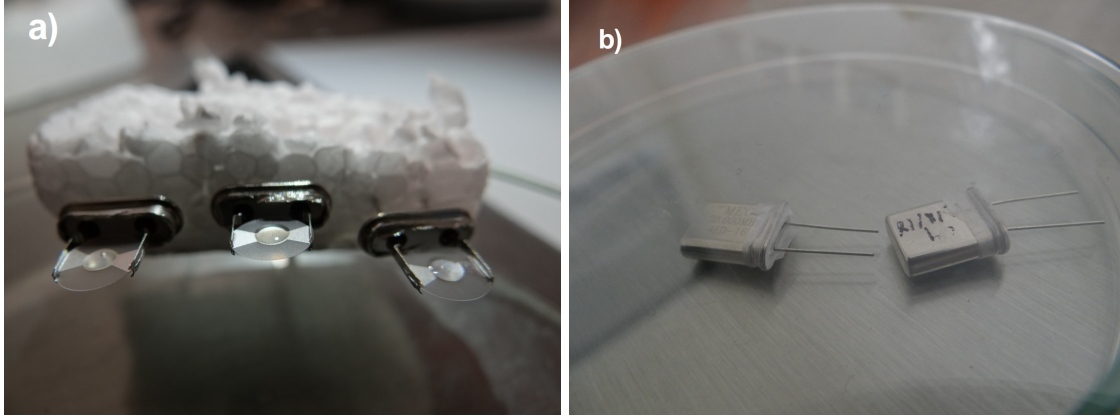


Figura 2.10. a) QCMs con un 1 μ L de la resuspensiones de μ PECs, depositadas en los electrodos. b) Sensores QCM con su cubierta y sellados con película termoplástica.

2.4. Exposición a COVs

Con base a los resultados obtenidos de los espesores E_o de los sensores QCM (**Capítulo 3, Sección 3.2.2**), se eligieron cinco de estos para ser expuestos a los COVs de interés y estudiar su respuesta (**Tabla 2.3**).

Tabla 2.3. Frecuencias de resonancia f_o y factores de calidad Q de cada sensor QCM– μ PECs con sus concentraciones C de μ PECs depositadas y tratamientos térmicos aplicados.

Nombre	C [mg/mL]	θ [°C]	f_o [MHz]	Δm [μ g]	E_o [nm]	Q
QCM_01	1	20	29.9686	0.6286	78.1282	1839
QCM_12	1	60	29.9561	1.1414	141.5597	1387
QCM_16	2	60	29.9659	0.7094	88.0585	1420
QCM_41	1	80	29.9280	2.0212	251.2273	1336
QCM_50	3	60	29.9780	0.3056	37.9847	1537

2.4.1. Arreglo experimental

El arreglo experimental empleado para exponer las QCM– μ PECs a COVs, se muestra en la **Figura 2.11** y su implementación en la **Figura 2.12**. Brevemente, los sensores fabricados son colocados en una cámara (1 L) que cuenta con sensores de humedad y temperatura. El sensor QCM– μ PECs se conecta a un oscilador experimental externo para que le permite oscilar en su frecuencia de resonancia f_o . La cámara de exposición va conectada a un filtro de humedad y a una bomba de vacío. Fuera de la cámara se encuentran otros dos sensores para medir la humedad relativa y temperatura externas (no mostrado). Estos cuatro sensores, junto con la bomba y el oscilador son alimentados mediante dos fuentes de voltaje (500z, Verlim con tres canales de hasta 30 V y PMS–3003D, Matrix con dos canales de hasta 5 V). El oscilador está conectado a un frecuencímetro que es alimentado por una computadora. Empleando un *software* de propósito específico (*MatLab*)

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.4. EXPOSICIÓN A COVS

se puede determinar la frecuencia en función del tiempo de los sensores de interés, así como el cambio en la frecuencia de resonancia $|\Delta f|$ del sensor QCM- μ PECs durante cada experimento.

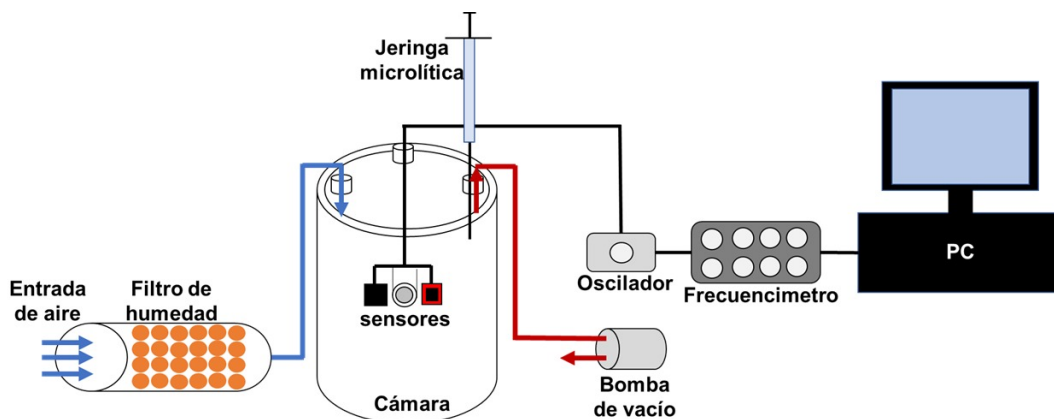


Figura 2.11. Esquema de arreglo experimental para la exposición a COVs de los sensores QCM- μ PECs.

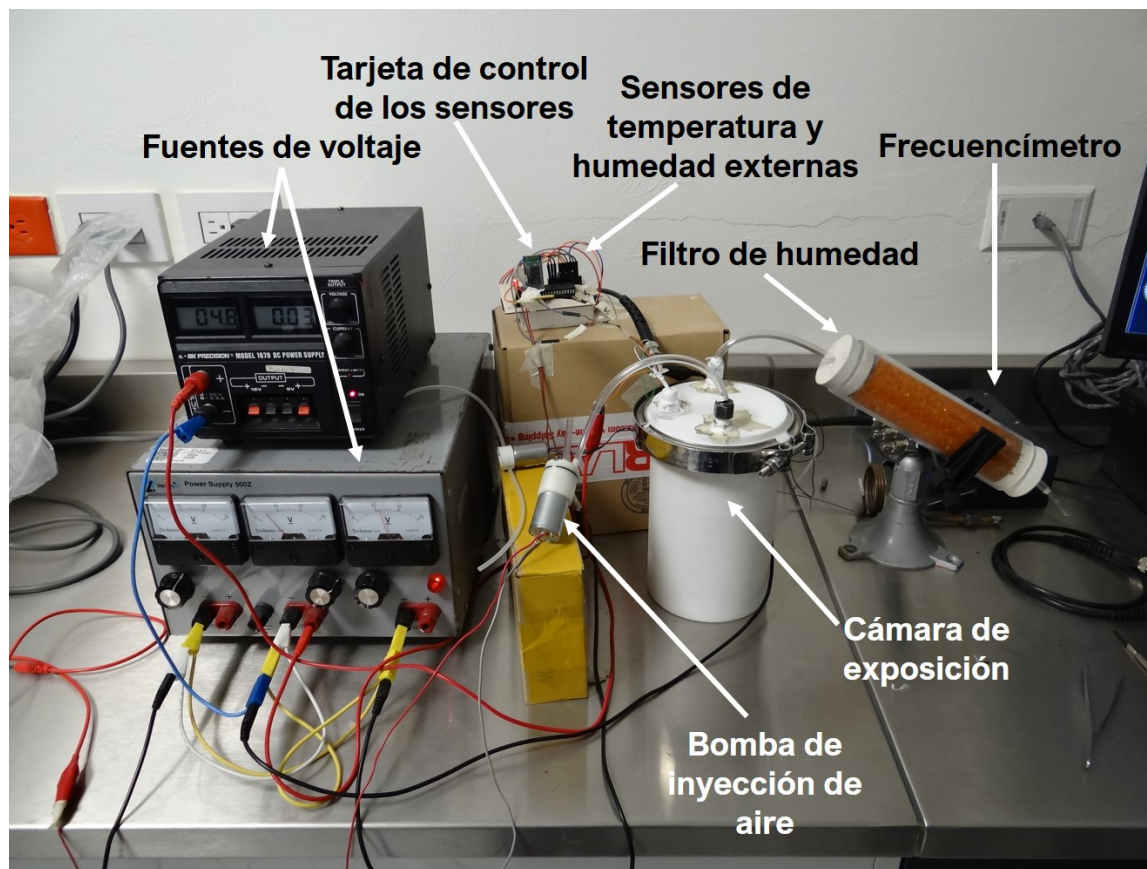


Figura 2.12. Arreglo experimental para la exposición a COVs de los sensores QCM- μ PECs.

El *software* también controla al oscilador. Este tiene la opción de guardar las mediciones hechas

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.4. EXPOSICIÓN A COVS

en un archivo de *Excel* en tres columnas tiempo (s), frecuencia f de oscilación del sensor (MHz) y cambio de frecuencia Δf respecto de la primera frecuencia medida.. Los sensores de humedad y temperatura, tanto internos como externos son controlados mediante *Bluetooth* con otro *software* desarrollado mediante *LabView*. Este nos permite visualizar en cuatro gráficas distintas las medidas que van registrando los cuatro sensores en función del tiempo (**Figura 2.13**).

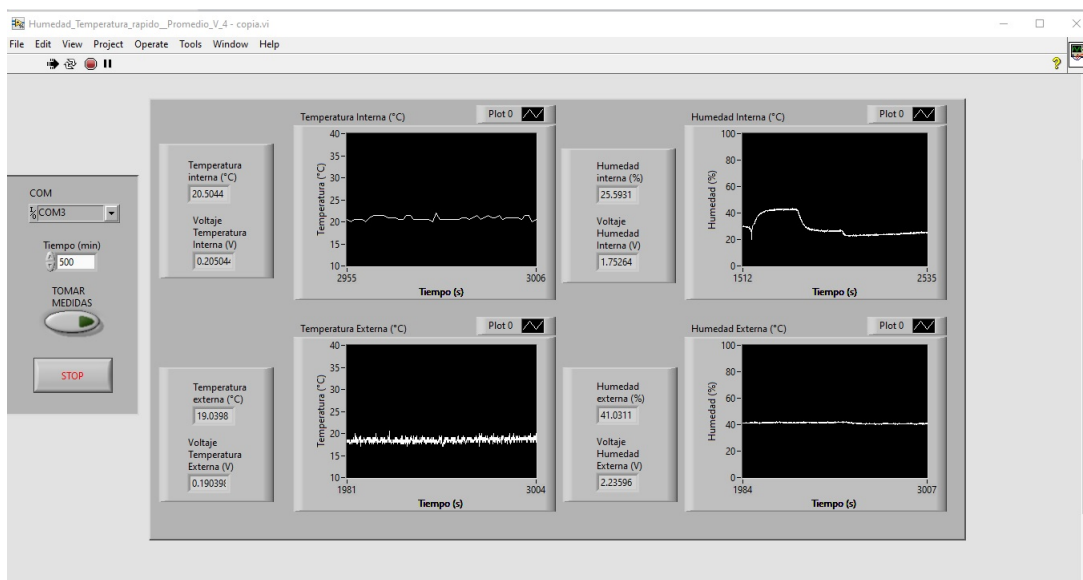


Figura 2.13. Interfaz del *software* para medir las temperaturas y humedades relativas internas y externas.

2.4.2. Exposición

Los cinco sensores QCMs fueron expuestos a tres COVs: etanol (un alcohol), etil acetato (un éster) y heptano (un hidrocarburo) (**Figura 2.14**), y se estudió su respuesta.

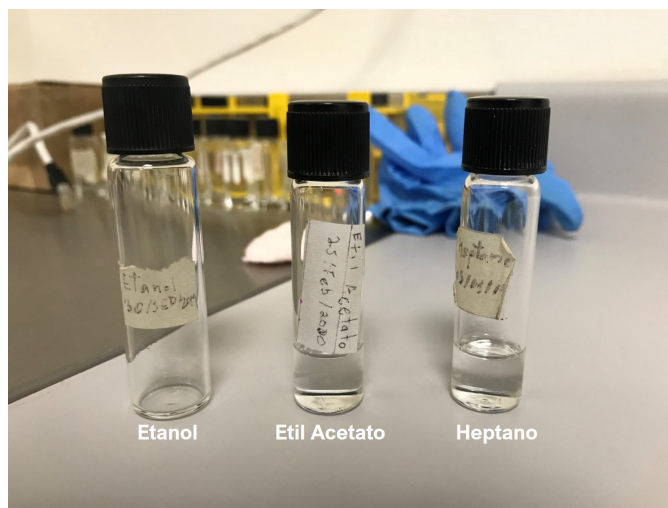


Figura 2.14. Soluciones de COVs empleadas para estudiar la respuesta de sensores QCM- μ PECs.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.4. EXPOSICIÓN A COVS

Todos los experimentos se realizaron a una temperatura ambiental de 17 °C. El sensor QCM- μ PECs (sin cubierta metálica) se conectó al oscilador. Entonces, se inyectó aire con humedad alta, que fue monitoreado y la frecuencia de resonancia del oscilador fue adquirida (**Figura 2.15**). La temperatura y humedad relativa de la cámara en todos los casos fue de 20 °C y 20 % HR, empleando el filtro de humedad para regularlas. Alcanzados los valores, se dejó estabilizar el sistema por 5 minutos y se procedió a inyectar 5, 10 y 15 μ L del COV de interés con intervalos de desorción del sensor mediante inyección de aire, para la recuperación de las condiciones iniciales de humedad y temperatura (20 °C y 20 % HR).



Figura 2.15. Interfaz del *software* para visualizar y medir la respuesta del sensores QCM a COVs. Se aprecia la curva de respuesta del sensor QCM_41 a los tres volúmenes de etanol: 5, 10 y 15 μ L.

La exposición al COV de interés se repitió un total de seis veces, para poder obtener el promedio de la respuesta. Todas las mediciones fueron guardadas para ser graficadas posteriormente y determinar las respuestas de los sensores QCM.

Como los COVs empleados poseen estructuras moleculares que difieren mucho entre sí, poseen diferentes densidades. Haciendo uso de la **Ecuación 1.30** se calculó su concentración de estos COVs en partes por millón (C_{ppm}) dentro de la cámara asociada al volumen de inyección (**Tabla 2.4**).

Tabla 2.4. Volúmenes V_c y concentraciones C_{ppm} de los COVs dentro de la cámara de exposición.

COV	V_c [μ L]	C_{ppm} [ppm]
Etanol	5	2036
	10	4075
	15	6109
Etil acetato	5	1228
	10	2457
	15	3685
Heptano	5	878
	10	1756
	15	2634

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el trabajo experimental y, posteriormente, su discusión en la cual estos se comparan con los resultados obtenidos de trabajos previos con la síntesis de micropartículas de EC, síntesis de micro y nanocápsulas de EC y sensores QCM con película de EC.

3.1. Micropartículas de etilcelulosa

3.1.1. Suspensiones coloidales de μ PECs

En general, las suspensiones coloidales de μ PECs adquirieron una apariencia traslúcida blancuzca (**Figura 3.1**). No existe una diferencia considerable entre una y otra, es decir, unas parecían tener una mayor *densidad* de μ PECs, que se pudiera deber a que poseen un diámetro mayor. Pero estas variaciones en la apariencia no parecían depender de algún parámetro de síntesis. Un aspecto que sí compartían todas las suspensiones es que en el fondo de los tubos cónicos en los cuáles estaban contenidas, pequeños residuos de EC (visibles a simple vista) se precipitaron.

La EC, al disolverse en la ACT, sus cadenas poliméricas se rompen y terminan reduciéndose en longitud. Pero, al inyectar el AD en la disolución de EC en ACT, la EC ya no se encuentra en un medio completamente solvente. Los grupos hidroxilos y los grupos etil éter de las unidades anhidroglucosas de la EC son ortogonales entre sí. Por lo tanto, cuando comienza a haber una mayor proporción de AD en la disolución, los grupos hidroxilos, que son hidrofílicos, se orientan de tal manera que están en contacto con el AD mientras que los grupos etil éter, que son hidrofóbicos, hacen lo contrario. Entonces, las cadenas de EC comienzan a cerrarse de tal manera que los grupos hidroxilos quedan expuestos al medio antisolvente del AD mientras que los grupos etil éter terminan *encapsulados*. Esto da como resultado las μ PECs, antes de que termine de evaporarse la ACT. Como el AD no es inyectada de manera uniforme en todas las partes de la disolución, esto no permite que todas las cadenas de EC se cierren para formar las μ Ps, por ello, estos residuos se terminan precipitando sin formar μ PECs.

La EC en forma de μ Ps se vuelve *soluble* en el AD, pues los grupos funcionales hidroxilos son los únicos que sí quedan expuestos al AD, a diferencia de la EC en polvo, donde tanto los grupos funcionales hidrofílicos e hidrofóbicos están en contacto con el AD. Esta característica fue lo que permitió la resuspensión de las μ PECs liofilizadas en AD evitando disolverlas como ocurre con la ACT. También explica la apariencia macroscópica de las mismas en la suspensión en los tubos cónicos. Este aspecto adquiere más relevancia en la aplicación que se le dio a las μ PECs en el sensor de gas QCM para COVs.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. MICROPARTÍCULAS DE ETILCELULOSA

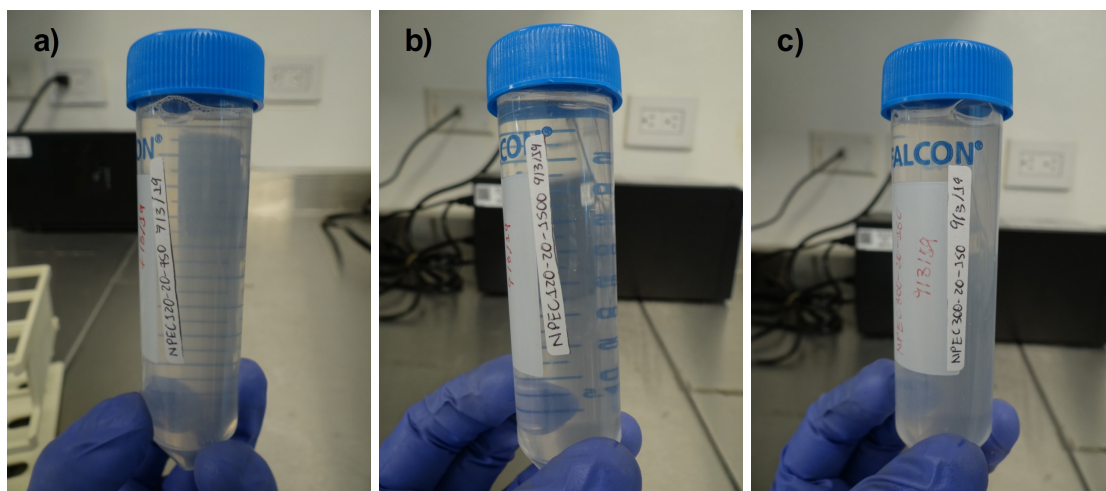


Figura 3.1. Tubos cónicos con las suspensiones coloidales de μ PECs. **a)** suspensión coloidal M2. **b)** suspensión coloidal M3. **c)** suspensión coloidal M10.

3.1.2. μ PECs liofilizadas

Las μ PECs liofilizadas, macroscópicamente, tienen una apariencia similar a la del algodón y papel higiénico arrugado. Terminan agrupándose ya sea en un solo pedazo, que va a lo largo de todo el tubo cónico, o en distintos pedazos. Estos pedazos resultan ser muy frágiles y electrostáticos. Al abrir los tubos cónicos con las μ PECs liofilizadas, algunos pedazos salían disparados hacia afuera, otros se adherían a los bordes de la abertura del tubo cónico. Al intentar tomarlos con las microespátulas estos se rompían fácilmente y además se adherían a estas, evitando transferirlas a otro recipiente. Con esto se podría concluir que las μ PECs liofilizadas son altamente electrostáticas, al menos macroscópicamente, pero no se puede concluir lo mismo a escalas microscópicas ni de las μ PECs no liofilizadas.

Esto representa una gran dificultad para poder llevar a cabo la caracterización mediante AFM. Las μ PECs se podrían adherir a la punta del microscopio y no hacer posible su análisis. Por esa razón se optó por resuspenderlas en AD nuevamente que, como se vio anteriormente, es ideal para evitar que estas se disuelvan o destruyan. De alguna manera, la resuspensión reduce el efecto electrostático que poseen macroscópicamente. Pero no se puede decir lo mismo de las μ PECs ya depositadas sobre los sustratos, una vez evaporada el AD. Aunque es muy probable que a escalas microscópicas estas sigan siendo electrostáticas.

3.1.3. Resultados de la caracterización Mediante AFM

3.1.4. Sustrato

La caracterización de ambas caras del sustrato de vidrio fue exitosa. Se pudo determinar que la rugosidad de ambas superficies, la de oro y la de vidrio, son del orden de unos cuantos nanómetros. Cuando una película delgada de oro es sometida a un tratamiento térmico (o templado) su rugosidad aumenta. Este resultado fue obtenido al aplicar tratamientos térmicos de 300 °C por espacio de una hora a películas delgadas de oro que iban desde unos cuantos nanómetros hasta casi 90 nanómetros de espesor. Se observó que, previo al tratamiento térmico, a mayor espesor en la película de oro, menor es su rugosidad. Pero, una vez aplicado el tratamiento térmico, existe mayor incremento en la rugosidad en las películas de oro de mayor espesor [56]. Debido a este

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. MICROPARTÍCULAS DE ETILCELULOSA

resultado, a pesar de que el tratamiento térmico aplicado a estos sustratos fue menor tanto en temperatura como en tiempo (60 °C y 10 minutos), pudiera haber un incremento en la rugosidad de estos sustratos. Los resultados obtenidos de la caracterización de la película de oro mediante AFM muestran que hay *granos* en la película de oro. Esto se puede observar en las micrografías de las **Figuras 3.2a, b y c**, las cuales fueron visualizadas empleando el *software Gwyddion*.

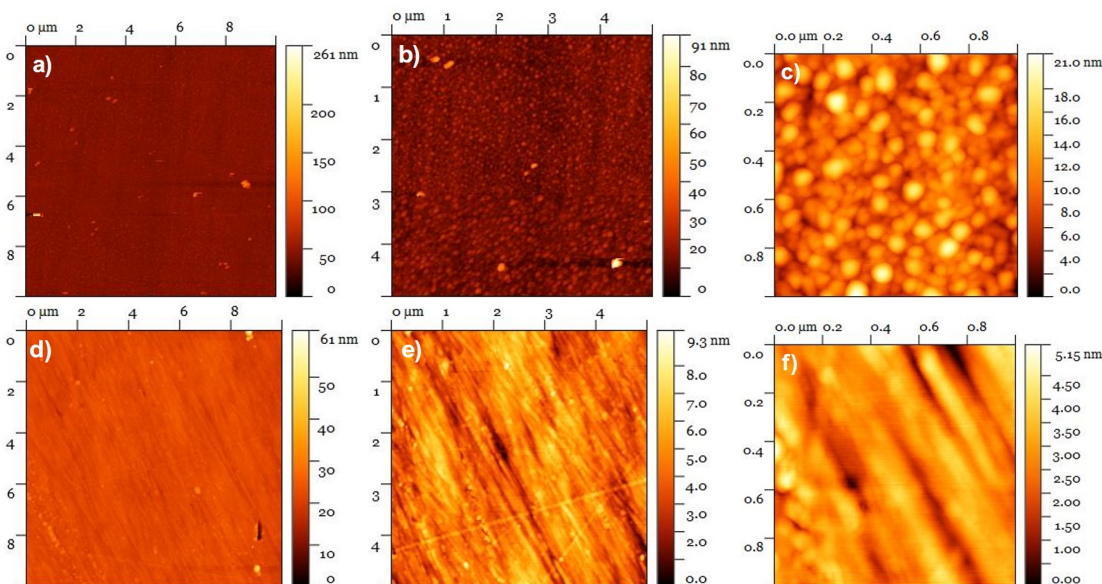


Figura 3.2. Micrografías de la película de oro: **a)** 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, zona central de la película de oro; **b)** 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, zona central superior de la micrografía anterior; **c)** 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, zona central de la micrografía anterior. Micrografías del sustrato de vidrio: **d)** 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, zona central del sustrato; **e)** 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, zona central de la micrografía anterior; **f)** 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, zona central de la micrografía anterior.

