

Review: Piezoelectric sensors applications in the detection of Contaminants in food

Cristina De Sousa^a, Lisbeth Manganiello^{*,b}

^a*Departamento de Química Tecnológica, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela*

^b*Centro de Investigaciones Químicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela*

Abstract.- This paper presents a review on piezoelectric sensors, specifically quartz crystal microbalances (QCM) and the application of these sensors, mainly to the food industry. In this area, the qualitative and quantitative analysis has been strengthened by the development of powerful instrumental analysis techniques; however, the cumbersome procedures, the long analysis times and the high technological costs, call attention to propose innovative strategies parallel to the existing techniques. Sensors are tools that have mechanisms for the analysis of food composition, residues of agrochemicals, toxins, the presence of pathogens, the presence of genetically modified organisms, process control and environmental contaminants, among others, in real time.

Keywords: sensors; piezoelectric; quartz crystal microbalance (QCM); food; contaminants.

Estado del Arte: Aplicaciones de los sensores piezoeléctricos en la detección de elementos contaminantes en alimentos

Resumen.- Este trabajo expone una revisión sobre los sensores piezoeléctricos, específicamente de las microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM) y la aplicación de dichos sensores, principalmente a la industria alimentaria. En esta área, el análisis cualitativo y cuantitativo ha sido fortalecido por el desarrollo de potentes técnicas instrumentales de análisis; sin embargo, motivado a lo engorroso de los procedimientos, los largos tiempos de análisis y los altos costos tecnológicos, llaman la atención para plantear estrategias innovadoras paralelas a las técnicas existentes. Los sensores son herramientas que disponen de mecanismos para el análisis de la composición de los alimentos, residuos de agroquímicos, toxinas, presencia de patógenos, presencia de organismos genéticamente modificados, control de procesos y contaminantes ambientales, entre otros, en tiempo real.

Palabras claves: sensores; piezoeléctrico; microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM); alimentos; contaminantes.

Recibido: septiembre 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

Uno de los principales objetivos de la Química Analítica Moderna es la determinación selectiva de los analitos a bajos niveles de concentración y en presencia de sustancias que producen interferencia. Los considerables avances acontecidos en la instrumentación analítica han dado lugar a una mejora en la selectividad, incluso en el análisis de trazas, debido al desarrollo de técnicas tales como: cromatografía de gases, HPLC, espectrometría de

masas, entre otras; pero son técnicas de elevado costo y en general requieren del tratamiento previo de la muestra. El desarrollo de sistemas de sensores altamente sensibles, específicos y resistentes a las condiciones donde serán empleados constituye un tópico de gran interés de investigación en las últimas dos décadas. Este interés está fundamentado por la necesidad vigente de contar con sistemas analíticos confiables de respuesta rápida para la cuantificación de determinados elementos y compuestos en diversas áreas, tales como biología, medicina, procesos industriales, contaminación ambiental, entre otros [1].

Los sensores químicos se presentan como una herramienta de alta utilidad en el diseño de sistemas de control y monitoreo, ya que

^{*}Autor para correspondencia: L. Manganiello lmanganiello@uc.edu.ve

pueden ser colocados en el sitio donde se está produciendo el evento, generando lecturas a tiempo real permitiendo de esta manera una evaluación inmediata de la problemática existente. Los sensores químicos basados en transductores piezoeléctricos, electroquímicos y ópticos, permiten interesantes arreglos analíticos para el desarrollo de soluciones efectivas en el ámbito de la ingeniería ambiental, alimenticia, farmacéutica, entre otras [2].

Los sistemas de detección piezoeléctrica fundamentan su funcionamiento en la propiedad que presentan determinados materiales de polarizarse eléctricamente cuando son deformados por la acción de una fuerza. Esta polarización genera un campo eléctrico en la superficie que puede usarse para transformar la energía mecánica en energía eléctrica. A su vez, el efecto puede revertirse, de tal forma que aplicando un campo eléctrico a un material piezoeléctrico éste se deforma [3].

Los sensores piezoeléctricos, comúnmente llamados, microbalanzas de cristal de cuarzo (QCM, por sus siglas en inglés) con electrodos de oro, son usados para el estudio de interacciones moleculares y el desarrollo de sistemas de sensores para la aplicación en diferentes áreas de investigación, tales como: alimenticia, médica, ambiental, entre otras. La operación de una QCM se basa en el efecto piezoeléctrico, en el cual un sensor de cristal de cuarzo es inducido a vibrar mecánicamente a una frecuencia de resonancia específica, a través de la aplicación de un campo eléctrico alternado a los electrodos metálicos. Una frecuencia de resonancia del cristal es proporcional a la masa dislocada en la vibración, y consecuentemente a la variación de masa en la superficie del sensor [4]. En este mismo orden de ideas, cabe señalar que los sensores químicos, basados en las microbalanzas de cristal de cuarzo, son dispositivos que transforman una información química en una señal analítica útil. Estos sensores pueden dar información de las concentraciones de las especies con las cuales están en contacto y tienen la ventaja que poseen una alta sensibilidad y bajos costos de instrumentación [5].