Las *manchas* blancas en las micrografías de las **Figuras 3.2a y b** son pequeñas partículas de algún material que se depositaron sobre la película de oro durante la caracterización. Mientras que en las micrografías de las figuras **Figuras 3.2b y c** se observa claramente como la película delgada de oro parece que está formada por varios *granos*. Estos poseen un diámetro promedio aproximado de $72 \pm 12 \text{ nm}$ lo que significa que tienen una dispersión del 17 %, esto es solo si se considera el plano $x-y$ para el cálculo de estos diámetros. Para obtener este resultado, con ayuda del software *Gwyddion*, se midieron los semi ejes máximos y mínimos de 68 *granos* (**Figura 3.3**), que fue la mayor cantidad de granos completamente visibles en la micrografía de 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Los valores de los semi ejes mayores y menos de cada *grano* se promediaron obteniendo los diámetros hidrodinámicos. Estos se promediaron nuevamente para obtener el diámetro hidrodinámico promedio de todas los *granos*.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. MICROPARTÍCULAS DE ETILCELULOSA

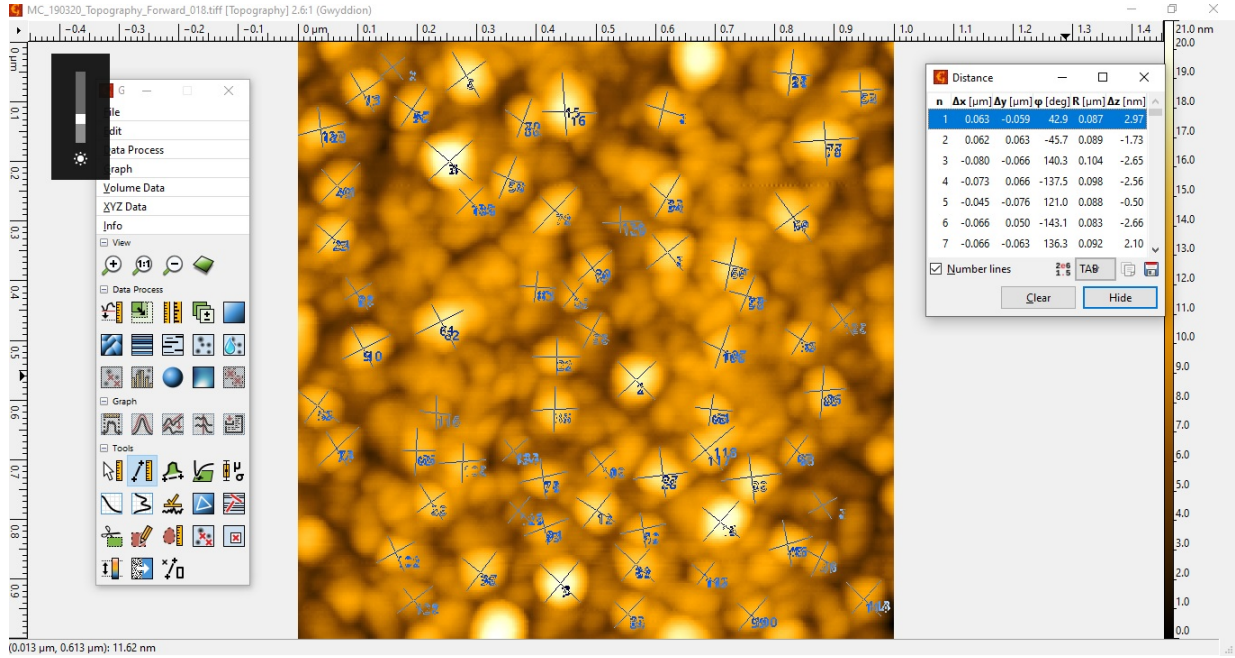


Figura 3.3. Interfaz del software *Gwyddion*. Los semi ejes mayores y menores de los *granos* se marcaron con la herramienta para medir distancias y direcciones entre dos puntos. A la derecha se encuentra una tabla que registra los valores de las distancias marcadas en la micrografía.

El problema con esta técnica de caracterización es que no permite tener una perspectiva adecuada de la altura. Esto se puede observar en las micrografías de la **Figura 3.4**. Cada micrografía es un archivo *.tiff*, que es un formato especial que permite guardar imágenes en 3D. Por lo tanto, cada micrografía, sea de la topografía, la fase, amplitud, etc., es posible visualizarla en 3D. Aquí es donde el problema es visible. En estas micrografías es posible observar que los *granos* no tienen una forma esférica o semiesférica, más bien, tienen un aspecto similar al de una colina. En las primeras dos micrografías se puede apreciar la magnitud de las partículas que se depositaron en la película, que son mucho más grandes en comparación con los *granos*. Si tomamos en cuenta que la película de oro del sustrato tiene un espesor de 47.5 nm, según las especificaciones del fabricante, la altura de los *granos* no debe superar ese valor, como se puede apreciar en la **Figura 3.4c** donde la diferencia entre el punto más bajo y el más alto es de 21 nm, aproximadamente.

Para la otra cara del sustrato, aquella que no tiene una película de oro, los resultados fueron aún mejores en cuanto a la rugosidad. No hubo formación de NPs en sus superficie debido al tratamiento térmico, pero esta sí posee una topografía muy diferente a la de la película de oro. En las **Figuras 4.2d, e y f** se muestran las tres micrografías que se hicieron del sustrato de vidrio. En las micrografías tridimensionales de la **Figura 3.4d, e y f** se puede apreciar que la superficie del sustrato de vidrio es ultraplana. Da la impresión que hay una mayor cantidad de ondulaciones, por lo tanto mayor rugosidad, pero si se observa detenidamente la diferencia que hay entre el punto más bajo y el mas alto de las micrografías, se observa que es mucho menor que con las micrografías de la película de oro.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. MICROPARTÍCULAS DE ETILCELULOSA

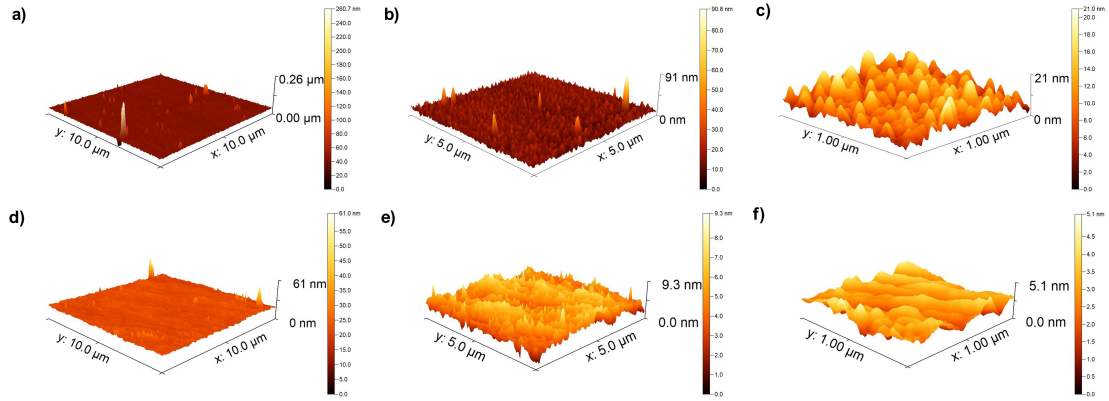


Figura 3.4. Visualización tridimensional de las micrografías de la película de oro de las **Figuras 3.1a, b y c**: **a)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$; **b)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$; **c)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. Visualización tridimensional de las micrografías del sustrato de vidrio de las **Figura 3.2d, e y f**: **d)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$; **e)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$; **f)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

Usando el *software Gwyddion*, es posible determinar la rugosidad R de las superficie analizadas. El valor de la rugosidad promedio R_m y la rugosidad cuadrática media R_c cambian dependiendo del área que se elija. La **Tabla 3.1** muestra los valores obtenidos para cada una de las micrografías. Como es esperado, la rugosidad cuadrática media de la micrografía de la **Figura 3.4a** iba a tener un valor mayor que la de las demás, pues está tomando en cuenta la altura de las partículas que se terminaron depositando sobre el sustrato. De todos modos, la rugosidad tiene un valor bastante pequeño, lo que confirma que la película de oro es ultraplana. Esto permite una caracterización más sencilla de las μPECs . El sustrato de vidrio tiene una rugosidades aún más pequeñas que las de la película de oro después del tratamiento térmico, del orden de picómetros. Aún así, ambas caras del sustrato son ideales para la caracterización.

Tabla 3.1. Rugosidad promedio R_m y rugosidad media cuadrática R_c de la película de oro y del sustrato de vidrio.

Superficie	Micrografía	R_m [nm]	R_c [nm]
Película de Oro	$10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$	2.544	5.158
	$5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$	2.596	3.995
	$1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$	2.127	2.746
Sustrato de Vidrio	$10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$	1.003	1.553
	$5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$	0.873	1.091
	$1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$	0.530	0.687

3.1.5. Micrografías de AFM de las μ PECs

Mediante AFM se observaron las siguientes suspensiones coloidales de μ PECs en sus tres presentaciones (sin diluir, diluidas 10 veces y liofilizadas) sobre la película de oro del sustrato: M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M10, M11, M12, M13, M15, M16, M17 y M19. Sobre la cara de vidrio del sustrato solo se observaron las suspensiones M2 y M3, ambas diluidas 10 veces. Algunas de las suspensiones se caracterizaron sin ser diluidas. Eventualmente se optó por caracterizar únicamente a las diluidas y liofilizadas. Las suspensiones no diluidas depositadas sobre los sustratos fueron difíciles de caracterizar debido a que se aglomeraban. Este detalle hacía complicada la caracterización de la morfología y diámetros de las μ PECs. Entonces, para lograr una muestra sin aglomeración, se decidió solo caracterizar las μ PECs diluidas y las liofilizadas.

Anteriormente se había comentado el comportamiento altamente electrostático de las μ PECs liofilizadas a nivel macroscópico. Debido a esto la caracterización mediante AFM no fue exitosa del todo para la gran mayoría de las suspensiones coloidales de μ PECs no diluidas, diluidas y liofilizadas; estas seguían siendo altamente electrostáticas y terminaban por adherirse a la punta del microscopio ocasionando dos errores principales en las micrografías.

El primer error fue que en las micrografías aparecían patrones de figuras que no tenían parecido alguno con la morfología asociada a la de las μ PECs. Esas figuras tenían diversas formas y todas poseían la misma orientación, algo completamente inusual. Este error se debió a que fragmentos o μ PECs completas se adhirieron a la punta del microscopio provocando que esta se deformara. El segundo error fue que *grupos* de μ PECs se repetían en las micrografías, ya sea una o varias veces. También se veía un doble de cada μ PEC, justo a lado de la original. Esto se debía a que fragmentos de μ PECs o μ PECs completas que se adhirieron a la punta del microscopio formaron una o varias *puntas falsas* justo a lado de la punta original. Esto provoca imágenes múltiples de las μ PECs (**Apéndice A**).

Debido a estos errores, solo una fracción de las suspensiones mencionadas anteriormente fueron caracterizadas correctamente sin errores. Tomando en cuenta que las μ PECs estaban siendo depositadas sobre un metal, se intentó corregir este problema depositándolas sobre la cara de vidrio del sustrato. Se comenzó con las suspensiones diluidas M2_0.1x y M3_0.1x. Las micrografías de esas dos suspensiones salieron bien, pero se intentó con la suspensión M6_0.1x y los errores continuaron. Por lo tanto, se llegó a la conclusión de que la caracterización mediante AFM no es la técnica ideal para este tipo de μ PECs.

En la **Figura 3.5** se muestran las micrografías de las μ PECs M6 no diluidas, diluidas, diluidas sobre vidrio y liofilizadas y la en **Figura 3.6** las micrografías de las μ PECs M19 liofilizadas, que son algunas de las micrografías que no contienen errores. El resto de las micrografías que no contienen errores se encuentran en el **Apéndice B**. También, así como en la caracterización del sustrato, las micrografías de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ fueron hechas dentro de las de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ y estas a su vez fueron hechas dentro de las de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. MICROPARTÍCULAS DE ETILCELULOSA

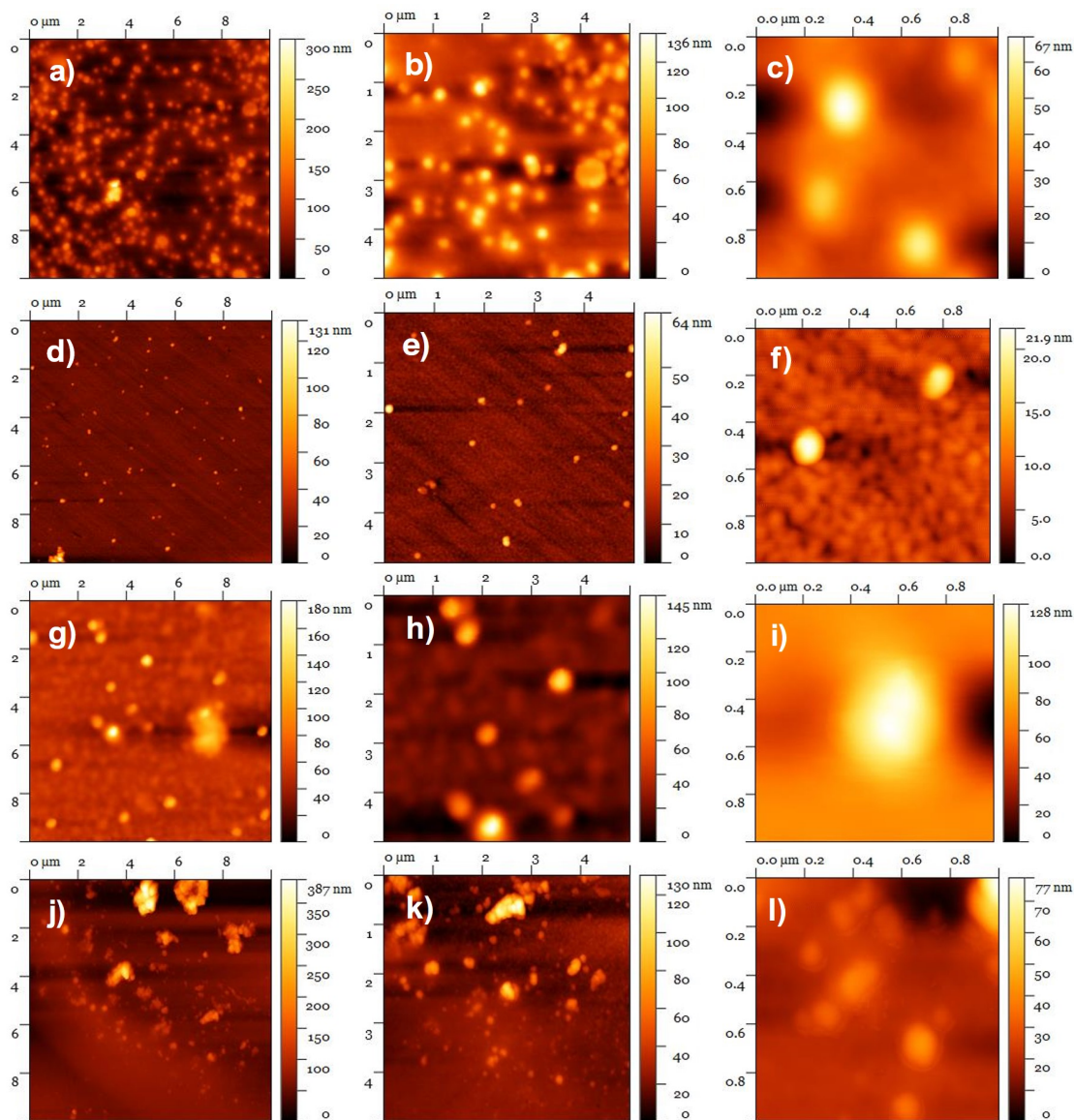


Figura 3.5. Micrografías de las μ PECs M3. ND: **a)** 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, **b)** 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, **c)** 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. D: **d)** de 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, **e)** 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, **f)** 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. DV: **g)** de 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, **h)** 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, **i)** 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. L: **j)** de 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, **k)** 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, **l)** 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

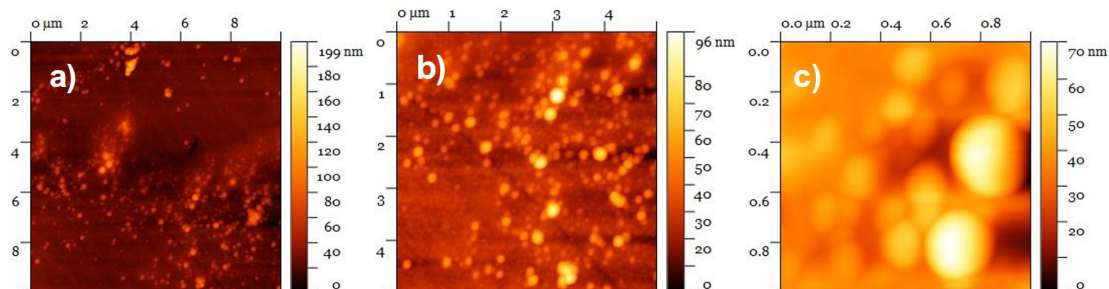


Figura 3.6. Micrografías de las μ PECs M19L: **a)** 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, **b)** 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, **c)** 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. MICROPARTÍCULAS DE ETILCELULOSA

3.1.6. Radio hidrodinámico promedio de las μ PECs

A pesar de las dificultades que se presentaron en la caracterización mediante AFM, se pudo determinar el radio hidrodinámico promedio aproximado de las μ PECs. Los resultados obtenidos nos permiten tener una idea de la morfología que estas μ Ps poseen. Además, demuestran que el método empleado para su síntesis es efectivo. Puesto que todas las suspensiones coloidales caracterizadas poseen partículas con diámetros mayores a 100 nm, significa que son μ Ps y no NPs.

Para el cálculo del radio hidrodinámico promedio de las μ PECs, se empleó el mismo método usado para determinar el diámetro de las NPOs que se formaron en la película de oro. Se tomaron un total de al menos 140 μ PECs por cada micrografía de $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ para determinar el diámetro promedio (Figura 3.7).

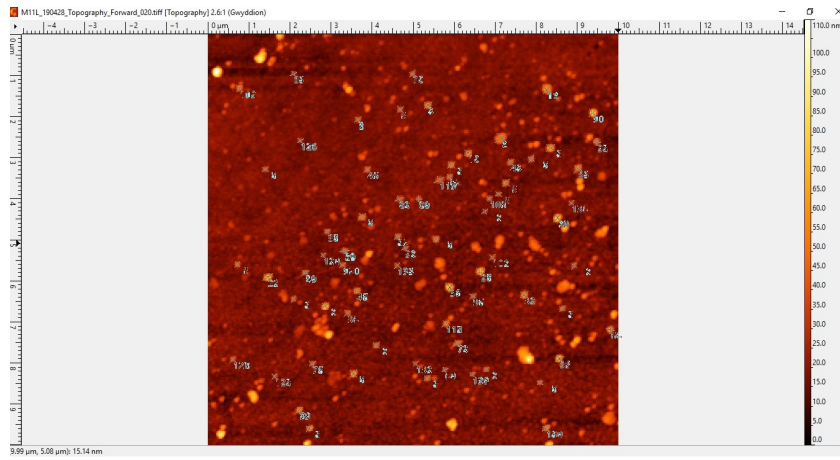


Figura 3.7. Micrografía de las μ PECs de la resuspensión M11L. Los semi ejes mayores y menores de las μ PECs se marcaron con la herramienta para medir distancias y direcciones entre dos puntos.

En algunos casos no fue posible contar 140 μ PECs en la micrografía, por lo tanto se decidió hacer una micrografía más de $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ para sumar 140. Esto se hizo siempre y cuando los errores en las micrografías no persistieran. También se calculó la dispersión de los diámetros promedio de las μ PECs, como en el caso de los granos que se formaron en la película de oro del sustrato. Esto nos permite ver qué tanto difieren del promedio. Mientras más baja se la dispersión, mejor. Consistía en dividir la desviación estándar entre el diámetro hidrodinámico promedio y expresar el cociente como un porcentaje (Tabla 3.2). Para aplicaciones que requieren gran precisión, este factor muy importante. Se requiere que este sea igual a 0 % o muy cercano.

La variación de los parámetros de la síntesis no tuvo efectos concluyentes en la morfología de las μ PECs. Por ejemplo, el incremento de la velocidad de agitación magnética v_a incrementaba en algunos casos o disminuía en otros el diámetro promedio de las μ PECs. De igual manera, este parámetro incrementaba en algunos casos y disminuía en otros la dispersidad. Sobre el calibre de la aguja c_a tampoco se puede obtener una conclusión acerca de su influencia. Lo mismo se puede decir de la velocidad de inyección de AD v_i y el efecto de la liofilización en las μ PECs. Todo esto se debe a que la técnica de caracterización no permitió realizar más mediciones que nos pudieran llevar a tener una perspectiva acertada de la influencia de los parámetros de síntesis. Aunque, como se mencionó anteriormente, el método de síntesis sí es efectivo, pues da como resultado partículas de EC cuyos diámetros promedio sí corresponden al rango establecido para ser μ Ps.

La resuspensión de μ PECs M19L tiene μ Ps cuyos radios hidrodinámicos promedio son de 100 nm. Esta resuspensión, particularmente, tiene mucha importancia ya que muestra ser un buen candidato para ser empleada en el sensor QCM- μ PECs de COVs.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM–MPECS

Tabla 3.2. Radios hidrodinámicos promedio r_{hp} de algunas de las μ PECs diluidas 0.1x y liofilizadas L y sus dispersiones δ .

Nombre	v_i [mL/h]	c_a [G]	v_a [rpm]	r_{hp} 0.1x [nm]	δ	r_{hp} L [nm]	δ
M1	120	20	150	62 ± 17	27.71 %	—	—
M2			750	65 ± 15	22.72 %	—	—
M3			1500	103 ± 43	41.41 %	—	—
M4		25	150	128 ± 23	18.02 %	99 ± 20	20.13 %
M5			750	78 ± 22	27.74 %	—	—
M6			1500	68 ± 16	23.01 %	60 ± 12	19.46 %
M7		16	150	160 ± 47	29.51 %	—	—
M8			750	—	—	80 ± 13	16.74 %
M9			1500	—	—	—	—
M10	300	20	150	—	—	—	—
M11			750	—	—	96 ± 17	17.95 %
M12			1500	71 ± 19	26.26 %	91 ± 17	19.04 %
M13		25	150	—	—	—	—
M14			750	—	—	—	—
M15			1500	—	—	—	—
M16		16	150	—	—	88 ± 28	31.68 %
M17			750	—	—	—	—
M18			1500	—	—	—	—
M19	500	20	150	83 ± 20	24.07 %	100 ± 18	18.31 %
M20			750	—	—	—	—
M21			1500	—	—	—	—
M22		25	150	—	—	—	—
M23			750	—	—	—	—
M24			1500	—	—	—	—
M25		16	150	—	—	—	—
M26			750	—	—	—	—
M27			1500	—	—	—	—

3.2. Sensores QCM– μ PECs

3.2.1. Curvas de voltaje de salida V_{out} , frecuencias de resonancia f_o y factores de calidad Q

Como se mencionó en la **Sección 2.3.1**, para determinar las frecuencias de resonancia exactas de las QCMs se les hizo un barrido de frecuencias enviando una señal de voltaje 10 V a través del circuito de la **Figura 3.8** variando su frecuencia desde los 29.85 MHz hasta los 30.15 MHz. Con el *software* desarrollado en *MatLab* y el osciloscopio se midió y graficó el voltaje de salida V_{out} . Este barrido se les hizo a las QCM con cubierta, sin cubierta, con tratamiento Uv–Ozono y a los sensores QCM– μ PECs que son las QCM con las μ PECs M19L liofilizadas resuspendidas en sus tres concentraciones (**Tabla 3.2**). No hubo un cambio considerable entre las curvas de las QCMs con cubierta, sin cubierta y con tratamiento UV–Ozono por lo que solo se mostrarán las curvas del voltaje de salida V_{out} de los sensores QCM_01, QCM_12, QCM_16, QCM_41 y QCM_50 con tratamiento y con los depósitos de las μ PECs en las **Figuras 3.8–3.10**. El resto de las curvas de voltaje de salida V_{out} se encuentran en el **Apéndice C**. En las gráficas se encuentran indicadas dos frecuencias, f_s y f_p que corresponden a las frecuencias de resonancia de la rama en serie y de la rama en paralelo, respectivamente. En este caso, $f_s = f_o$.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM–MPECS

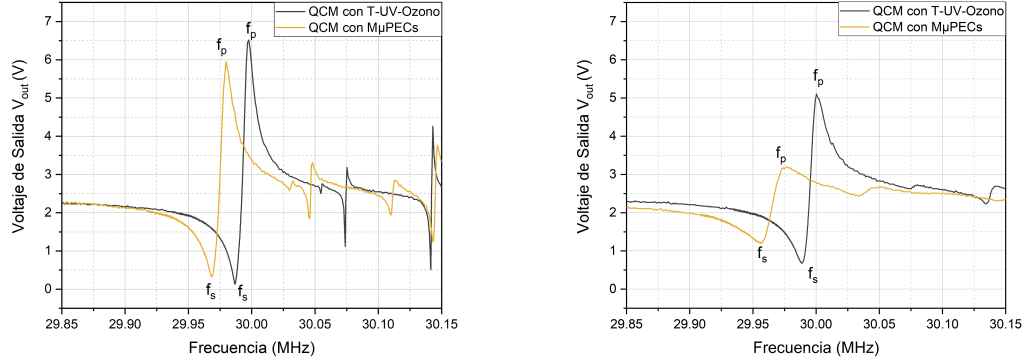


Figura 3.8. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_01 y QCM_12.

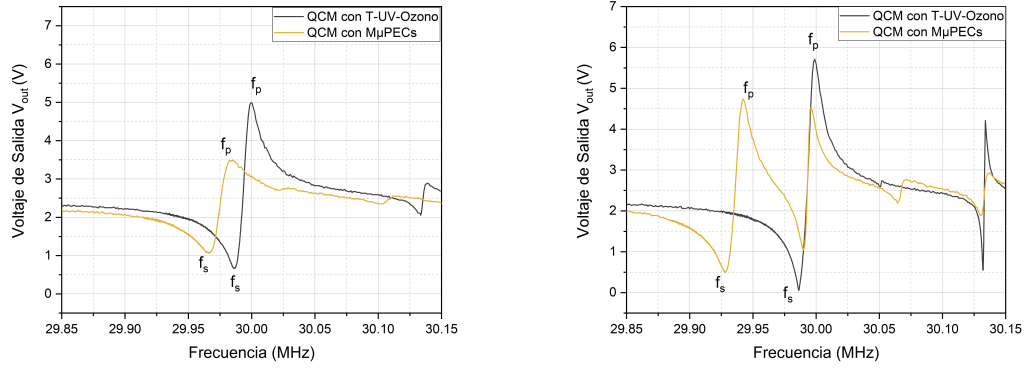


Figura 3.9. Curva de voltaje de salida V_{out} del barrido de frecuencias de los sensores QCM_16 y QCM_41.

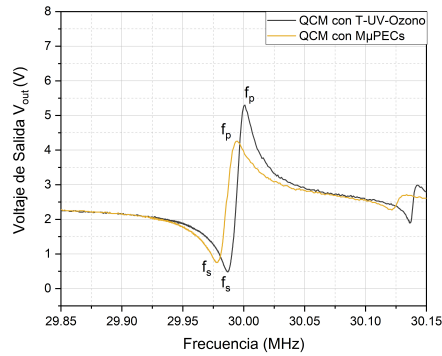


Figura 3.10. Curva de voltaje de salida V_{out} del barrido de frecuencias del sensor QCM_50.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM–MPECS

Como se puede apreciar en las curvas de voltaje, hay varios picos en el voltaje a lo largo del barrido. El primero de esos picos, que va hacia abajo, es el que corresponde a la frecuencia de resonancia f_o de la QCM. Es decir, el valor más bajo del V_{out} . Con ayuda de *Excel* se determinó la frecuencia mínima que corresponde a esa curva.

Existe un cambio considerable entre la frecuencia de resonancia de la QCM con el tratamiento UV-Ozono y la QCM con las μ PECs depositadas, como era de esperarse. Esto ocurrió con todas las QCM. El pico de la curva de V_{out} en el que se encuentra el mínimo se ensanchó, comparado con las otras curvas de voltaje de la misma QCM. Mientras más ancho sea ese pico, hay menor precisión en la determinación de la frecuencia de resonancia. En otras palabras, el pico se hace menos notable. El factor de calidad Q nos permite determinar la estabilidad que posee el sensor QCM– μ PECs. Mientras más grande sea este factor, mejor. Para la gran mayoría de los sensores QCM– μ PECs se encontró que es del orden de 10^3 . Para calcularlo (ver **Figura 3.11**), primero se tomó el voltaje medio entre el voltaje inicial V_i de la curva y el voltaje estable V_e después de los dos primeros picos el cual se llamó V_{med} . Posteriormente, a este voltaje se le restó el valor del voltaje en la frecuencia de resonancia, es decir, el voltaje mínimo V_{min} . El valor obtenido, ΔV , se dividió entre dos y se le sumó al V_{min} , el cual se llamó V_{ab} , que es el voltaje del ancho de banda. Este voltaje va a determinar el ancho de banda del pico asociado a la frecuencia de resonancia. Posteriormente se obtuvieron aquellos valores de la frecuencia que tuvieran el voltaje igual a V_{ab} y se calculó su diferencia, la cual se llamó Δf_{ab} .

$$V_{med} = \frac{1}{2}(V_e + V_i), \quad \Delta V = V_{med} - V_{min}, \quad V_{ab} = V_{min} + \frac{1}{2}\Delta V \quad (3.1)$$

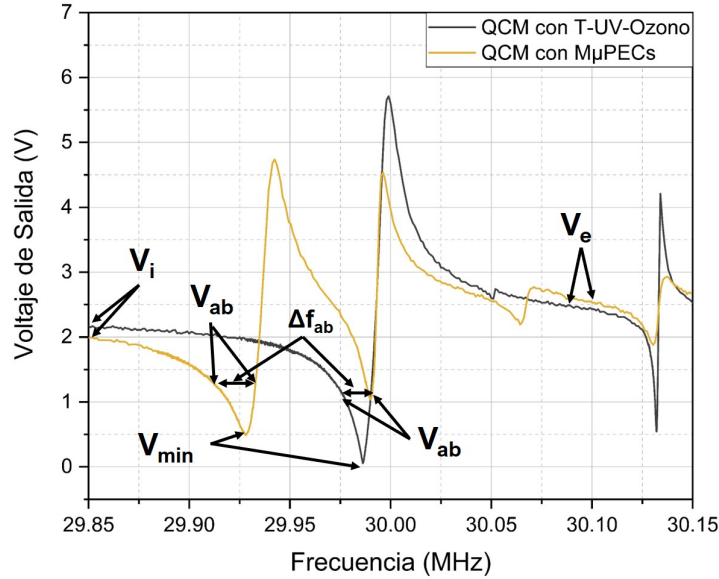


Figura 3.11. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias del sensor QCM_41 en donde se encuentran indicados los voltajes de la **Ecuación 3.1** y los anchos de banda Δf_{ab} para el cálculo de los factores de calidad Q .

Finalmente, la frecuencia de resonancia f_o dividida entre la Δf_{ab} , es el factor de calidad Q del sensor QCM– μ PECs.

$$Q = \frac{f_o}{\Delta f_{ab}} \quad (3.2)$$

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM–MPECS

La **Tabla 3.3** muestra las frecuencias de resonancia y los factores Q de todos los sensores QCM– μ PECs construidos.

Tabla 3.3. Frecuencias de resonancia f_o y factores de calidad Q de cada sensor QCM– μ PECs con sus concentraciones C de μ PECs depositadas y tratamientos térmicos aplicados.

QCM	C [mg/mL]	θ [°C]	f_o [MHz]	Q	QCM	C [mg/mL]	θ [°C]	f_o [MHz]	Q
QCM_01	1	20	29.9686	1839	QCM_31	2	60	29.9451	1536
QCM_02			29.9737	1495	QCM_32			29.9573	1356
QCM_03			29.9670	1314	QCM_40			29.9665	1703
QCM_11		60	29.9700	1388	QCM_42			29.9551	1228
QCM_12			29.9561	1387	QCM_43			29.9608	1148
QCM_13			29.9672	900	QCM_44			29.9680	874
QCM_34			29.9633	1628	QCM_45			29.9687	1537
QCM_35			29.9647	1569	QCM_46			29.9741	1537
QCM_36			29.9649	1553	QCM_47			29.9722	1537
QCM_38		80	29.9495	1702	QCM_07		20	29.9631	1466
QCM_39			29.9716	1703	QCM_08			29.9799	1194
QCM_41			29.9280	1336	QCM_10			29.9759	1388
QCM_04	2	20	29.9725	1516	QCM_18	3	60	29.9705	842
QCM_05			29.9739	1693	QCM_19			29.9686	1703
QCM_06			29.9692	1742	QCM_20			29.9754	1703
QCM_15			29.9678	1420	QCM_48			29.9799	986
QCM_16		60	29.9659	1420	QCM_49			29.9807	1537
QCM_17			29.9748	1344	QCM_50			29.9780	1537

A pesar de que algunos sensores tienen un factor de calidad Q por debajo de 10^3 no quiere decir que no sean aptos o útiles para llevar a cabo mediciones. Simplemente tendrán una mayor incertidumbre pero serán viables para su aplicación. En la **Figura 3.12** se muestra una comparación de los factores de calidad Q promedio en función de la concentración de μ PECs de dos tratamientos térmicos $\theta = 20$ °C y 60 °C.

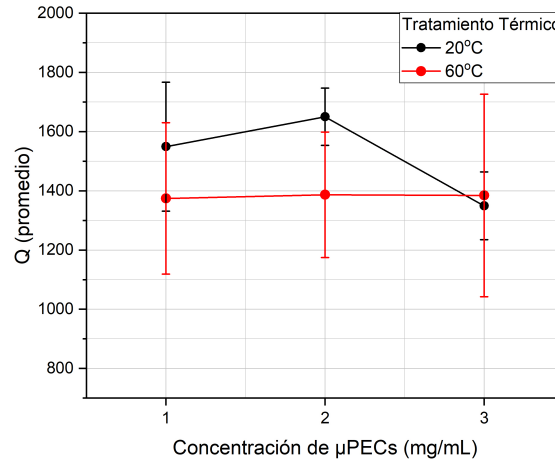


Figura 3.12. Gráfica del factor de calidad Q contra la concentración de μ PECs.

El factor de calidad Q de los sensores QCM–μPECs con $\theta = 20$ °C es mayor pero disminuye al aumentar la concentración, mientras que un $\theta = 60$ °C mantiene casi constante a este factor. No se sabe que pasaría con un $\theta = 80$ °C, pues no se aplicó este tratamiento térmico a sensores QCM con concentraciones mayores de μPECs.

3.2.2. Espesores efectivos E_o y masas depositadas Δm

El cambio en la frecuencia de resonancia Δf de la QCM sin depósito y el sensor QCM–μPECs, que ya tiene μPECs depositadas, nos puede decir tanto la masa que las μPECs depositadas poseen y el espesor de la monocapa formada por estas. Este espesor que se busca no es el que en realidad posee la monocapa, sino que se trata de un *espesor efectivo*. La ecuación de Sauerbrey, que se empleó para determinar este espesor efectivo, asume que la masa depositada sobre el electrodo de la QCM está distribuida de manera uniforme, sin huecos y continuamente. Entonces, dado un cambio de frecuencia Δf , hay un cambio de masa en la superficie del electrodo Δm la cual debe abarcar cierto volumen V . Dicho volumen, para el caso de este electrodo circular, debe tener la forma de un cilindro con una altura muy pequeña h , es decir

$$V = Ah. \quad (3.3)$$

Por otra parte, la densidad volumétrica ρ de alguna sustancia en particular multiplicada por su volumen da como resultado su masa. Por lo tanto podemos expresar esta Δm en términos del volumen y la densidad volumétrica, como

$$\Delta m = \rho V = \rho Ah. \quad (3.4)$$

Las μPECs fueron depositadas sobre el electrodo del sensor QCM–μPECs, es decir, la densidad volumétrica que se debe emplear para la ecuación anterior es la de la EC, $\rho_{ec} = 1.140$ g/cm³. El área del cual se habla es la del electrodo del sensor QCM–μPECs, A_s . La altura h es en realidad el espesor efectivo E_o , por lo tanto

$$\Delta m = \rho_{ec} A_s E_o. \quad (3.5)$$

Esto nos permite llevar a cabo una pequeña manipulación de la ecuación de Sauerbrey para obtener el valor de E_o sin necesidad de saber o usar el valor de A_s .

$$\Delta f = -2 \frac{f_o^2 \Delta m}{\sqrt{\rho_q \sigma_q} A_s} = -2 \frac{f_o^2 \rho_{ec} A_s E_o}{\sqrt{\rho_q \sigma_q} A_s} = -2 \frac{f_o^2 \rho_{ec} E_o}{\sqrt{\rho_q \sigma_q}} \Rightarrow E_o = -\frac{\Delta f \sqrt{\rho_q \sigma_q}}{2 f_o^2 \rho_{ec}} \quad (3.6)$$

Con esta ecuación se calcularon los espesores y con la ecuación original de Sauerbrey las masas depositadas de los 36 sensores QCM–μPECs. También es posible calcular el espesor una vez obtenida la masa empleando la **Ecuación 3.6**. A continuación, en la **Tabla 3.4** se muestran los valores obtenidos para todos los sensores QCM–μPECs.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM–MPECS

Tabla 3.4. Espesor efectivo E_o y masa depositada Δm de cada sensor QCM– μ PECs con sus concentraciones C de μ PECs depositadas y tratamientos térmicos aplicados.

QCM	C [mg/mL]	θ [°C]	E_o [nm]	Δm [μ g]	QCM	C [mg/mL]	θ [°C]	E_o [nm]	Δm [μ g]
QCM_01	1	20	78.1282	0.6286	QCM_31	2	60	181.287	1.4585
QCM_02			55.2516	0.4445	QCM_32			121.734	0.9794
QCM_03			82.4480	0.6633	QCM_40			83.3130	0.6703
QCM_11		60	72.9475	0.5869	QCM_42			132.955	1.0697
QCM_12			141.560	1.1414	QCM_43			113.089	0.9099
QCM_13			85.8956	0.6911	QCM_44			83.7357	0.6737
QCM_34			99.2816	0.7988	QCM_45			69.0728	0.5557
QCM_35			91.0831	0.7328	QCM_46			51.3685	0.4133
QCM_36			92.8061	0.7467	QCM_47			54.3945	0.4376
QCM_38		80	159.281	1.2815	QCM_07		20	100.576	0.8092
QCM_39			65.6100	0.5279	QCM_08			32.8035	0.2639
QCM_41			251.227	2.0212	QCM_10			44.8926	0.3612
QCM_04	2	20	58.7064	0.4728	QCM_18	3	60	73.8073	0.5938
QCM_05			56.5447	0.4549	QCM_19			73.8167	0.5939
QCM_06			74.2449	0.5973	QCM_20			45.3254	0.3647
QCM_15		60	81.1503	0.6537	QCM_48			34.5290	0.0278
QCM_16			88.0585	0.7094	QCM_49			20.7207	0.1667
QCM_17			50.5035	0.4063	QCM_50			37.9847	0.3056

En la **Figura 3.13** se muestra una gráfica del espesor efectivo E_o promedio en función de la concentración de μ PECs para dos tratamientos térmicos $\theta = 20$ °C y 80 °C.

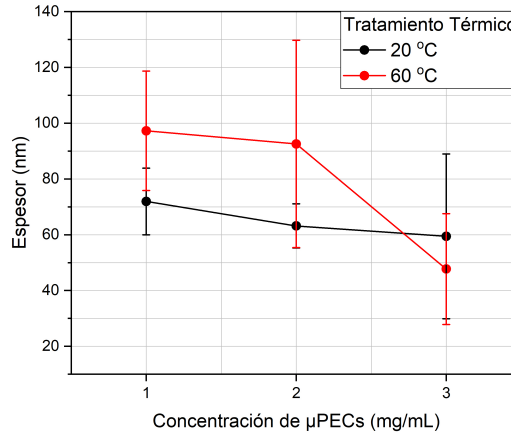


Figura 3.13. Gráfica del espesor efectivo E_o promedio contra la concentración de μ PECs.

En este caso, un incremento en la temperatura del tratamiento térmico θ implica un incremento en el espesor efectivo E_o promedio, al menos para las concentraciones iguales a 1 y 2 mg/mL. Este incremento, como se aprecia en la gráfica de la **Figura 3.36**, viene acompañado de un decremento en el factor de calidad Q , pues implica una mayor masa depositada, por lo tanto una mayor atenuación en la frecuencia de resonancia f_o . Aunque ocurre algo interesante con la concentración

de 3 mg/mL de μPECS: el decremento en el espesor E_o es grande. Esto se puede deber a que la resuspensión haya alcanzado un punto de máxima saturación y no permita que las μPECS se autoensamblen sobre los electrodos del sensor QCM-μPECS.

3.2.3. Respuesta y sensibilidad de los sensores QCM-μPECS a los COVs

Cinco sensores QCM-μPECS fueron expuestos a los tres COVs, a una temperatura de 20 °C y HR de 20 %: QCM_01, QCM_12, QCM_16, QCM_41 y QCM_50. Las respuestas que se obtuvieron al exponer cada sensor QCM-μPECS a una de las tres concentraciones de los COVs se promedió y se graficó (ver **Tabla 2.4** para concentraciones y ver **Figura 3.14** para la respuesta).

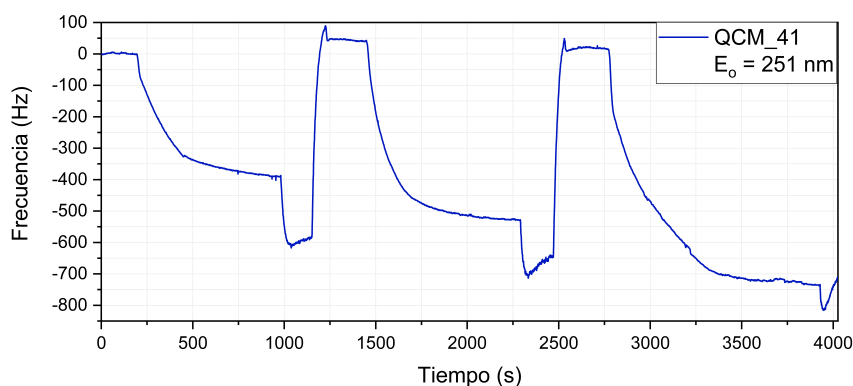


Figura 3.14. Respuesta del sensor QCM_41 a la inyección de 5 μL ($C_{ppm} = 2036$ ppm), 10 μL ($C_{ppm} = 4075$ ppm) y 15 μL ($C_{ppm} = 6109$ ppm) de EtOH en función del tiempo.

Para determinar la sensibilidad y selectividad de los sensores QCM-μPECS se expusieron a etanol, etil acetato y heptano (sus concentraciones se encuentran en la **Tabla 2.4**) y se hizo un ajuste lineal de los datos. Este ajuste se hizo con el software *Origin*. Se encontró que al aumentar la concentración C_{ppm} del COV en la cámara, el cambio en la frecuencia de resonancia (o respuesta) del sensor QCM-μPECS $|\Delta f|$ aumenta de manera lineal, ya que los R^2 son bastante cercanos a 1. Los ajustes lineales se realizaron de la siguiente forma:

$$|\Delta f| = S_i C_{ppm} \quad (3.7)$$

Donde $|\Delta f|$ es el valor absoluto en el cambio de la frecuencia de resonancia en Hz una vez inyectado el COV a la cámara, S_i es la sensibilidad que tiene el sensor QCM-μPECS a un COV en particular ($i = \text{EtOH}$ (etanol), EA (etil acetato) y Ht (heptano)) con unidades de Hz/ppm y C_{ppm} es la concentración en partes por millón del COV en la cámara.

Basándose únicamente en los valores de la pendientes de los ajustes lineales, o mejor dicho, en su sensibilidad S_i vemos que los sensores QCM-μPECS son en promedio 1.5 y 1.7 más sensibles a EtOH y EA, respectivamente que a Ht. Esto se debe a que los terminales -OH de la EC tienen mayor afinidad al EtOH y EA. Pero en los sensores QCM_01 y QCM_41 las sensibilidades a EtOH y EA tienen valores muy parecidos entre sí, lo que no permite distinguir cuál de las dos es mayor. Pero, para estas concentraciones, las respuestas son lo suficientemente grandes para distinguirse con los aparatos de medición empleados. Fue mucho más sencillo distinguir la respuesta a Ht donde los sensores QCM-μPECS fueron menos sensibles, debido a la poca afinidad de las terminales -OH a este COV.

En las gráficas de las **Figuras 3.15**, **3.16** y **3.17** se muestran las respuestas que tuvieron estos sensores QCM-μPECS hacia un COV en particular en diferentes concentraciones (**Tabla 2.4**). También podemos ver la influencia que tiene el espesor efectivo E_o en la respuesta.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM-MPECS

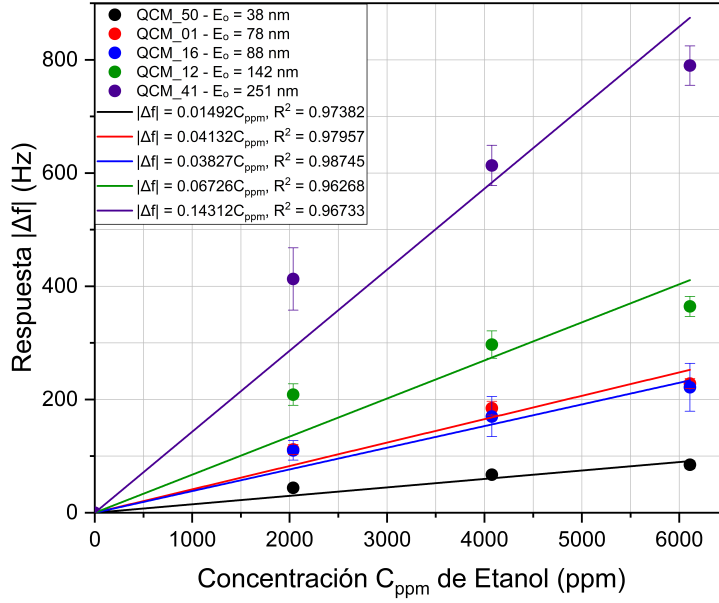


Figura 3.15. Respuesta promedio de los sensores QCM- μ PECs a etanol.

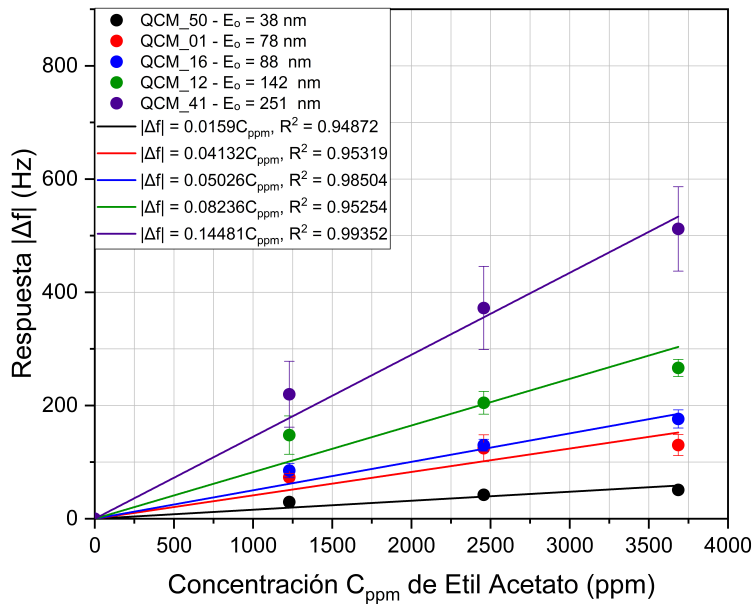


Figura 3.16. Respuesta promedio de los sensores QCM- μ PECs a etil acetato.

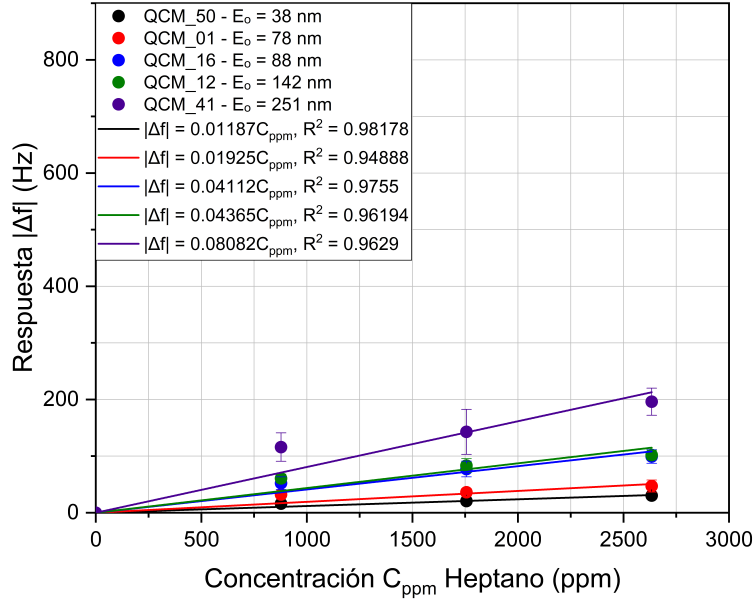


Figura 3.17. Respuesta promedio de los sensores QCM–μPECs a heptano.

De forma general podemos decir que existe una fuerte dependencia entre la respuesta del sensor QCM–μPECs y el espesor efectivo E_o de su monocapa de μPECs. Al incrementar el E_o , incrementa la respuesta y sensibilidad a los tres COVs espuestos. O, en otras palabras, a mayor cantidad de μPECs depositadas sobre el electrodo, mayor es la respuesta y la sensibilidad. Este aspecto tal vez no se repete al ver los ajustes lineales de los sensores QCM_01 y QCM_16, donde este último muestra tener mayor sensibilidad al EtOH aunque su E_o sea 10 nm menor el del sensor QCM_01. Pero esto se puede deber a que ambos valores de E_o son muy cercanos entre sí, en comparación con los otros sensores QCM–μPECs. Este aspecto puede ser contrastado con la diferencia que hay entre las respuestas de los sensores QCM_12 con un espesor efectivo $E_o = 142$ nm y QCM_41 con un $E_o = 251$ nm. Las S_{EtOH} , S_{EA} y S_{Ht} del sensor QCM_41 son 2.1, 1.8 y 1.9 veces mayores a las del sensor QCM_12 y se debe a que hay una diferencia de casi 100 nm entre sus espesores. Esto se puede apreciar también con la gráfica de la **Figura 3.21**.

Encontramos de manera general que el tiempo de respuesta incrementa cuando el espesor E_o incrementa. Por ejemplo, las mediciones hechas con el sensor QCM_50 cuyo $E_o = 38$ nm fueron mucho más rápidas que las del sensor QCM_41 con $E_o = 251$ nm (**Figura 3.18**). En otras palabras, el tiempo de respuesta del sensor QCM_41 es en promedio 1.6 veces más grande que el del sensor QCM_50. Pero el problema con los sensores cuyo espesor es pequeño (menor a 100 nm) fue que al ser una respuesta más pequeña era más difícil poder ver en qué momento la frecuencia de resonancia del sensor QCM–μPECs se estabilizaba. Por ende, al analizar las curvas de la respuesta fue complicado discernir en qué punto se consideraba estable. Tal es el caso de la respuesta $|\Delta f|$ a 5 μL de Ht ($C_{ppm} = 878$ ppm, dentro de la cámara) por parte del sensor QCM_50, donde el promedio de $|\Delta f|$ a ese volumen de Ht es de 16 Hz (**Figura 3.19**). Es por eso que para determinar con mayor precisión la $|\Delta f|$, que es la diferencia entre la frecuencia de resonancia inicial f_i (previa a la inyección del COV) y la frecuencia de resonancia final f_f (previa a la purga de la cámara de exposición), se tomó el promedio de los últimos 50 valores de la frecuencia de resonancia previos a

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM-MPECS

la inyección del COV como f_i y el promedio de los últimos 50 valores de la frecuencia de resonancia previos a la purga de la cámara de exposición como f_f .

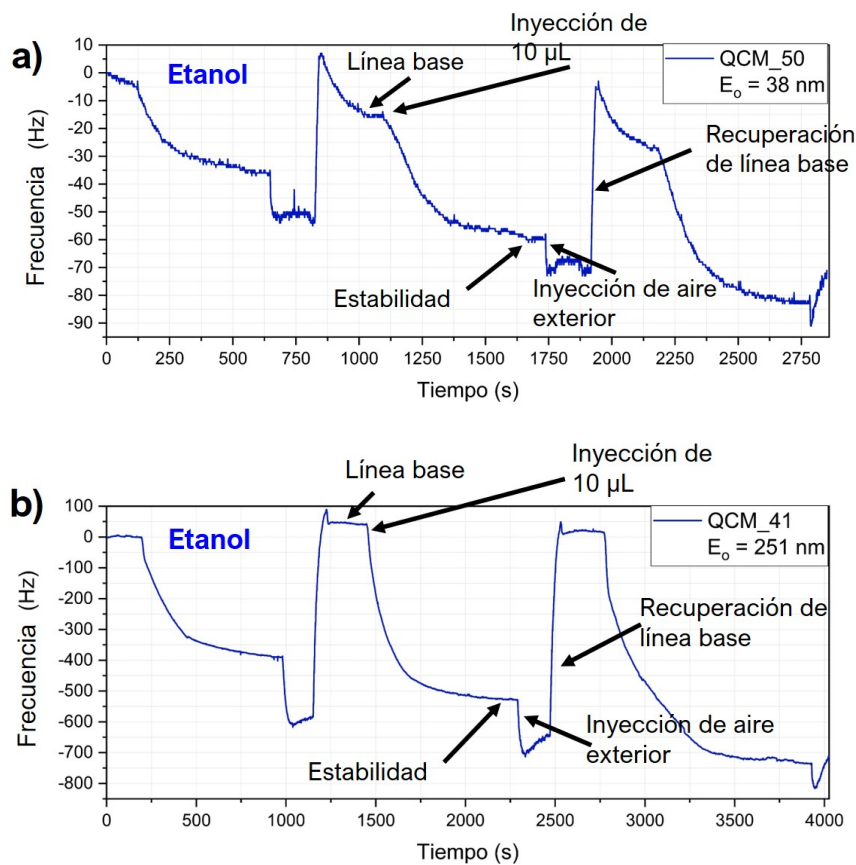


Figura 3.18. Comparación de los tiempos de respuesta de los sensores a) QCM_50 (575 segundos) y b) QCM_41 (900 segundos) al inyectar 5, 10 y 15 μ L de etanol.

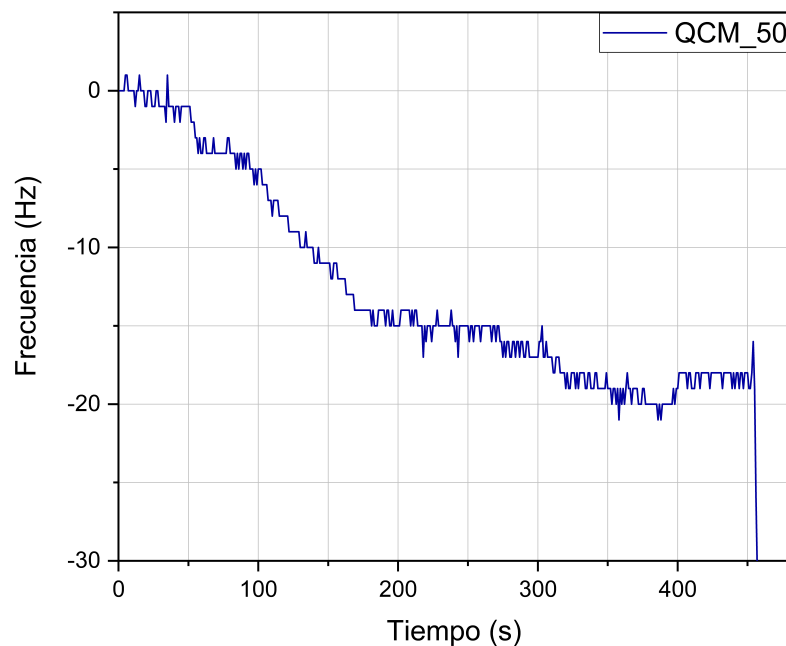


Figura 3.19. Respuesta $|\Delta f|$ del sensor QCM_50 a 5 μL de heptano ($C_{\text{ppm}} = 878$ ppm, dentro de la cámara).

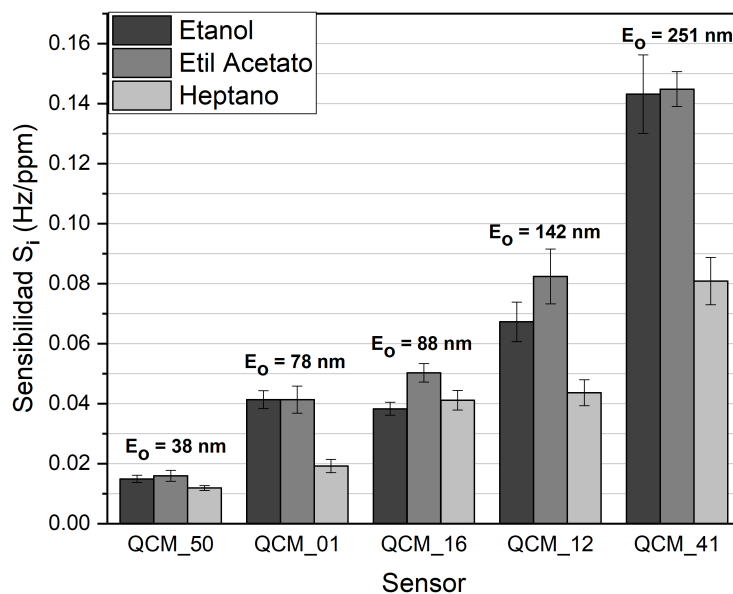


Figura 3.20. Sensibilidad de los sensores QCM- μPECs a los tres COVs.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM-MPECS

Tabla 3.5. Sensibilidad a etanol S_{EtOH} , etil acetato S_{EA} y heptano S_{Ht} de los cinco sensores QCM- μ PECs.

Sensor	E_o [nm]	S_{EtOH} [Hz/ppm]	S_{EA} [Hz/ppm]	S_{Ht} [Hz/ppm]
QCM_01	37.99	4.132×10^{-2}	4.132×10^{-2}	1.925×10^{-2}
QCM_12	78.13	6.726×10^{-2}	8.236×10^{-2}	4.365×10^{-2}
QCM_16	88.06	3.827×10^{-2}	5.026×10^{-2}	4.1125×10^{-2}
QCM_41	141.6	1.431×10^{-1}	1.448×10^{-1}	8.082×10^{-2}
QCM_50	251.2	1.492×10^{-2}	1.590×10^{-2}	1.187×10^{-2}

También, existe una relación lineal entre el incremento del espesor E_o de la monocapa de μ PECs y la sensibilidad del sensor hacia los tres COVs, EtOH, EA y Ht que se muestran en la **Figura 3.20** y **Tabla 3.5**. Se puede ver en las **Figura 3.21**, donde los R^2 de los ajustes lineales son muy cercanos a uno, corroborando este comportamiento lineal.

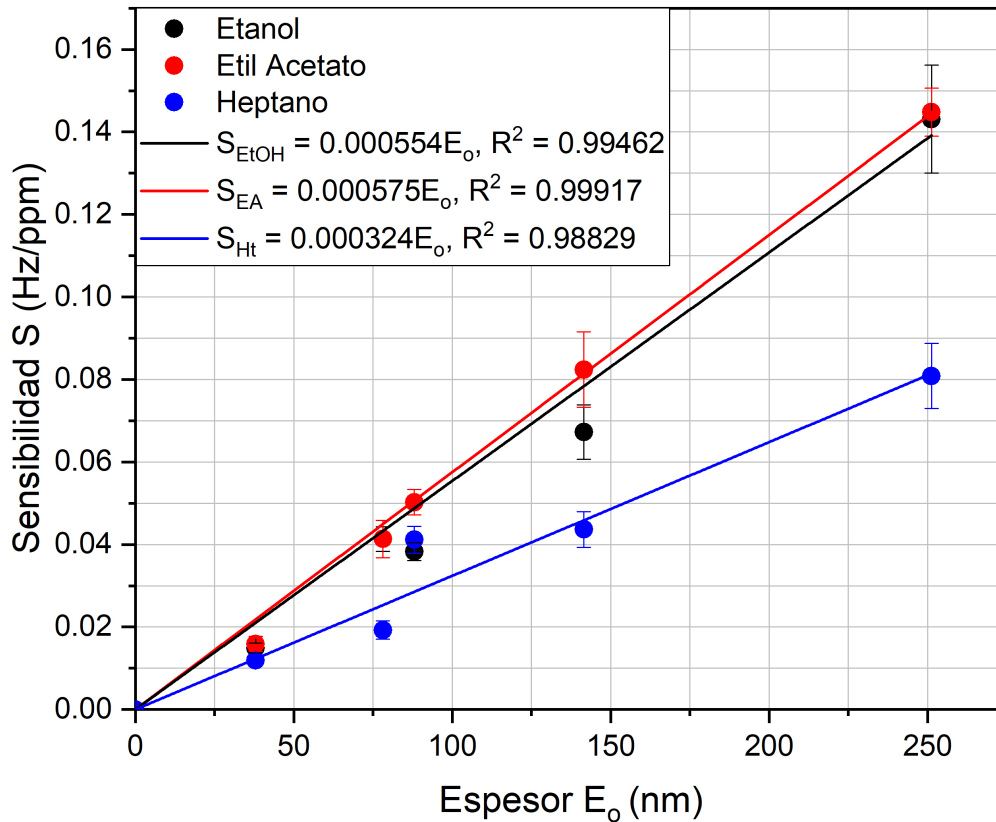


Figura 3.21. Sensibilidad a etanol, etil acetato y heptano en función del espesor efectivo E_o de la monocapa de μ PECs.

El ajuste lineal es una recta que tiene la siguiente forma:

$$S_i = F_{s,i}E_o \quad (3.8)$$

Donde $F_{s,i}$, la pendiente del ajuste lineal, es la sensibilidad que este tipo de película posee por cada nanómetro de espesor E_o y tiene unidades de $S/\text{nm} = \text{Hz}/(\text{ppm}\cdot\text{nm})$ (con $i = \text{EtOH}$, EA y Ht). Sus valores son $F_{s,\text{EtOH}} = 5.54 \times 10^{-4} \text{ S/nm}$, $F_{s,\text{EA}} = 5.75 \times 10^{-4} \text{ S/nm}$ y $F_{s,\text{Ht}} = 3.24 \times 10^{-4} \text{ S/nm}$. Podemos ver que la monocapa de μPECs tiene mayor afinidad hacia el EA que hacia el EtOH , aunque su diferencia es muy pequeña: $F_{s,\text{EA}}$ es 1.04 veces mayor a $F_{s,\text{EtOH}}$. Esto nos dice que de manera general será posible distinguir la respuesta que el sensor QCM– μPECs tendrá hacia el EtOH y el EA cuanto mayor sea el espesor efectivo E_o y la concentración de ambos COVs en la cámara de exposición.

El valor de $F_{s,i}$ es válido únicamente si dejamos el área A_s fija, pues con un valor distinto implicaría una cantidad distinta de μPECs depositadas sobre los electrodos, alterando el valor de la sensibilidad del sensor QCM– μPECs . Es por ello que se desarrolló un modelo para determinar la sensibilidad por unidad de área de la monocapa de μPECs de manera más precisa, que se verá en la siguiente **Sección 3.2.6** y en el **Apéndice D** que habla sobre el modelo que se desarrollará para determinar dicho valor además del factor de llenado FF asociado a los cinco sensores QCM– μPECs estudiados.

3.2.4. Comparación con película de EC

La respuesta de los sensores QCM– μPECs se comparó con la de otros sensores QCM que poseen una película delgada de EC (PEC) o QCM-PEC, es decir, una distribución *continua* de la EC sobre el electrodo. El rango de espesores E_o que los QCM-PECs abarcaron fue similar al de los QCM- μPECs . El método que se empleó para depositar la EC sobre los electrodos de esas QCM, al igual que el método para el depósito de las μPECs , no garantiza obtener el mismo E_o siempre, por lo que no se puede hacer una normalización en el mismo rango con exactitud (**Tabla 3.6**).

Tabla 3.6. Espesores efectivos E_o de los sensores QCM, ordenados de menor a mayor.

QCM- μPECs	E_o [nm]	QCM-PEC	E_o [nm]
QCM_50	38	QCM_01'	127
QCM_01	78	QCM_02'	171
QCM_16	88	QCM_03'	294
QCM_12	142	—	—
QCM_41	251	—	—

Pero existe un incremento en la respuesta de los QCM– μPECs con respecto a los QCM–PECs. De igual manera el incremento en la sensibilidad está relacionado linealmente con el incremento del espesor efectivo E_o de la PEC. Esto se puede apreciar en la **Figura 3.22** donde se graficó la sensibilidad contra el espesor efectivo E_o de ambos tipos de sensores QCM. Los R^2 de los ajustes lineales de la PEC también son muy cercanos a uno.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM-MPECS

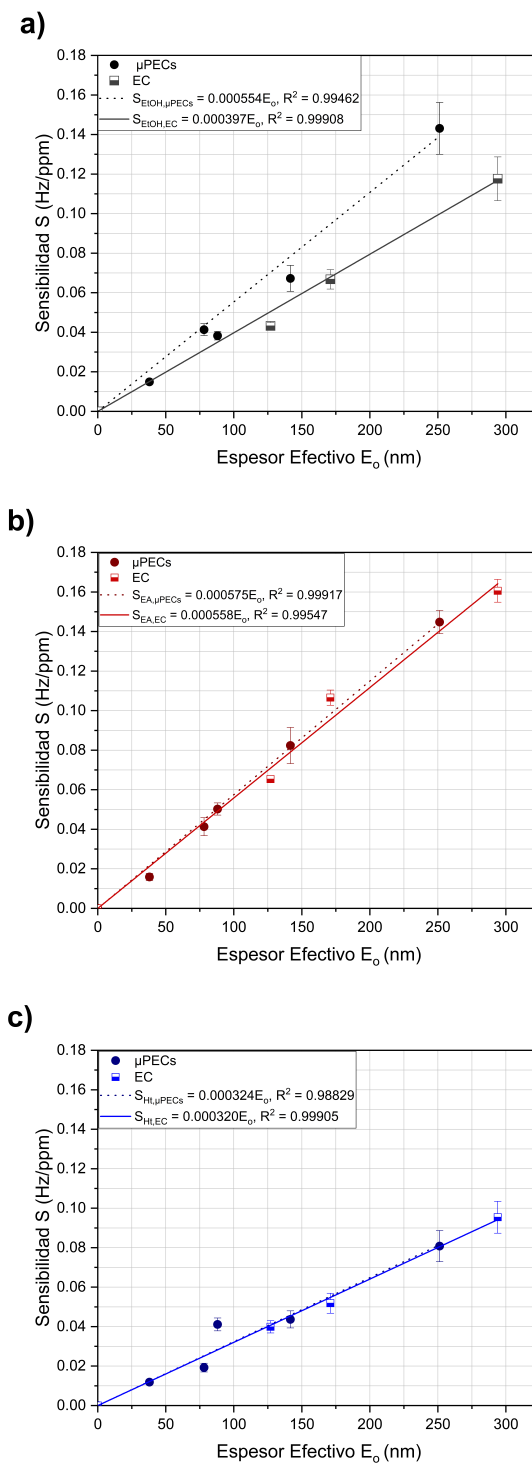


Figura 3.22. Sensibilidad a a) etanol, b) etil acetato y c) heptano en función del espesor efectivo E_o de ambos tipos de sensores QCM.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM–MPECS

Para el EA y el Ht el incremento es muy pequeño (Tabla 3.7), pero lo hay. Pero como se mencionó anteriormente, este incremento en la sensibilidad y, eventualmente, en la respuesta se verá amplificado con espesores E_o y concentraciones de los COVs más grandes donde sí será posible discernir con facilidad ambas respuestas hacia los COVs. La comparación de los $F_{s,i}$ de ambos tipos de sensores se puede ver en la Figura 3.23.

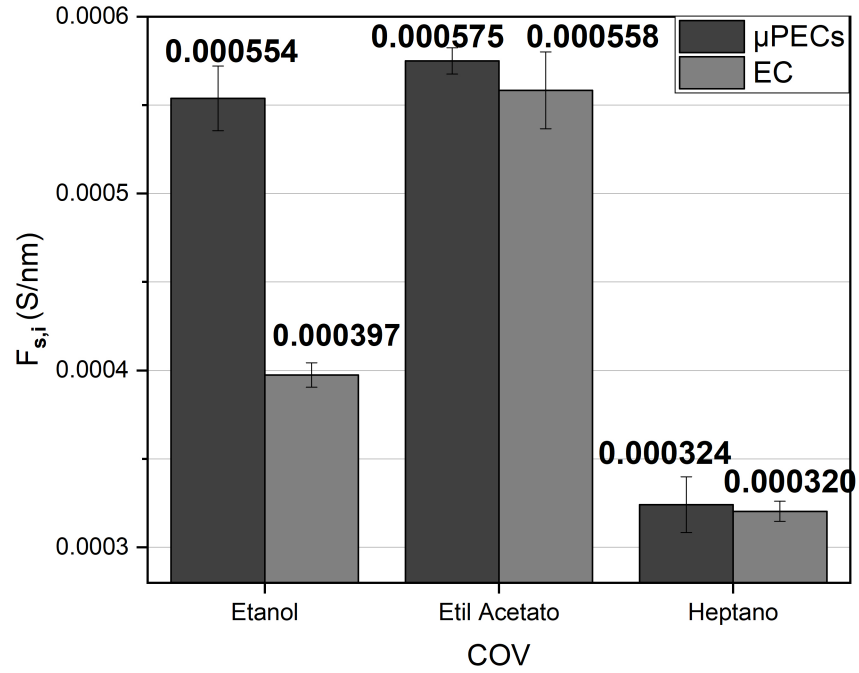


Figura 3.23. Comparación de los $F_{s,i}$ obtenidos.

Tabla 3.7. Comparación de los $F_{s,i}$ de la $M\mu$ PECs y la PEC.

COV	$F_{s,i}$ $M\mu$ PECs [Hz/(ppm·nm)]	$F_{s,i}$ PEC [Hz/(ppm·nm)]	Incremento
Etanol	5.54×10^{-4}	3.97×10^{-4}	39.5 %
Etil Acetato	5.75×10^{-4}	5.58×10^{-4}	3.05 %
Heptano	3.24×10^{-4}	3.20×10^{-4}	1.25 %

Estos datos indican que, dado un espesor E_o y empleando la Ecuación 3.8 se tendrá una sensibilidad 39.5 % mayor a EtOH, 3.05 % a EA y 1.25 % a Ht al emplear una monacapa de μ PECs. El incremento en la sensibilidad hacia el EtOH es considerablemente mayor que con los otros dos COVs. Pero la hipótesis se comprobó: es posible obtener un incremento en la respuesta hacia estos tres COVs al emplear μ Ps como película sensible en un sensor QCM. Esto se debe principalmente al incremento del área superficial de la EC en forma de μ Ps, el cuál se explicará en la siguiente subsección.

3.2.5. Modelos para película de EC y monocapa de μ PECs

Para poder determinar la sensibilidad S por unidad de área debemos saber cuál es el valor exacto del área sensible de cada tipo de sensor QCM. Para ello se desarrollaron dos modelos simples: uno para la PEC y otro para la μ PECs asumiendo que el radio hidrodinámico promedio de las μ PECs es de 100 nm, con base en los resultados de la caracterización mediante AFM. Bajo esta misma idea, se tomó el mismo valor de 200 nm como el grosor de la PEC para este modelo, es decir, el espesor efectivo E_o . Además, basándose únicamente en los resultados de la caracterización mediante AFM, se consideró a cada μ PEC como una semiesfera. Esto tiene como propósito ver si existe un incremento o un decremento en el área sensible al emplear μ PECs en lugar de EC y para determinar el factor de llenado de cada sensor. Este último dato nos podría decir si se trata de una monocapa o multicapa de μ PECs lo que está autoensamblado sobre los electrodos de los sensores QCM– μ PECs.

A continuación se mostrarán únicamente los resultados obtenidos para el área sensible mas no los cálculos completos. Estos se encuentran en el **Apéndice D**.

Película de EC

En el modelo de la PEC se consideró una distribución completamente uniforme de EC sobre los electrodos, formando una película delgada circular con un espesor E_o . Esto es lo que la ecuación de Sauerbrey asume. En otras palabras, se considera a la película sensible como un disco muy delgado (**Figura 3.24**). Basta con calcular su área superficial para determinar el área sensible. Sabemos que $A_s \approx 7.069 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, el área de la base del disco o del electrodo circular con radio $R_s = 0.15 \text{ cm}$, y asumimos que $E_o = 200 \text{ nm}$, el espesor del disco. Pero solo se considerará una cara circular del disco, ya que la otra cara no estará expuesta. Lo que nos da el siguiente resultado:

$$A_{s,PEC} = A_s + 2\pi R_s E_o \quad (3.9)$$

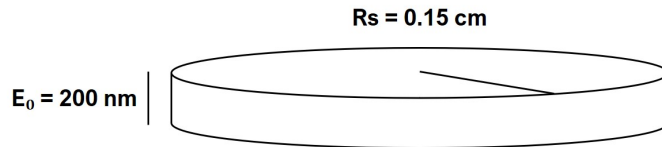


Figura 3.24. Modelo de a película de etil celulosa: grosor y radio de la película de EC.

Donde el último término de la ecuación corresponde al área de la parte lateral de la PEC. Es una pequeña contribución pero es necesario tomarla en cuenta. Sustituyendo los valores reales de cada término en la ecuación da como resultado:

$$A_{s,PEC} = 0.07068583 \text{ cm}^2 + 2\pi(0.15 \text{ cm})(0.00002 \text{ cm}) = 0.07070468 \text{ cm}^2 \approx 0.07071 \text{ cm}^2 \quad (3.10)$$

Entonces, el área sensible de la PEC es $A_{s,PEC} \approx 7.070 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$. Ahora, veremos el siguiente modelo para la μ PECs.

Monocapa de μ PECs

En lugar de considerarse una distribución uniforme de EC, se consideró una distribución hexagonal de semiesferas de 100 nm de radio como se muestra en la **Figura 3.25**. Una semiesfera se encuentra en el centro del electrodo y el resto de las semiesferas se van acomodando alrededor de ésta hasta llegar al borde del electrodo pero sin salirse de este. Este tipo de distribución es la forma más densa de acomodar círculos en cualquier superficie. Se puede ver que hay una separación de

2.284 nm entre cada una de ellas, ya que debe haber espacio suficiente para que las moléculas de los COVs puedan ser adsorbidas por las μ PECs. Esta separación se calculó en función de la molécula de mayor longitud, que es la de Ht que es $L_{Ht} = 11.42 \text{ \AA}$, asumiendo que la molécula se encuentre extendida, pues como se ve en la **Figura 1.4**, los enlaces C— y C—H describen ciertos ángulos entre sí. El área que no es abarcada por las semiesferas corresponde a la superficie del electrodo por lo que no se considerará como área sensible. Esta forma de distribuirlas nos permite acomodar un total de $N = 199, 404, 415$ o $\sim 1.994 \times 10^8$ semiesferas. En el **Apéndice D** se explica cómo se contó la cantidad de semiesferas que caben en el electrodo.

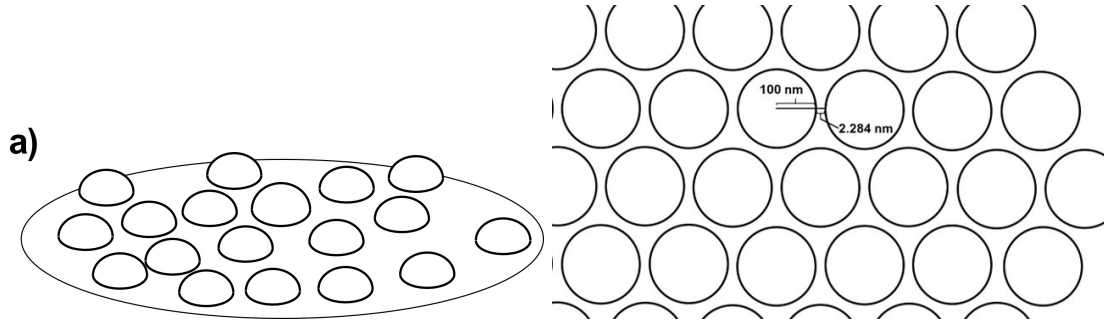


Figura 3.25. Modelo de la monocapa de μ PECs: **a)** semiesferas de EC con radio de 100 nm distribuidas sobre el electrodo del sensor QCM- μ PECs, **b)** distribución hexagonal de semiesferas sobre el electrodo.

El área sensible de cada semiesfera es:

$$A_{semi} = \frac{1}{2} (4\pi R_{semi}^2) = 2\pi(100\text{nm})^2 = 6.283 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \quad (3.11)$$

Por lo que el área sensible total es de:

$$A_{s,MPECs} = N A_{semi} = (199, 404, 415)(6.283 \times 10^{-10} \text{ cm}^2) \approx 1.253 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \quad (3.12)$$

La cual es un área mucho mayor que la que se calculó en el modelo de la PEC. El cociente entre ambas áreas sensibles es:

$$C = \frac{A_{s,MPEC}}{A_{s,PEC}} = \frac{1.253 \times 10^{-1} \text{ cm}^2}{7.070 \times 10^{-2} \text{ cm}^2} \approx 1.7725 \quad (3.13)$$

Es decir, de la PEC a la monocapa de μ PECs hubo un incremento del 77.25 % en el área sensible, tan solo en una cara del electrodo. Claro, esta es una aproximación ya que no todas las μ PECs depositadas en los sensores tienen el mismo radio. De hecho, el radio empleado en este modelo es un promedio, resultado de la caracterización mediante AFM. Pero tan solo con esta aproximación es evidente que existe un incremento considerable en el área sensible de los sensores QCM- μ PECs. Esta aproximación representa el área sensible máxima por parte de una monocapa de μ PECs de 100 nm de radio. Con esta aproximación el volumen de cada semiesfera es:

$$V_{semi} = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi R_{semi}^3 \right) = \frac{2}{3} \pi (100 \text{ nm})^3 \approx 2.094 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \quad (3.14)$$

Y su masa se calcula multiplicando este volumen V_{semi} por la densidad volumétrica de la EC $\rho_{EC} = 1.140 \text{ g/cm}^3$:

$$m_{semi} = \rho_{EC} = (2.094 \times 10^{-15} \text{ cm}^3)(1.140\text{g/cm}^3) \approx 2.388 \times 10^{-15} \text{ g} \quad (3.15)$$

3.2.6. Factor de llenado FF

Si se divide la Δm de cada sensor QCM– μ PECs (es decir, la masa de las μ PECs depositadas sobre los electrodos) entre la masa m_{semi} de una semiesfera se podrá calcular el número aproximado de μ PECs que hay sobre los electrodos, $\aleph$.

$$\aleph = \frac{\Delta m}{m_{semi}} \quad (3.16)$$

Si este número se multiplica por el área sensible de una semiesfera como la del modelo anterior, se obtendrá el área sensible específica de cada sensor, Λ .

$$\Lambda = \aleph A_{semi} \quad (3.17)$$

Ahora, si esta área sensible específica se divide entre el doble del área sensible obtenida en el modelo anterior, se obtendrá el factor de llenado de dicho sensor, FF . Se considera el doble de esa área ya que las μ PECs fueron depositadas en ambos electrodos y el resultado obtenido en el modelo solo contempla un electrodo.

$$FF = \frac{\Lambda}{2A_{s,M\mu PECs}} \quad (3.18)$$

Los factores de llenado FF obtenidos para los sensores QCM– μ PECs se encuentran en la **Tabla 3.8**.

Tabla 3.8. Áreas sensibles Λ y factores de llenado FF de los sensores QCM– μ PECs.

QCM	E_o [nm]	Δm [g]	Λ [cm ²]	FF
QCM_50	37.99	3.056×10^{-7}	8.042×10^{-2}	32.09 %
QCM_01	78.13	6.286×10^{-7}	1.654×10^{-1}	66.01 %
QCM_16	88.06	7.085×10^{-7}	1.864×10^{-1}	74.39 %
QCM_12	141.6	1.139×10^{-6}	2.997×10^{-1}	119.6 %
QCM_41	251.2	2.021×10^{-6}	5.319×10^{-1}	212.3 %

Usando el modelo de llenado de los electrodos de las QCMs con semiesferas de EC, encontramos que los factores de llenado superiores al 100 % representan sensores QCM– μ PECs con una bicapa o multicapa de μ PECs y no una monocapa, ya que no se están considerando aquellas que se depositaron sobre el cristal de cuarzo del sensor. El modelo que da como resultado la ecuación de Sauebreij dice que cualquier masa que se deposita sobre el cristal no influye en la frecuencia de resonancia del sensor, solo aquello que está depositado sobre los electrodos. Es evidente que, cuando el sensor QCM– μ PECs posee un E_o mayor a 100 nm, el factor de llenado es superior a 100 %. Esto es una evidencia más del aumento considerable en el área sensible al emplear μ PECs.

3.2.7. Sensibilidad por unidad de área

Con el área sensible Λ de cada uno de los sensores QCM– μ PECs es posible determinar la sensibilidad por unidad de área $S_{i,\sigma}$ de cada sensor QCM– μ PECs a los tres COVs. Se debe dividir la sensibilidad S_i (**Ecuación 3.7**) entre el área sensible Λ de cada sensor:

$$|\Delta f| = S_i C_{ppm} \Rightarrow S_i = \frac{|\Delta f|}{C_{ppm}} \quad \therefore S_{i,\sigma} = \frac{S_i}{\Lambda} \quad (3.19)$$

Las unidades de $S_{i,\sigma}$ son Hz/(ppm·cm²). A continuación, se muestra la **Tabla 3.9** con las magnitudes de las sensibilidades S_i y sensibilidades por unidad de área $S_{i,\sigma}$ de cada sensor QCM– μ PECs a los tres COVs:

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM–MPECS

Tabla 3.9. Sensibilidad S_i y sensibilidad por unidad de área $S_{i,\sigma}$ de los sensores QCM– μ PECs.

COV	QCM	S_i [Hz/ppm]	$S_{i,\sigma}$ [Hz/(ppm·cm ²)]
Etanol	QCM_50	1.492×10^{-2}	1.855×10^{-1}
	QCM_01	4.132×10^{-2}	2.498×10^{-1}
	QCM_16	3.827×10^{-2}	2.053×10^{-1}
	QCM_12	6.726×10^{-2}	2.244×10^{-1}
	QCM_41	1.431×10^{-1}	2.691×10^{-1}
Etil acetato	QCM_50	1.590×10^{-2}	1.977×10^{-1}
	QCM_01	4.132×10^{-2}	2.498×10^{-1}
	QCM_16	5.026×10^{-2}	2.696×10^{-1}
	QCM_12	8.236×10^{-2}	2.748×10^{-1}
	QCM_41	1.448×10^{-1}	2.723×10^{-1}
Heptano	QCM_50	1.187×10^{-2}	1.476×10^{-1}
	QCM_01	1.925×10^{-2}	1.164×10^{-1}
	QCM_16	4.112×10^{-2}	2.206×10^{-1}
	QCM_12	4.365×10^{-2}	1.456×10^{-1}
	QCM_41	8.082×10^{-2}	1.519×10^{-1}

Los promedios obtenidos de la sensibilidad por unidad de área $S_{i,\sigma}$ de la μ PECs para cada COV se encuentran en la **Tabla 3.10**.

Tabla 3.10. Sensibilidad por unidad de área $S_{i,\sigma}$ de los sensores QCM– μ PECs.

COV	$S_{i,\sigma}$ [Hz/(ppm·cm ²)]
Etanol	$2.268 \pm 0.300 \times 10^{-1}$
Etil acetato	$2.528 \pm 0.289 \times 10^{-1}$
Heptano	$1.564 \pm 0.344 \times 10^{-1}$

La sensibilidad por unidad de área hacia EA $S_{EA,\sigma}$ de los sensores QCM– μ PECs es mayor que la que tienen a EtOH $S_{EtOH,\sigma}$, a pesar de que se obtuvo un mayor incremento en la respuesta a EtOH que con EA. Ambos COVs son solventes de la EC, pero se sabe que cualquier sustancia es miscible en otra cuando sus parámetros de solubilidad tienen magnitudes similares. El parámetro de solubilidad o parámetro de solubilidad de *Hildebrand* es la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva de una sustancia, que es la energía necesaria para vaporizarla. Es decir, es la energía necesaria para romper las fuerzas de atracción que hay entre sus moléculas [55]. En la **Tabla 3.11** se encuentran los parámetros de solubilidad de la EC y los COVs empleados en el sensor.

Tabla 3.11. Parámetros de solubilidad ∂ de los tres compuestos orgánicos volátiles y la etil celulosa [23, 57, 58].

Compuesto	∂ [MPa ^{1/2}]
Etil celulosa	20.0
Etanol	26.0
Etil acetato	18.3
Heptano	15.1

Los parámetros de solubilidad de la EC y del EA son muy cercanos entre sí, indicando que el EA es mejor solvente que el EtOH para la EC. Hay mayor interacción entre las moléculas de EA y EC, explicando por qué es que se tiene mayor respuesta hacia EA que a EtOH, a pesar del incremento en la respuesta.

Conclusiones

En este trabajo se estableció un protocolo para la síntesis de μ PECs mediante un método antisolvente de inducción de partículas con tres parámetros: velocidad de inyección de AD v_i (120, 300 y 500 mL/h), calibre de la aguja empleada para la inyección c_a (20, 25 y 16 G) y la velocidad de agitación magnética v_a (= 150, 750 y 1500 rpm). Se sintetizaron un total de 27 suspensiones coloidales de μ PECs en AD, cada una de ellas con una combinación específica de los parámetros de síntesis. Porciones de las suspensiones coloidales de μ PECs en AD se liofilizaron y diluyeron 10 veces para estudiar su morfología. Las μ PECs tanto liofilizadas como diluidas son altamente electrostáticas.

La morfología de las μ PECs se estudió mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y a pesar de que solo algunas de las suspensiones coloidales de μ PECs en AD se pudieron analizar, esta técnica de caracterización no es ideal para μ Ps hechas de EC, debido a que son altamente electrostáticas. Estas se adherían a la punta del AFM provocando dos tipos errores en las micrografías resultantes. No se pudo establecer la influencia de la variación parámetros de síntesis en la morfología de las μ PECs dentro de los valores empleados, pero sí se pudo concluir que el método de síntesis sí da como resultado μ PECs.

Las μ PECs M19 liofilizadas (M19L) cuyos parámetros de síntesis son $v_i = 500$, $c_a = 20$ G, $v_a = 150$ rpm, tuvieron un radio hidrodinámico promedio de 100 ± 18 nm con dispersión $\delta = 18.31$ % y se eligieron para emplearse en la construcción de sensores QCM- μ PECs.

Se construyeron 36 sensores QCM- μ PECs (sensores QCM con una monocapa de μ PECs) con suspensiones de μ PECs de tres concentraciones ($C_{\text{textsubscript}i} = 1, 2$ y 3 mg/mL) de las μ PECs M19L. Se depositó 1 μ L en cada uno de los electrodos de las QCMs mediante *casting* y para su autensamblado en los electrodos se les aplicaron tratamientos térmicos ($\theta = 20, 60$ y 80 °C). Se obtuvieron sus frecuencias de resonancia f_o , espesores efectivos E_o , factores de calidad Q y la masa de las μ PECs depositadas Δm mediante barridos de frecuencias hechos antes y después del depósito de las μ PECs. Se concluyó que, mediante *casting*, no es posible tener repetibilidad en los valores de los espesores efectivos, así como en la cantidad de masa depositada. Pero se observó un mejor autoensamblado con tratamientos térmicos de $\theta = 60$ y 80 °C, es decir, los sensores QCM- μ PECs que recibieron esos tratamientos térmicos tenían un E_o más grande. También se observó que con la suspensión de 3 mg/mL de μ PECs en AD se obtenían E_o más pequeños, debido a que la suspensión se encontraba muy saturada de μ PECs y no permitió el autensamblado de las μ PECs sobre los electrodos de las QCMs. Los E_o de los sensores QCM- μ PECs iban desde los 21 hasta los 251 nm.

Se estudió la respuesta y se calculó la sensibilidad S de cinco sensores QCM- μ PECs (sus espesores efectivos fueron $E_o = 38, 78, 88, 142$ y 251 nm) al ser expuestos a tres compuestos orgánicos volátiles (COVs) a tres concentraciones diferentes cada uno: etanol (un alcohol, $C_{\text{ppm}} = 2036$ ppm, 4075 ppm, 6109 ppm), etil acetato (un éster, $C_{\text{ppm}} = 1228$ ppm, 2457 ppm, 3685 ppm) y heptano (un hidrocarburo, $C_{\text{ppm}} = 878$ ppm, 1756 ppm, 2634 ppm). Se observó que los sensores QCM- μ PECs son 1.5 y 1.7 veces más sensibles a etanol y etil acetato, respectivamente, que a heptano. También se concluyó que a mayor E_o , mayor es la respuesta y sensibilidad del sensor QCM- μ PECs hacia los tres COVs. Se calculó la sensibilidad que cada sensor QCM- μ PECs tiene por nanómetro de E_o , $F_{s,i}$, y la sensibilidad por unidad de área $S_{i,\sigma}$. Esta última se calculó con base un modelo que se desarrolló en este trabajo para determinar el área sensible efectiva máxima posible para

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. SENSORES QCM-MPECS

cada sensor asumiendo una distribución hexagonal de las μ PECs sobre los electrodos de la QCM con una separación de 2.284 nm entre ellas, distancia que está basada en el COV con la molécula de mayor longitud. Las sensibilidades por unidad de área obtenidas con 2.268×10^{-1} S/cm² para etanol, 2.528×10^{-1} S/cm² para etil acetato y 1.564×10^{-1} S/cm² para heptano. Igualmente, con ayuda de este modelo, se calculó el factor de llenado FF de cada sensor, que es el porcentaje del área sensible que el sensor QCM- μ PECs posee con respecto al área sensible máxima. Los sensores con espesores efectivos $E_o = 142$ nm y 251 nm tuvieron factores de llenado FF superiores al 100 %: 119.6 % y 212.3 %, respectivamente. Se concluyó que no se formaron monocapas de μ PECs sobre los sensores, sino bicapas o multicapas y la caracterización mediante AFM de los sustratos de plata con las μ PECs lo confirman.

Finalmente, las respuestas y sensibilidades de los QCM- μ PECs se compararon con las respuestas y sensibilidades de tres sensores QCM con una película delgada de EC (QCM-PEC) cuyos espesores efectivos eran $E_o = 127$ nm, 171 nm y 294 nm y se observó que los QCM- μ PECs son un 39.5 %, 3.05 % y 1.25 % más sensibles a etanol, etil acetato y heptano respectivamente que los sensores QCM-PEC. Debido a que el incremento en la sensibilidad hacia etil acetato y heptano es pequeño, se concluye que emplear μ PECs en lugar de una película delgada de EC para la construcción de sensores QCM, tiene como consecuencia sensores QCM con mayor selectividad hacia etanol. Esto se debe a que las μ PECs tienen en su exterior únicamente grupos -OH, que son polares y el etanol es altamente polar, por lo que son más afines a éste. Pero por otro lado, la sensibilidad S y la sensibilidad por unidad de área $S_{i,\sigma}$ es mayor en el caso del etil acetato y esto se debe a que los parámetros de solubilidad ∂ de la EC y el etil acetato son muy cercanos entre sí, lo cual no sucede con el etanol y el heptano, provocando que haya mayor interacción entre el etil acetato y la EC.

Apéndice A

Artefactos en la Microscopía de Fuerza Atómica

Todas las mediciones y técnicas de medición y caracterización son propensas a los artefactos. En las imágenes de AFM, estos artefactos fáciles y difíciles de reconocer. Existe la posibilidad de que puedan evitarse fácilmente si quien usa el microscopio sabe qué buscar y como determinar la fuente del error en las micrografías. Son pocos los artefactos que son inevitables, pero saber de su existencia ayuda a evitar malinterpretaciones, es decir, evita tomar ciertas características en las imágenes como normales o propias de lo que se está analizando. Es por esto que es importante saber reconocer los artefactos en una micrografía [59].

A.1. Punta rota o contaminada

Es muy común que la punta del AFM se contamine y dependiendo de la muestra es la facilidad con la que la punta se va a ensuciar (**Figura A.1a y c**). En general, muestras biológicas, muestras cuyos materiales son suaves o que contienen material suelto provocan que la punta se contamine rápidamente, dando como resultado una imagen falsa. Por otro lado, no es muy común que la punta del AFM se rompa y esto ocurre cuando la punta toca la muestra. Aunque estos dos casos no sean iguales dan como resultado errores muy similares en las imágenes de AFM.

Cuando se analiza una muestra con una punta contaminada o rota se tiene como resultado una imagen con figuras inusuales debido a la convolución de la punta rota o contaminada con las características de la muestra que se analiza (**Figura A.1b y d**). Si en una imagen aparecen patrones de figuras cuya forma es igual pero varía su tamaño manteniendo las proporciones y además no corresponden a lo que se sabe sobre la muestra que se analiza, seguramente se deben a que la punta esté rota o contaminada [59].

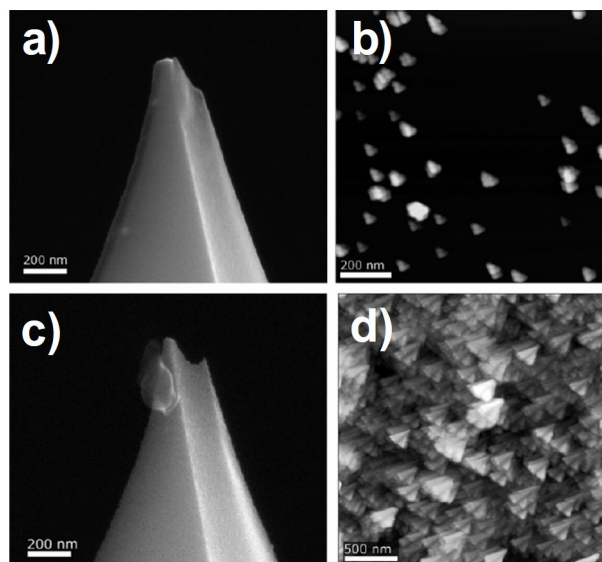


Figura A.1. a) Punta de AFM rota, b) micrografía de AFM hecha con la punta rota, c) punta de AFM contaminada, d) micrografía de AFM hecha con la punta contaminada [57].

A.1.1. Micrografías de las μ PECs con este error

En la **Figura A.2** se muestran algunos ejemplos de micrografías de las μ PECs que tuvieron este error debido a que la punta del AFM se contaminaba con las mismas μ Ps. Debido a esto la punta del AFM se cambió en varias ocasiones. Se intentó descargar tanto la punta como la película de oro en la que estaban depositadas, sin éxito. Lo mismo sucedió al depositarlas sobre la superficie de vidrio del sustrato.

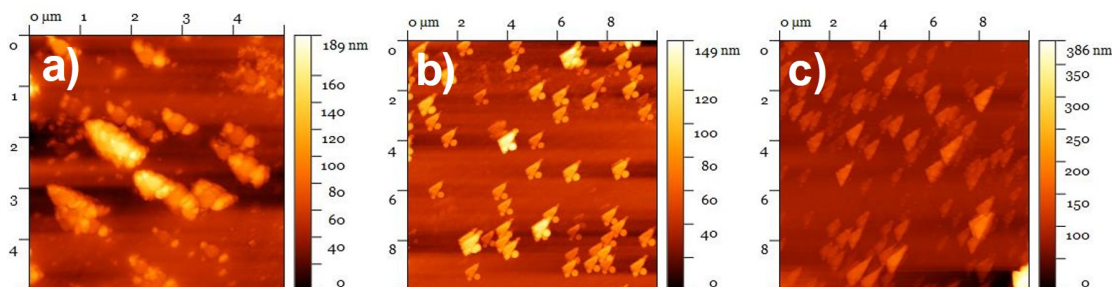


Figura A.2. a) Micrografía de $5 \times 5 \mu\text{m}$ de las μ PECs liofilizadas M1L, b) Micrografía de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de las μ PECs diluidas M11D, c) micrografía de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de las μ PECs diluidas M8D.

A.2. Puntas múltiples

Otro ejemplo de una punta dañada o contaminada es la creación de dos o puntas múltiples (**figura A.3b**). Si la punta se rompe de tal manera que forma varios picos al final o que esta se encuentre contaminada provocando el mismo efecto, puede que tanto la punta real como las puntas creadas analicen la muestra provocando que en las imágenes aparezcan copias múltiples de las diferentes partes de la muestra que se analiza (**figura A.2a y c**). No es posible determinar cual de las copias es la que fue analizada por el microscopio. Para arreglar este problema, siempre y cuando la punta

APÉNDICE A. ARTEFACTOS EN LA MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

A.2. PUNTAS MÚLTIPLES

no se encuentre dañada, existen diversos métodos para limpiar la punta pero resulta más sencillo simplemente cambiar la punta [57].

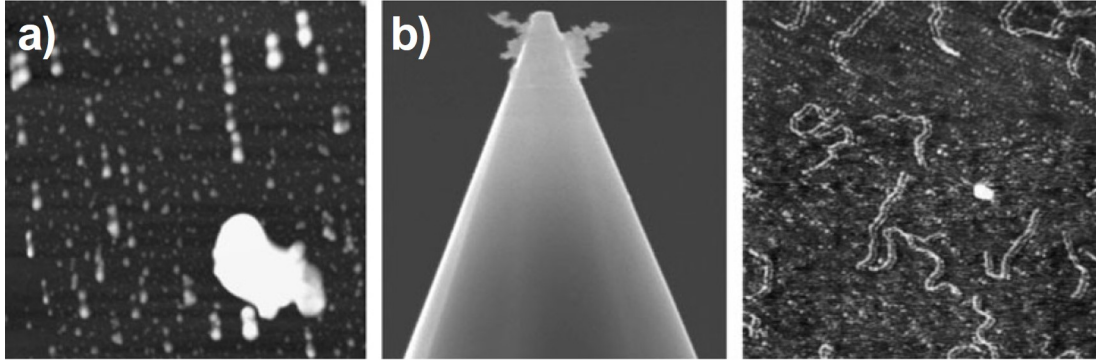


Figura A.3. a) Micrografía de vesículas hecha con una punta contaminada, b) imagen de una punta que está contaminada que produjo micrografías de *punta doble*. c) Moléculas de ADN analizadas con una punta doble, cada una de estas tiene a su lado a su *gemelo* [57].

A.2.1. Micrografías de las μ PECs con este error

En la **Figura A.4** se muestran algunos ejemplos de micrografías de las μ PECs que tuvieron este error debido a que la punta del AFM se contaminaba con las mismas μ Ps.

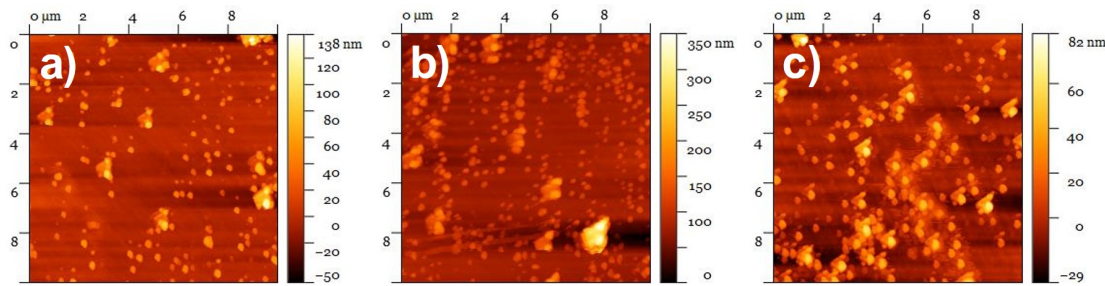


Figura A.4. a) Micrografía de $5 \times 5 \mu\text{m}$ de las μ PECs diluidas M1L, b) micrografía de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de las μ PECs diluidas M10D, c) micrografía de $10 \times 10 \mu\text{m}$ de las μ PECs diluidas M8D.

Fue debido a estos dos errores que no se pudo concluir con la caracterización de las μ PECs mediante AFM. Esta técnica de caracterización no es ideal para este tipo de μ PECs porque poseen una gran electrostática.

Apéndice B

Micrografías de las μ PECs

A continuación, se muestran el resto de las micrografías de las μ PECs hechas con el microscopio de fuerza atómica *Park XE7* de la marca *Park Systems*. Se puede observar que en las micrografías de las μ PECs M1 no diluidas (**Figuras B.1a, b y c**), M4 liofilizadas (**Figuras B.3a, b y c**), M5 liofilizadas (**Figuras B.4d y e**), M6 liofilizadas (**Figuras B.5g, h y i**) y M12 liofilizadas (**Figuras B.9a y b**) estas se encuentran muy aglomeradas, dificultando su caracterización. Esta es una de las razones por las cuáles se decidió diluirlas 10 veces. Las micrografías de las μ PECs M7 liofilizadas (**Figuras B.6a, b y c**) muestran muy pocas μ PECs, ya que estas se unieron formando microfibras. Esto pudiera deberse a que no fueron resuspendidas correctamente, es decir, hizo falta más tiempo de agitación.

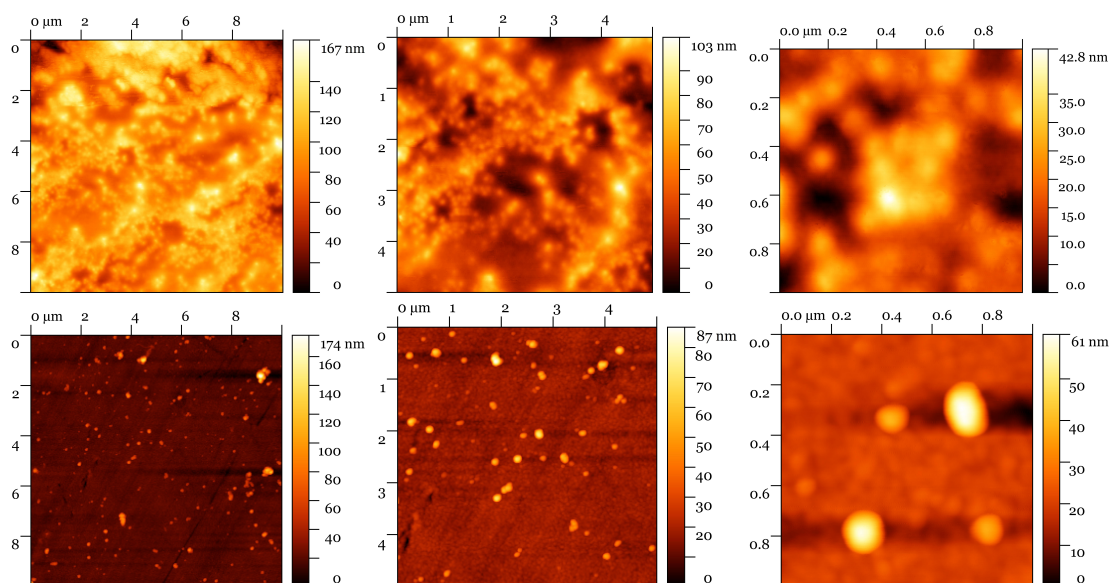


Figura B.1. Micrografías de las μ PECs M1. ND: **a)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, **b)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, **c)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. D: **d)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, **e)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, **f)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

APÉNDICE B. MICROGRAFÍAS DE LAS MPECS

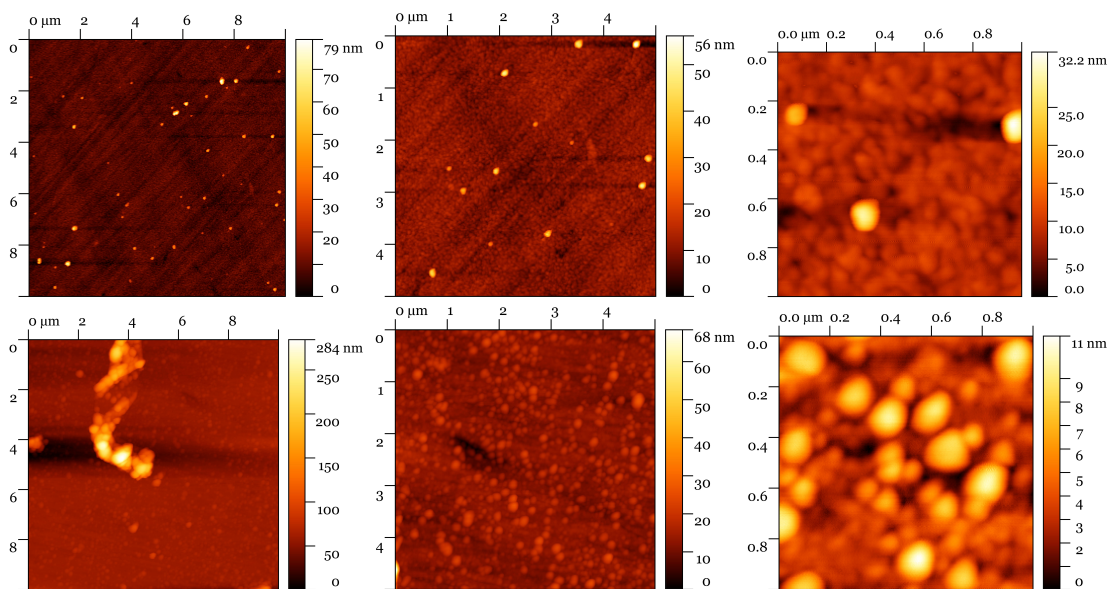


Figura B.2. Micrografías de las μ PECs M2. D: **a)** $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, **b)** $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, **c)** $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. DV: **d)** $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, **e)** $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, **f)** $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

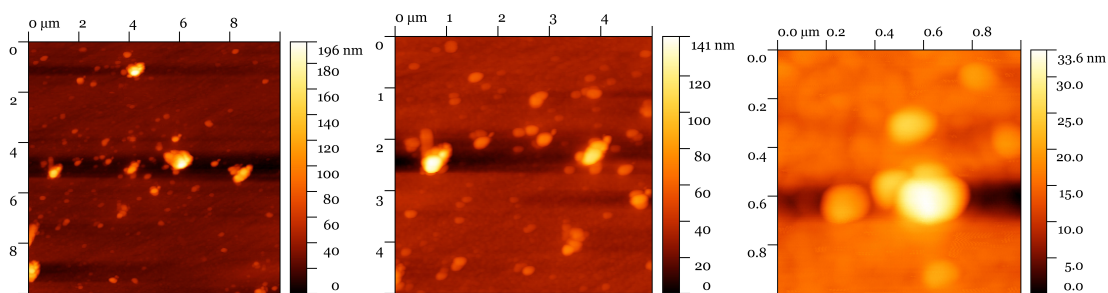


Figura B.3. Micrografías de las μ PECs M4. L: **a)** $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, **b)** $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, **c)** $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

APÉNDICE B. MICROGRAFÍAS DE LAS MPECs

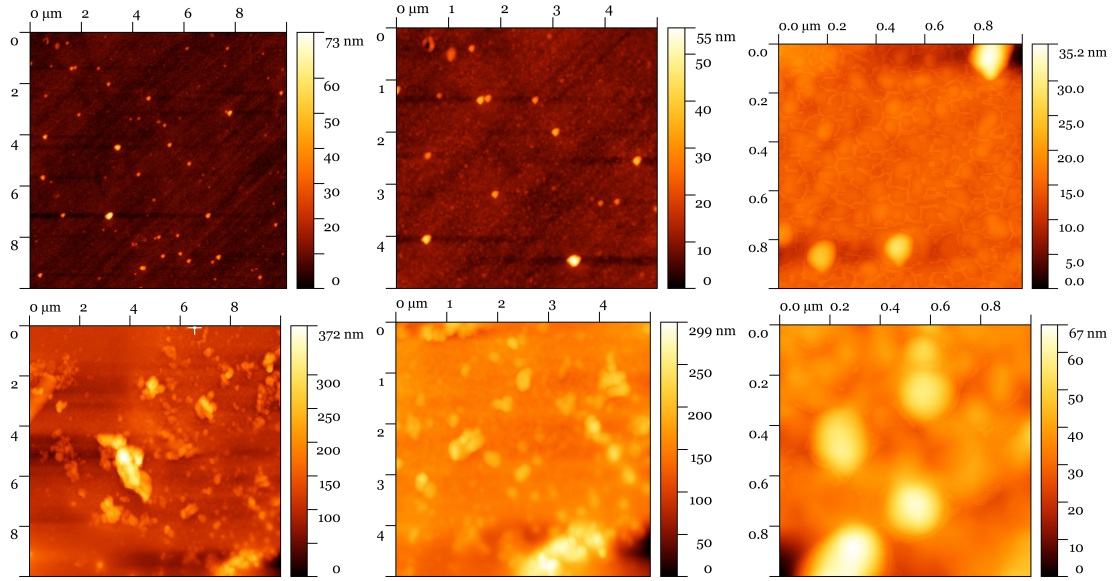


Figura B.4. Micrografías de las pPECs M5. D: **a)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, **b)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, **c)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. L: **d)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, **e)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, **f)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

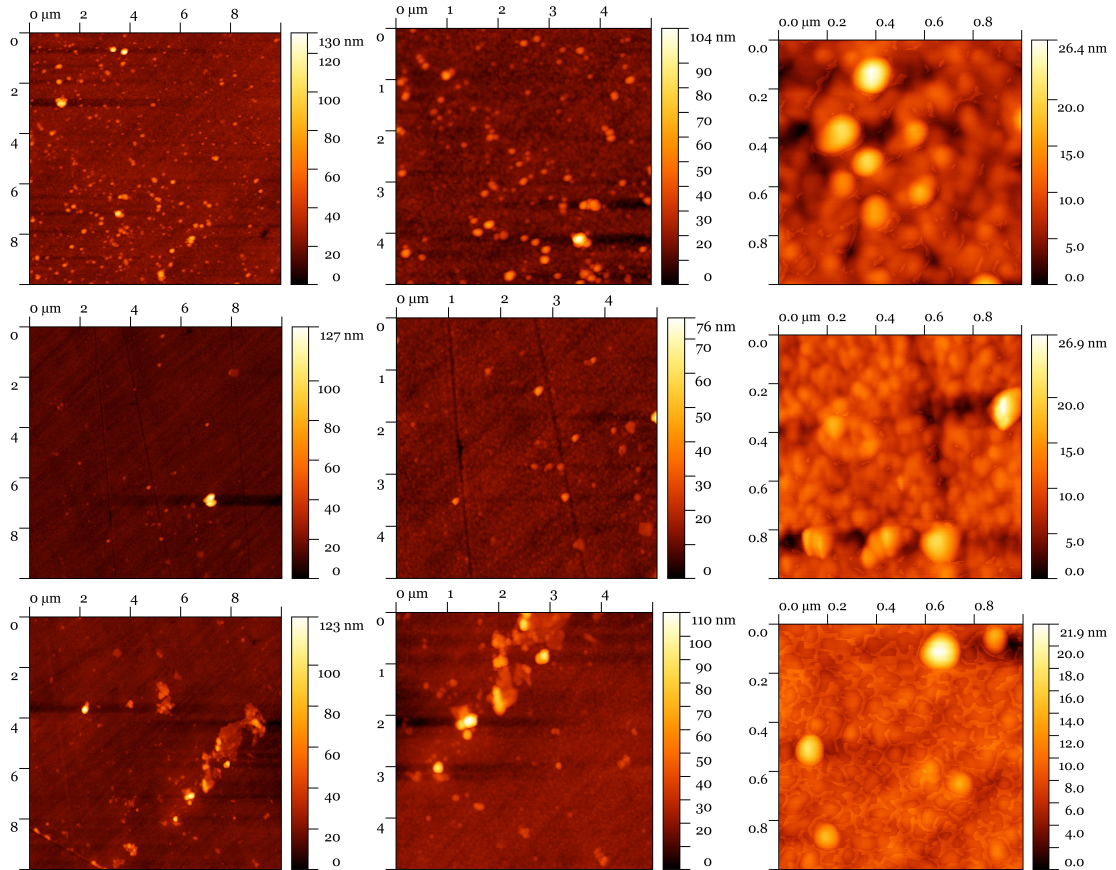


Figura B.5. Micrografías de las pPECs M6. ND: **a)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, **b)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, **c)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. D: **d)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, **e)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, **f)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. L: **g)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, **h)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, **i)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

APÉNDICE B. MICROGRAFÍAS DE LAS MPECS

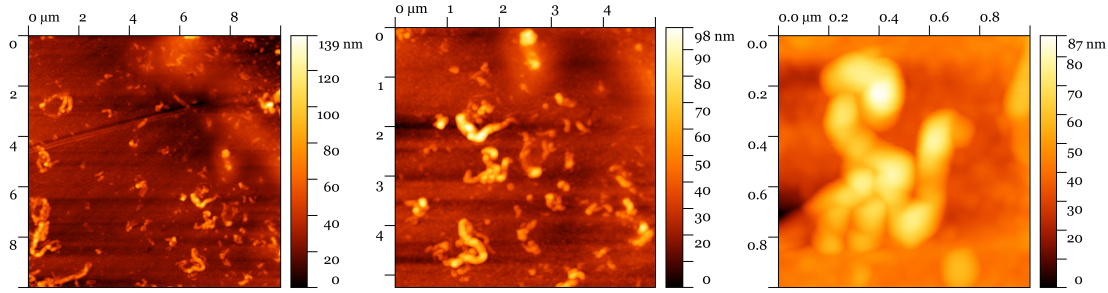


Figura B.6. Micrografías de las μ PECs M7. L: **a)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, **b)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, **c)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

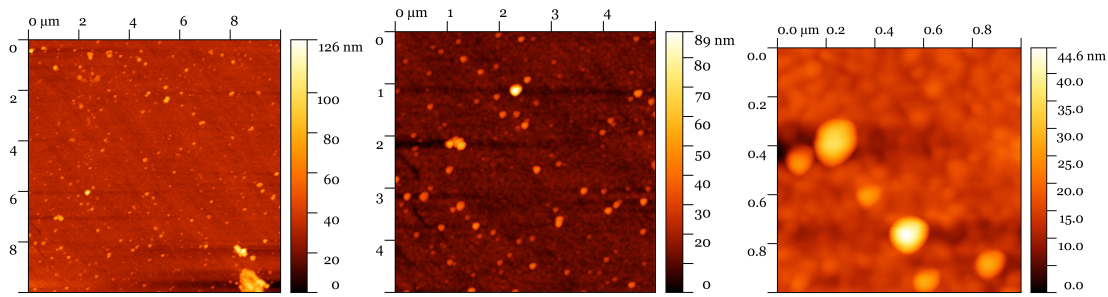


Figura B.7. Micrografías de las μ PECs M8. L: **a)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, **b)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, **c)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

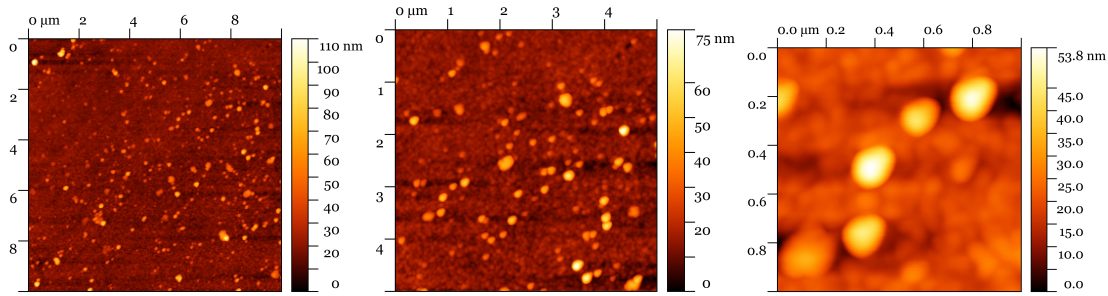


Figura B.8. Micrografías de las μ PECs M11. L: **a)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, **b)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, **c)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

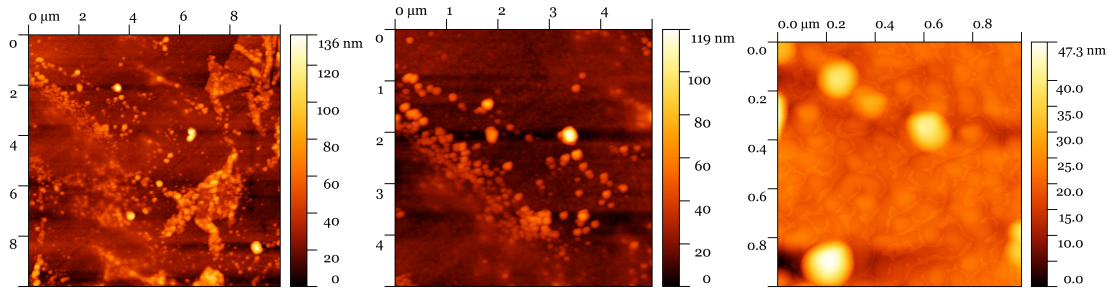


Figura B.9. Micrografías de las μ PECs M12. ND: **a)** $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, **b)** $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, **c)** $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

Apéndice C

Barridos de frecuencia de los sensores QCM- μ PECs

A continuación, se muestran las curvas del voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencia que se hicieron al resto de los sensores QCM- μ PECs para determinar sus frecuencias de resonancia exactas f_o y sus factores de calidad Q .

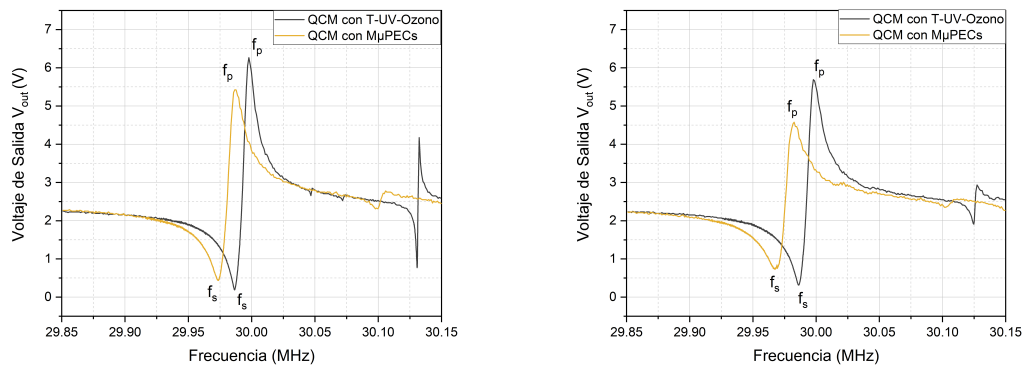


Figura C.1. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_02 y QCM_03.

APÉNDICE C. BARRIDOS DE FRECUENCIA DE LOS SENSORES QCM–MPECS

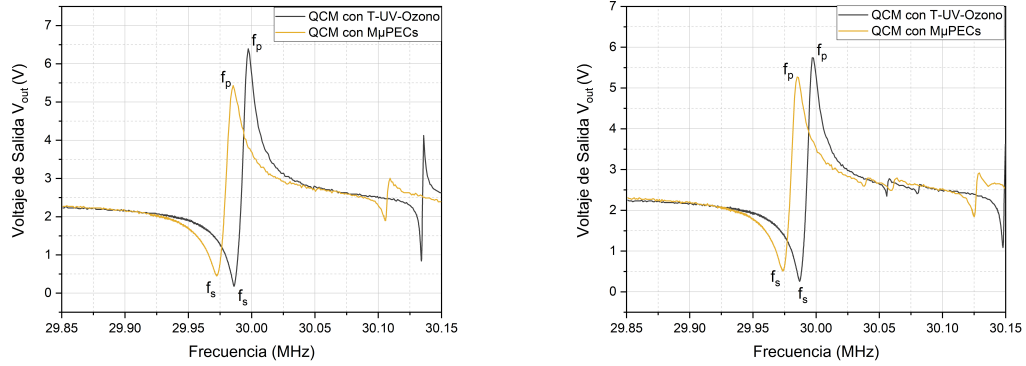


Figura C.2. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_04 y QCM_05.

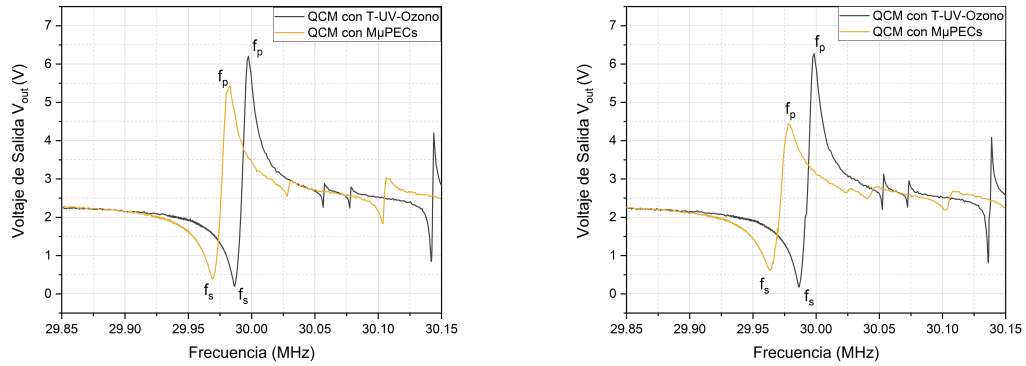


Figura C.3. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_06 y QCM_07.

APÉNDICE C. BARRIDOS DE FRECUENCIA DE LOS SENSORES QCM–MPECS

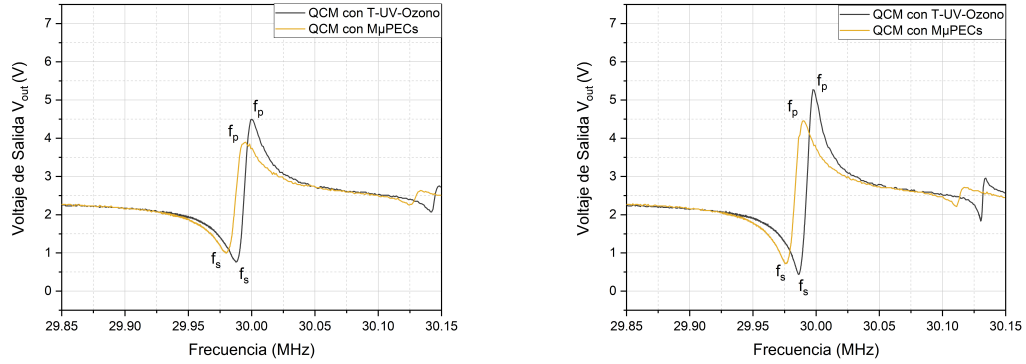


Figura C.4. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_08 y QCM_10.

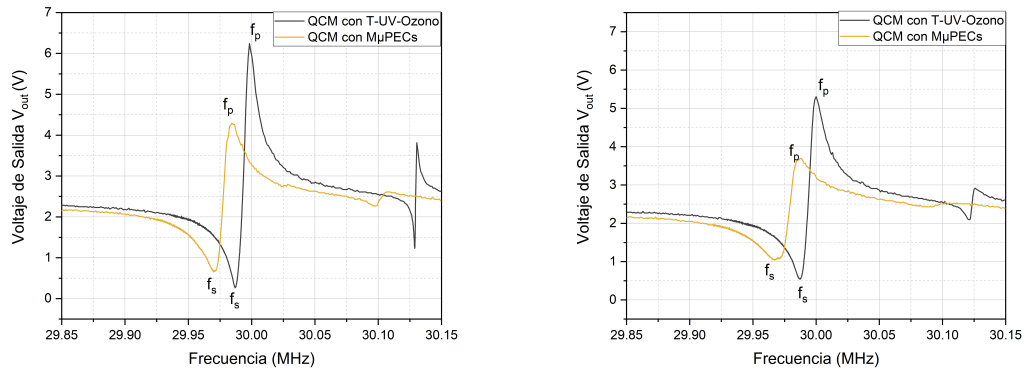


Figura C.5. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_11 y QCM_13.

APÉNDICE C. BARRIDOS DE FRECUENCIA DE LOS SENSORES QCM–MPECS

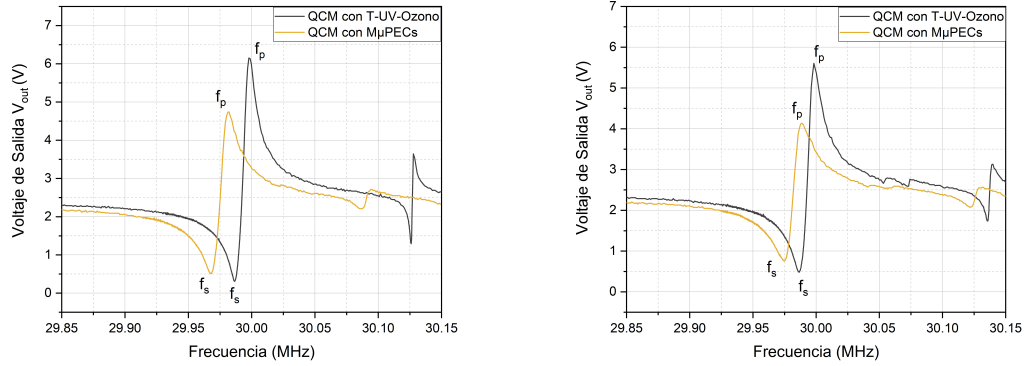


Figura C.6. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_15 y QCM_17.

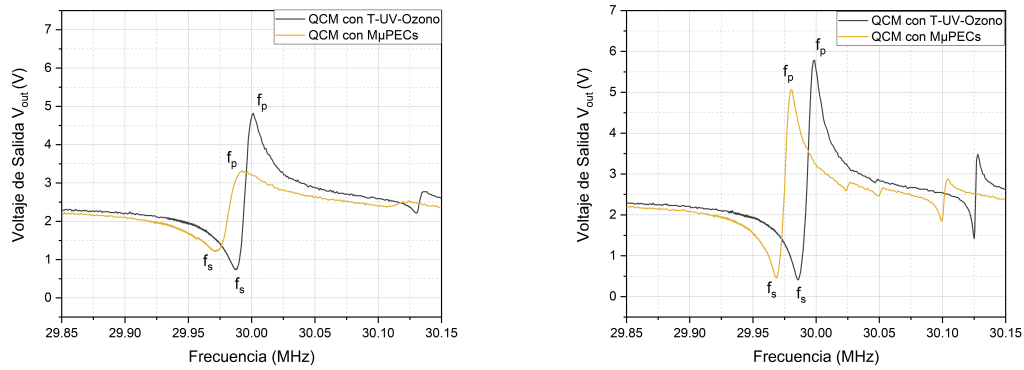


Figura C.7. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_18 y QCM_19.

APÉNDICE C. BARRIDOS DE FRECUENCIA DE LOS SENSORES QCM–MPECS

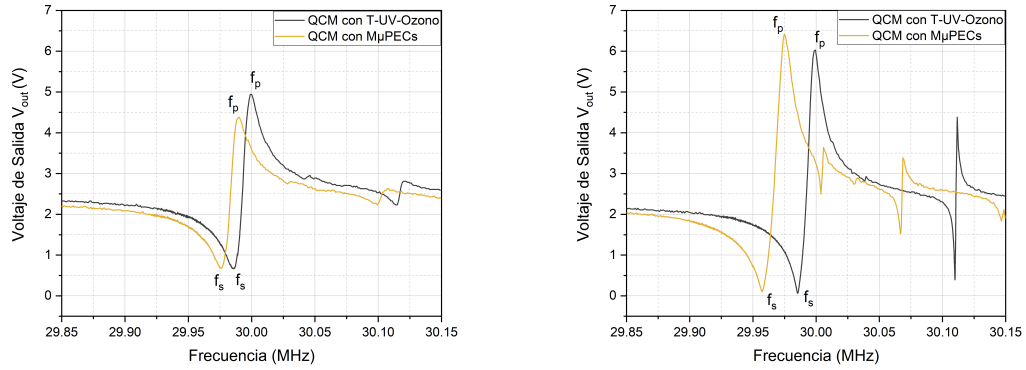


Figura C.8. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_20 y QCM_32.

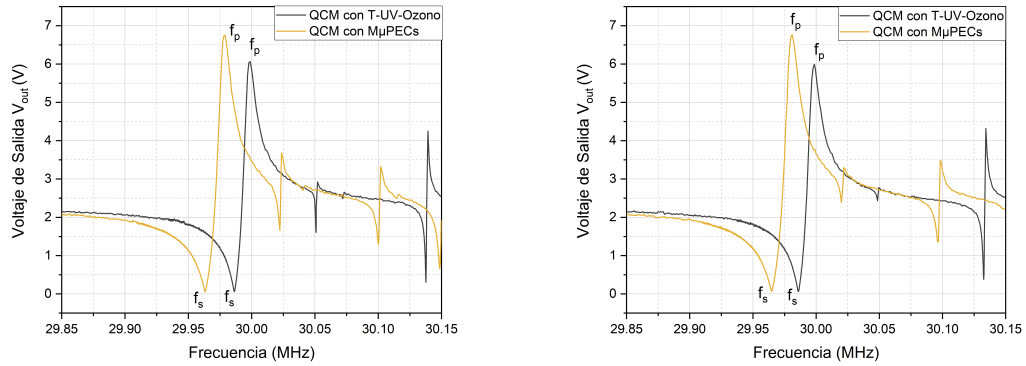


Figura C.9. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_34 y QCM_35.

APÉNDICE C. BARRIDOS DE FRECUENCIA DE LOS SENSORES QCM–MPECS

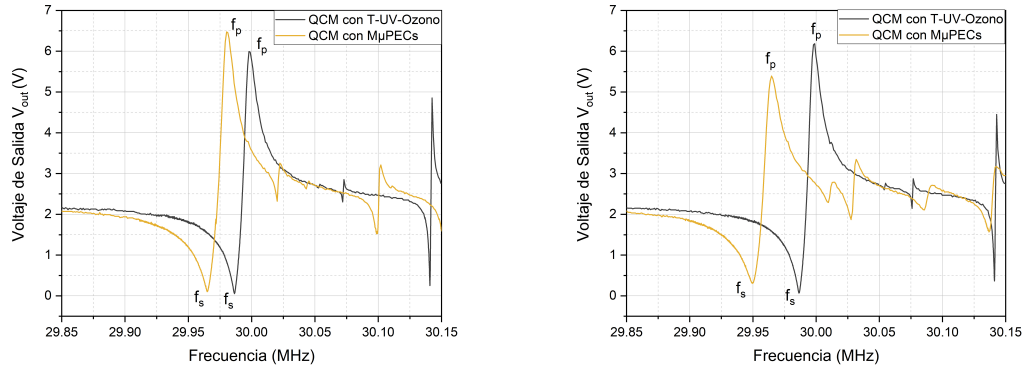


Figura C.10. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_36 y QCM_38.

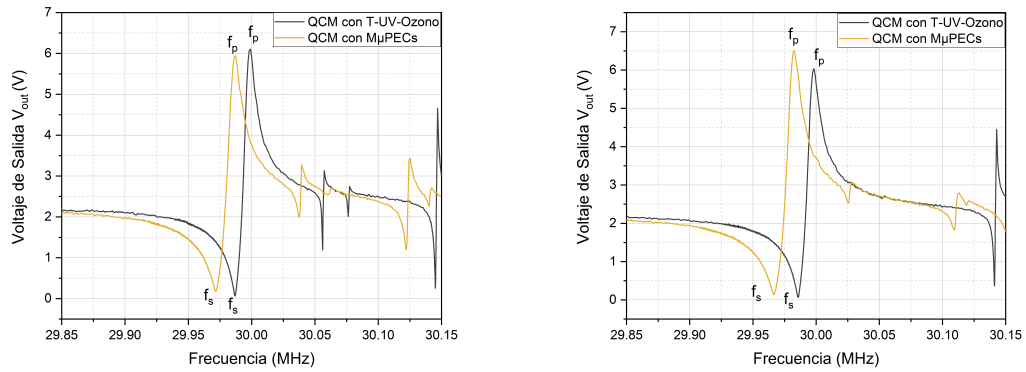


Figura C.11. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_39 y QCM_40.

APÉNDICE C. BARRIDOS DE FRECUENCIA DE LOS SENSORES QCM–MPECS

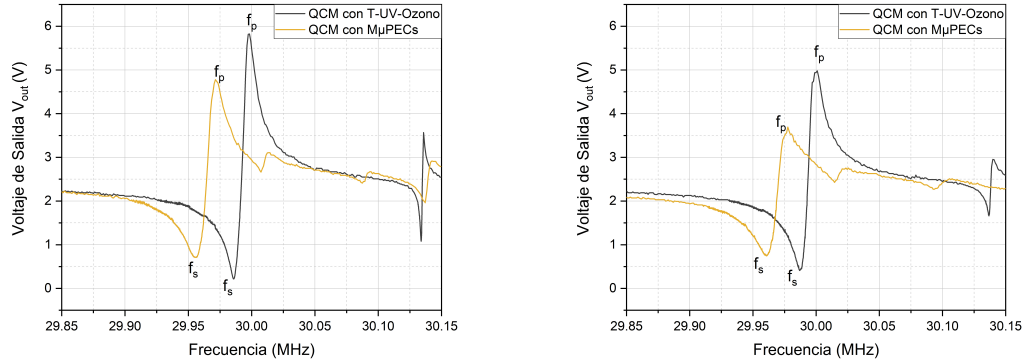


Figura C.12. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_42 y QCM_43.

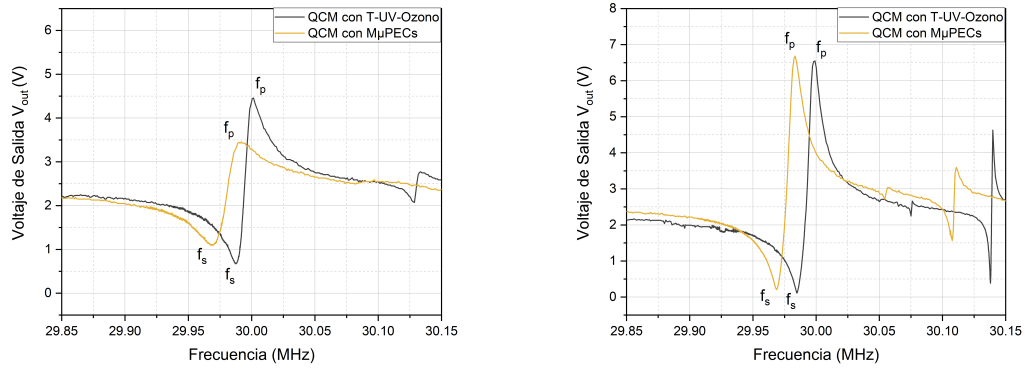


Figura C.13. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_44 y QCM_45.

APÉNDICE C. BARRIDOS DE FRECUENCIA DE LOS SENSORES QCM–MPECS

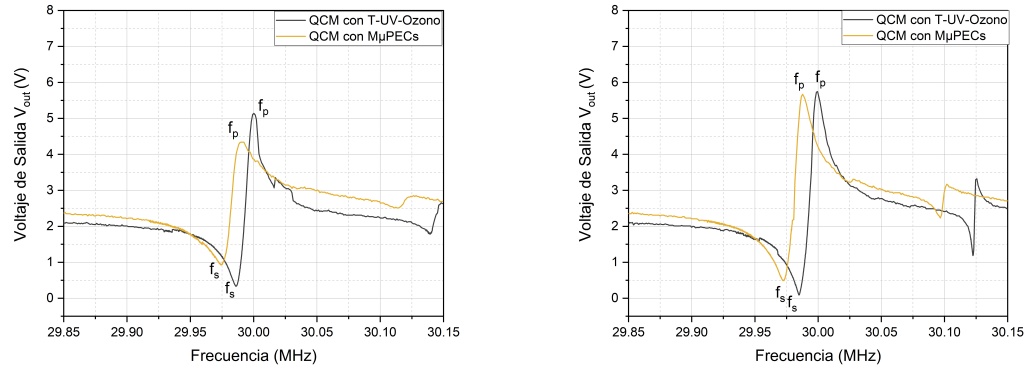


Figura C.14. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_46 y QCM_47.

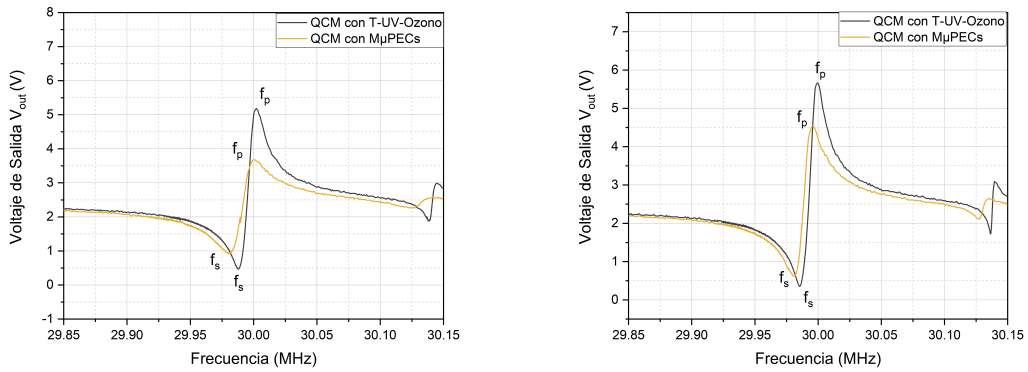


Figura C.15. Curvas de voltaje de salida V_{out} de los barridos de frecuencias de los sensores QCM_48 y QCM_49.

Apéndice D

Modelo para el llenado de la superficie del electrodo

En este modelo se asumirá que las μ PECs son semiesferas de un radio $r_s = 100$ nm y que se encuentran distribuidas sobre los electrodos de la QCM con la cara plana hacia abajo, por lo que esta no será considerada como área sensible (**Figura D.1a**). También se considerará un empaquetamiento hexagonal para las μ PECs con una separación de 2.284 nm, puesto que debe haber espacio suficiente para que las moléculas de los COVs puedan ser adsorbidas por las μ PECs. El COV que tiene la molécula de mayor longitud es el Ht, con una cadena de 7 átomos de carbono. La distancia que hay entre dos núcleos de carbono enlazados covalentemente es de 1.54 Å y la distancia que hay entre un núcleo de hidrógeno y un núcleo de carbono enlazados covalentemente es de 1.09 Å. En el caso de la distancia de separación entre los dos átomos de carbono, la mitad corresponde al radio covalente de un átomo de carbono, es decir, $r_c = 0.77$ Å y para el átomo de hidrógeno es $1.09 \text{ Å} - 0.77 \text{ Å}$, es decir, $r_c = 0.32$ Å. Ya que hay un total de 6 enlaces **C-C** y 2 enlaces **C-H** a lo largo de la molécula de Ht (**Figura 1.4**), entonces se podría decir que esta posee una longitud aproximada de $l_{Ht} = 6 \times (1.54 \text{ Å}) + 2 \times (1.09 \text{ Å}) = 11.42 \text{ Å} = 1.142 \text{ nm}$. En realidad, esta longitud es mayor a la longitud real de la molécula, pues como se ve en la **Figura 1.4**, los enlaces covalentes entre los átomos de carbono y los átomos de hidrógeno no siguen una línea recta, por lo tanto la longitud calculada es la que tendría la molécula si es que ésta se encuentra *extendida*. Sin embargo, se usará el doble de la longitud l_{Ht} para determinar la separación entre las μ PECs, porque, además de permitir que dos moléculas de Ht quepan bien entre dos μ PECs, permitirá que estas no se toquen y no queden justas.

Si se observa desde arriba a la distribución hexagonal de las μ PECs, estas parecen círculos, por lo que el problema se puede ver como contar la cantidad máxima de círculos con radio $r_s' = 101.142$ nm que caben en un círculo de radio $r_e = 0.15$ cm, que es el electrodo de la QCM (**Figura D.1b**). Está demostrado que el empaquetamiento hexagonal es la forma más densa de empaquetar círculos dentro de cualquier superficie, aunque esta no resulte ser la más óptima para llenar otras superficies. Pero, en este caso, resulta ser la forma más óptima de llenar al electrodo con las semiesferas.

APÉNDICE D. MODELO PARA EL LLENADO DE LA SUPERFICIE DEL ELECTRODO

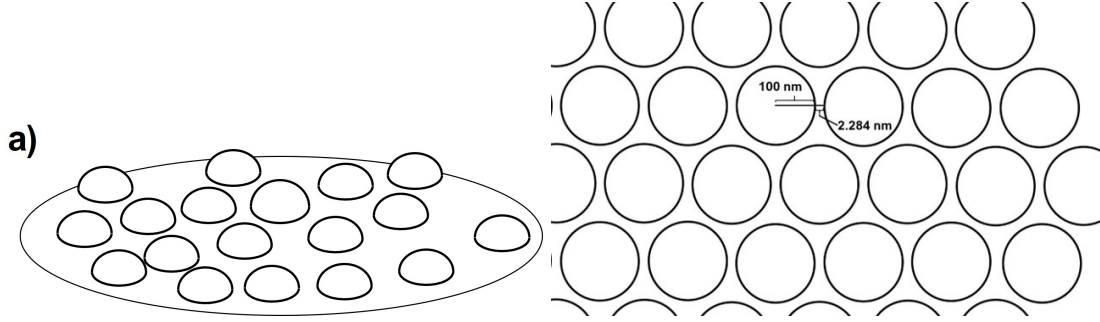


Figura D.1. Modelo de la monocapa de μ PECs: **a)** semiesferas de EC con un radio de 100 nm distribuidas sobre el electrodo del sensor QCM- μ PECs, **b)** distribución hexagonal de semiesferas sobre el electrodo.

Primero se determinó el número de círculos con radio $r_s' = 101.142$ nm que caben en el electrodo (**Figura D.4.**) y posteriormente el número obtenido N se multiplicó por el área A_{semi} de las semiesferas de radio $r_s = 100$ nm para obtener el área máxima sensible para un electrodo con una monocapa de μ PECs Λ .

En esta distribución, el primer círculo (o semiesfera) se colocó justo en el centro del electrodo. A su alrededor se pueden acomodar seis círculos y si se unen los centros de los círculos exteriores se forma un hexágono. Alrededor de esos siete círculos, se pueden acomodar 13 círculos más, formando otro hexágono. Este procedimiento se repite hasta llegar al borde del electrodo, formando un hexágono grande hecho de círculos de 100 nm de radio. Si se observa con detenimiento, se forman seis filas radiales principales que inician en los seis círculos colocados alrededor del círculo central (**Figura D.2**). Sin contar al círculo central, estas filas radiales tienen una longitud de 7414 círculos. Este número se calculó dividiendo a 0.15 cm entre 202.142 nm, dando como resultado ~ 7415.32 . Pero solo se considerarán círculos enteros, por lo que el número acertado es 7415. Pero, la cantidad de círculos que hay en estas filas se empezará a contar después del círculo central, restando medio círculo al número original, por lo que el número final de círculos en cada fila es de 7414.

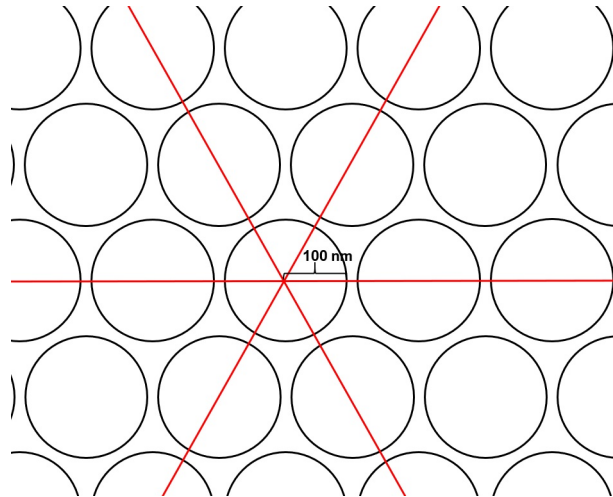


Figura D.2. Las seis filas radiales de círculos principales están indicadas con las líneas rojas.

También, estas filas radiales forman seis triángulos entre ellas cuyas bases son de 7412 círculos. Mediante la siguiente fórmula,

APÉNDICE D. MODELO PARA EL LLENADO DE LA SUPERFICIE DEL ELECTRODO

$$\sum_{i=1}^n i = \frac{n(n+1)}{2} \quad (\text{D.1})$$

es posible contar la cantidad de círculos que hay en cada triángulo. Sumando los círculos que hay en cada una de las filas radiales y los que hay en cada triángulo entre las filas, se obtiene un total de 164,924,431 círculos. Pero, entre cada uno de los lados del hexágono grande y el borde del electrodo es posible empacotar más círculos de la misma manera (**Figura D.3a**).

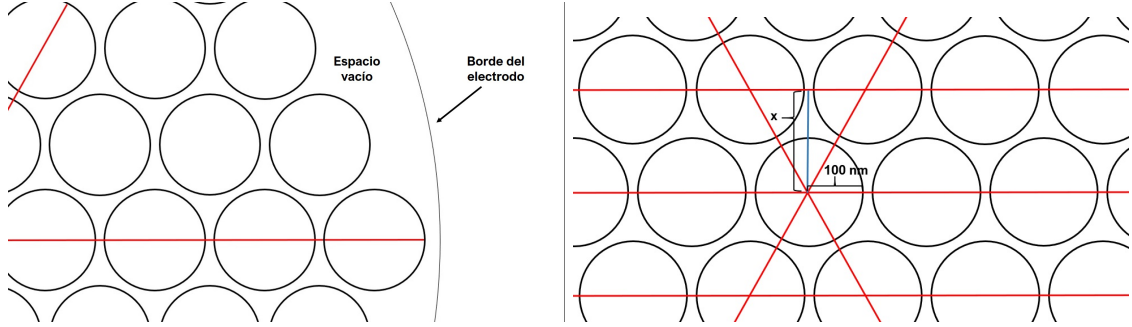


Figura D.3. a) Espacio sin llenar en los bordes del electrodo, b) la distancia x está marcada con una línea azul, que es la separación que hay entre los centros de cada círculo de las filas horizontales.

Es posible dividir a los triángulos formados por las líneas radiales en filas horizontales (**Figura D.3b**). Con la distancia x que hay entre las líneas formadas por los centros de los círculos, es posible calcular la cantidad de filas horizontales que hay desde el centro del electrodo hasta el borde del mismo. El valor de x se calculó con base al triángulo formado por las líneas amarillas y la línea roja. Este es un triángulo equilátero por lo que con un poco de álgebra es sencillo calcular el valor x . Usando el valor de x y siguiendo un método similar para el cálculo de la cantidad de círculos en las filas radiales se obtuvo que es posible formar 8561 filas horizontales de círculos desde el centro del electrodo hasta el borde. Las primeras 7414 no se toman en cuenta ya que se encuentran dentro del hexágono. La cantidad de círculos en las 1147 filas restantes depende de la distancia que haya al borde del electrodo. Esto se puede apreciar en la **Figura D.3a**.

Contar los círculos a partir de la última fila horizontal es más sencillo. Para simplificar más aún el cálculo, se contó el número de círculos a partir del centro hacia un extremo, pues conforme se avanza a uno de los extremos de la fila horizontal, la *altura* del electrodo disminuye y se llegará al punto en el que ya no será posible acomodar más círculos completos. Entonces, cuando se acomoda un círculo en la fila horizontal y la diferencia de distancia entre el borde del electrodo y el centro del círculo es menor a 100.142 nm, este se descarta y se pasa a la siguiente fila. El número contado de círculos se multiplica por dos, para contar los círculos en toda la fila horizontal y luego por seis, pues hay un total de seis filas con esta cantidad de círculos en todo el electrodo, debido al hexágono.

Finalmente, la cantidad de círculos de 100 nm de radio separados por una distancia de 2.284 nm que se pueden empaquetar de manera hexagonal dentro del electrodo de la QCM con radio de 0.15 cm es de $N = 199, 404, 415$. Al multiplicar por el área sensible de cada semiesfera A_{semi} da como resultado el área sensible máxima por electrodo Λ :

$$A_{s,M\mu PECs} = N \times A_{semi} = (199, 404, 415) \times (6.283 \times 10^{-10} \text{ cm}^2) = 1.253 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \quad (\text{D.2})$$

Bibliografía

- [1] HUANG X., JAIN P. K., EL-SAYED I. H. y EL-SAYED M. A. (2008). Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles, *Lasers in Medical Science*, 23(1), 217–228. DOI: 10.1007/s10103-007-0470-x
- [2] DE MELLO DONEGÁ C., (2014). The Nanoscience Paradigm: Size Matters!. En C. DE MELLO DONEGÁ (ed.) *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience* (pp. 1 – 5). Berlin-Heidelberg, Alemania: Springer. DOI: 10.1007/978-3-662-44823-6.
- [3] RODUNER, E., (2006). Size matters: why nanomaterials are different, *Chemical Society Reviews*, 35(1), 583–592. DOI: 10.1039/b502142c.
- [4] NIAZI, J. H. y BOCK GU, M. (2009). Toxicity of Metallic Nanoparticles in Microorganisms-a Review. En Y.J. KIM, U. PLATT, M. BOCK GU y H. IWAHASHI (eds.) *Atmospheric and Biological Environmental Monitoring* (pp. 193–206). Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/978-1-4020-9674-7.
- [5] KARMAKAR A., ZHANG Q., ZHANG Y., (2014). Neurotoxicity of nanoscale materials, *Journal of Food and Drug Analysis*, 22(1), 147–160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.01.012>.
- [6] BENNET D. y KIM S. (2014). Polymer Nanoparticles for Smart Drug Delivery. En A. Demir Sezer (eds.) *Application of Nanotechnology in Drug Delivery* (pp. 257–310). IntechOpen,. DOI: 10.5772/57028.
- [7] PAN-IN P., BANLUNARA W., CHAICHANAWOMGSAROJ N. y WANICHWECHARUNGRUANG S., (2014), Ethyl cellulose nanoparticles: Clarithromycin encapsulation and eradication of *H. pylori*, *Carbohydrate Polymers*, 109(1), 22–27. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.025>.
- [8] KOSHETS I. A., KAZANTSEVA Z. I. y SHIRSHOV YU.M., (2003), Polymer films as sensitive coatings for quartz crystal microbalance sensors array, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, 6(4), 505–507. DOI: 10.15407/spqeo6.04.505.
- [9] YOON J. Y., (2016). Piezoelectric Sensors. En J. Y. YOON (ed.) *Introduction to Biosensors* (pp. 195–212). Suiza: Springer. DOI: 10.1007/978-3-319-27413-3_11.
- [10] PATEL H. K., (2014). Toward Sensor to Reproduce Human Sense. En H. K. PATEL (ed.) *The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology* (pp. 115–142). New Delhi, India: Springer. DOI: 10.1007/978-81-322-1548-6_5.
- [11] COMPAGNONE D., FUSELLA G. C., DEL CARLO M., PITTIA P., MARTINELLI E., TORTORA L., PAOLESSE R. y 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: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.10.096>.

- [12] HUSSAIN M., KOTOVA K. y LIEBERZEIT P. A., (2016), Molecularly Imprinted Polymer Nanoparticles for Formaldehyde Sensing with QCM, *Sensors*, 16(7), 1011–1018. DOI: 10.3390/s16071011.
- [13] 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: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.082>.
- [14] HASS M. y KORNTNER R., (2007). Vorwort der österreichischen NANO Initiative. En A. GRUNWALD y T. FLEISCHER (eds.) *Nano: Chancen und Risiken aktueller Technologien* (pp. XI–XII). Viena, Austria: Springer. DOI: <https://www.proxydgb.buap.mx:2168/10.1007/978-3-211-49303-8>.
- [15] GOOCH, J.W. (2011) Nano-. En GOOCH, J.W. (ed.) *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Nueva York, Estados Unidos de América: Springer. DOI: <https://www.proxydgb.buap.mx:2168/10.1007/978-1-4419-6247-8>.
- [16] HORNYAK, G. L., MOORE, J. J., TIBBALS, H. F. y DUTTA, J., (2009). Chapter 1: Introduction. En HORNYAK, G. L., MOORE, J. J., TIBBALS, H. F. y DUTTA, J. (eds.) *Fundamentals of Nanotechnology* (pp. XI–XII). Boca Raton, Estados Unidos de América CRC Press.
- [17] FEYNMAN, R. P. (1961). There's plenty of room at the bottom. En H. D. GILBERT (ed.), *Miniaturization*. Nueva York, Estados Unidos de América: Reinhold.
- [18] LINDSAY, S. M. (2010). What is nanoscience?. En S. M. LINDSAY (ed.), *Introduction to Nanoscience*. (pp. 1–15) Nueva York, Estados Unidos de América: Oxford University Press.
- [19] BURGER D., SCHOCK S., THOMPSON C. S., MONTEZANO A. C., HAKIN A. M. y TOUYZ R. M. (2013), Microparticles: biomarkers and beyond, *Clinical Science*, 124(1), 423–441. DOI: 10.1042/CS20120309.
- [20] MURTAZA G. (2012), Ethylcellulose microparticles: A Review, *Acta Poloniae Pharmaceutica—Drug Research*, 69(1), 11–22.
- [21] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PUBCHEM DATABASE. *Ethyl cellulose*, CID=24832091, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethyl-cellulose> (2008).
- [22] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/200646?lang=es®ion=MX>.
- [23] VESEY, C. F., FARRELL, T. y RAJABI-SIAHBOOMI, A. R. (2005). Evaluation of Alternative Plasticizers for Surelease, an Aqueous Ethylcellulose Dispersion for Modified Release Film-Coating, en *Controlled Release Society Annual Meeting*, New Product Development, Colorcon, West Point, PA 19486.
- [24] ABBASPOOR, S., ASHRAFI, A. y SALEHI, M., (2018). Synthesis and characterization of ethyl cellulose micro/nanocapsules using solvent evaporation method, *Colloid and Polymer Science*, 296, 1509–1514. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4371-2>.
- [25] 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.
- [26] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PUBCHEM DATABASE. *Ethanol*, CID=702, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol>.

- [27] REICHARDT, C. (2003). Appendix A.2 Purification of Organic Solvents. En REICHARDT, C. (ed.) *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* (pp. 121–138). Weinheim: Wiley–VCH Press. DOI: 10.1002/3527601791.
- [28] <https://www.thoughtco.com/ethanol-molecular-and-empirical-formula-608476>.
- [29] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PUBCHEM DATABASE. *Ethyl acetate*, CID=8857, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethyl-acetate>
- [30] <https://www.lifeder.com/acetato-de-etilo/>
- [31] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PUBCHEM DATABASE. *Heptane*, CID=8900, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Heptane>.
- [32] https://en.wikipedia.org/wiki/File:Heptane_3D_ball.png
- [33] FRADEN, J. (2010). Data Acquisition. En FRADEN, J. (ed.), *Handbook of Modern Sensors* (pp. 1–12) Nueva York, Estados Unidos de América: Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/978-1-4419-6466-3_1.
- [34] 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.
- [35] PALLÁS ARENY R., (2008). Introducción a los sistemas de medida. En PALLÁS ARENY R. (ed.) *Sensores y Acondicionadores de Señal* (pp. 1–53). Barcelona, España: Alfaomega–Marcombo.
- [36] GUTH, U., VONAU, W., OELSSNER, W. (2014). Gas Sensors. En MORETTO, L. M. y KALCHER, K. (ed.) *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.
- [37] WANG, L. (2020). Metal-organic frameworks for QCM-based gas sensors: A Review, *Sensor and Actuators A*, 307, 111984. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111984>.
- [38] JARUWONGRUNGSEE1, K., MATUROS, T., SRITONGKUM, P., WISITSORA-AT, A., SANGWORASIL, M. y TUANTRANONT, A. (2009). Analysis of Quartz Crystal Microbalance Sensor Array with Circular Flow Chamber, *International Journal of Applied Biomedical Engineering*, 2(2), 50–54.
- [39] WEGENER, J., JANSHOFF, A. y STEINEM, C., (2001). The Quartz Crystal Microbalance as a Novel Means to Study Cell–Substrate Interactions In Situ, *Cell Biochemistry and Biophysics*, 37, 121–151. DOI: <https://www.proxydgb.buap.mx:2168/10.1385/CBB:34:1:121>.
- [40] ARNAU, A. y SOARES, D. (2008). Fundamentals of Piezoelectricity. En ARNAU, A. (ed.) *Piezoelectric Transducers and Applications* (pp. 1–38). Berlín Heidelberg: Springer–Verlag. DOI: 10.1007/978-3-540-77508-9_1.
- [41] https://es.made-in-china.com/co_renlux/product_Qcm-Sensor-Crystal_henuyehgg.html
- [42] JOHANNSMANN, D. (2015). Modeling the Resonator as a Parallel Plate. En JOHANNSMANN, D. (ed.) *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research* (pp. 49–123). Suiza: Springer International Publishing. DOI: 10.1007/978-3-319-07836-6_4.
- [43] RUPITSCH, S. J. (2019). Introduction. En RUPITSCH, S. J. (ed.) *Piezoelectric Sensors and Actuators: Fundamentals and Applications* (pp. 1–38). Alemania: Springer–Verlag. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-662-57534-5_1.

- [44] ALASSI, A., BENAMMAR, M. y BRETT, D., (2017). Quartz Crystal Microbalance Electronic Interfacing Systems: A Review, *Sensors*, 17(12), 2799. DOI: <https://doi.org/10.3390/s17122799>.
- [45] LUCKLUM, R. y EICHELBAUM, F. (2007). Interface Circuits for QCM Sensors. En WOLFBEIS, O. S., STEINEM, C. y JANSHOFF, A. (ed.) *Piezoelectric Sensors* (pp. 3–47). Berlín, Alemania: Springer–Verlag. DOI: 10.1007/5346_023.
- [46] SONGJERM, S. y LEELARASMEE, E. (2014). A Prototype System to Find the Series Resonant Frequency of a Quartz Crystal using Impedance Measurement, *ASEAN Engineering Journal Part A*, 3(1), 6–15.
- [47] HARSÁNYI, G. (2014). Polymer films in sensor applications: a review of present uses and future possibilities, *Sensor Review*, 2000(2), 98–105. DOI: <https://doi.org/10.1108/02602280010319169>.
- [48] ADHIKARI, B. y MAJUMDAR, S. (2004). Polymers in sensor applications, *Progress in Polymer Science*, 29(7), 699–766. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002>.
- [49] RODRÍGUEZ TORRES, M., (2017). *Análisis de los efectos de la temperatura y humedad en sensores de gas a base de resonadores de cuarzo*. Facultad de Ciencias Físico–Matemáticas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Puebla, México.
- [50] ROCKLEIN, M. N. y GEORGE, S. M. (2003). Temperature-Induced Apparent Mass Changes Observed during Quartz Crystal Microbalance Measurements of Atomic Layer Deposition, *Analytical Chemistry*, 75, 4975–4982. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac030141u>.
- [51] BRIGGS, L. J. (1904). On the Absorption of Water Vapor and of Certain Salts in Aqueous Solution by Quartz, *The Journal of Physical Chemistry*, 9(8), 617–640. DOI:10.1021/j150071a001.
- [52] MUMYAKMAZ, B., ÖZMEN, A., EBEOGLU, M. A., TAŞALTIN, C., y GÜROL, İ, (2010). A study on the development of a compensation method for humidity effect in QCM sensor, en *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(1), 277–282 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.019>.
- [53] EATON, P. y WEST, P. (2010). Introduction. En EATON, P. y WEST, P. (eds.) *Atomic Force Microscopy* (pp. 1–8). Nueva York: Oxford University Press.
- [54] BRAGA, P. C. y 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 + Business. DOI: 10.1385/1592596479.
- [55] BRAGA, P. C. y RICCI, D. (2004). Imaging Methods in Atomic Force Microscopy. En BRAGA, P. C. y RICCI, D. (eds.) *Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications* (pp. 13–24). Nueva York: Springer Science + Business. DOI: 10.1385/1592596479.
- [56] ŠVORČÍK, V., KVÍTEK, O., LYUTAKOV, O., SIEGEL, J. y KOLSKÁ, Z., (2011). Annealing of sputtered gold nano-structures, en *Applied Physics A*, 102(1), 747–751 DOI: 10.1007/s00339-010-5977-5.
- [57] BARTON, A. F. M. (1991). Thermodynamics. En BARTON, A. F. M. (ed.) *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters* (pp. 23–48). Boca Raton, Florida: CRC Press.
- [58] PANAYIOTOU, C. (2007). Statistical Thermodynamic Calculations of the Hydrogen Bonding, Dipolar, and Dispersion Solubility Parameters. En HANSEN, C. M. (ed.) *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook* (pp. 45–73). Boca Raton, Florida: CRC Press.

- [59] EATON, P. y WEST, P. (2010). AFM image artefacts. En EATON, P. y WEST, P. (eds.) *Atomic Force Microscopy* (pp. 121–138). Nueva York: Oxford University Press.