Relacionando lo anteriormente expuesto con el área de interés, cabe señalar, que la industria de alimentos, bebidas y afines requiere métodos

analíticos para el aseguramiento de la calidad fisicoquímica, microbiológica, bromatológica, sensorial y la estabilidad de materias primas, procesos y productos terminados. Estos métodos deben brindar datos en tiempo real, que permitan ejercer control y trazabilidad de cada uno de los procesos implicados y que garanticen seguridad e inocuidad de los productos alimenticios. Los métodos analíticos tradicionales implican determinaciones gravimétricas, volumétricas y colorimétricas con niveles de sensibilidad limitados para la determinación de trazas, y con poca especificidad. Aunque los métodos cromatográficos y espectrométricos constituyen herramientas robustas, reproducibles y con capacidad de alcanzar niveles altos niveles de detección, son costosos e implican tratamientos muy exhaustivos de la muestra. Los sensores bio-químicos, son dispositivos analíticos conformados por un elemento biológico o químico de reconocimiento asociado a un mecanismo de detección e interpretación de la señal obtenida de la interacción entre el analito y el dispositivo analítico, constituyéndose en una herramienta para inspeccionar la calidad y los procesos con un panorama prometedor con respecto a los métodos tradicionales, en cuanto a especificidad, sencillez, respuesta clara y real [6].

En este mismo orden de ideas, cabe mencionar que la detección y monitoreo de contaminantes, tales como, compuestos químicos, las toxinas y los patógenos en los alimentos son importantes para la salud humana. Los contaminantes pueden provenir de una vasta variedad de fuentes, tales como el uso inapropiado de medicamentos veterinarios y pesticidas, la formación de micotoxinas y toxinas marinas, y contaminación bacteriana. Los contaminantes, tales como patógenos, toxinas, pesticidas, y los antibióticos contribuyen a estos problemas de contaminación. La detección y el monitoreo de estas moléculas en los alimentos se puede hacer por métodos analíticos convencionales, pero requieren mucho tiempo, son costosos y requieren especialización de personas; sin embargo, los sensores son detectores baratos, rápidos y portátiles que proporcionan análisis in situ y en tiempo real y sin dificultad en la preparación de la muestra [7].

2. Antecedentes

Lamuta *et al.* [8], en su investigación expresan que hasta el 2016 ha sido diseñado un gran número de materiales inteligentes, desarrollados y aplicados a una variedad de dispositivos en las áreas de biomédica y electromecánica. Los materiales piezoeléctricos han tenido gran atención debido a su impacto tecnológico, y los más comúnmente usados son titanato zirconato de plomo, un piezoeléctrico o piezocerámico conocido como PZT, así como también, polímeros piezoeléctricos a base de poli fluoruro de vinilideno (PVDF). El efecto piezoeléctrico de PZT se debe a la deformación elástica de su estructura cristalina no centro simétrica, mientras que en los PVDF se debe a su estructura molecular y orientación. También existen los materiales piezoeléctricos naturales, los cuales son: turmalina, cuarzo, topacio, azúcar de caña y sal de Rochelle.

Lal y Tiwari [9] presentan un sensor químico con diferentes porcentajes en peso de películas poliméricas cubiertas o impregnadas con nano arcilla para modificar el cristal piezoeléctrico para la detección de productos químicos tóxicos en diferentes entornos o ambientes. Las microestructuras de la película recubierta sobre el cristal de cuarzo obtenidas por la técnica de evaporación del solvente se evaluaron utilizando Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Dichos materiales de interfaz con nano arcilla fueron estudiados para diferentes aplicaciones.

Cabe destacar, que en los últimos años, la tecnología ha avanzado mucho en el campo de la nanotecnología lo que facilita el desarrollo de varios dispositivos de detección electrónicos para el control de los gases presentes en el medio ambiente. Los sensores de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) son sensores de masa altamente precisos para la detección de analitos en fases gaseosas y líquidas, incluida la detección de sustancias químicas y biológicas como agentes de guerra. Su principio de detección es la variación de la frecuencia de un cristal circuito oscilador basado en la deposición de masa en el cristal.

Manganiello [10] desarrolló sistemas analíticos

de respuesta rápida (screening) para muestras líquidas y sólidas, basado en el uso de sensores piezoeléctricos como sistemas de detección, resaltando así la importancia de dichos sensores en las nuevas tendencias en la Química Analítica, hacia la automatización, simplificación y miniaturización, así como también su influencia en los procesos de medidas. Las aplicaciones han sido para análisis de muestras gaseosas y líquidas, tanto en sistemas manuales o discontinuos como de inyección de flujo. Describe las formas para el tratamiento automático de las muestras, con los métodos más relevantes acoplados a sistemas de flujo y para tratamiento de muestras complejas.

Escalona *et al* [2] presentan una extensa revisión de las principales investigaciones desarrolladas en el área de los sensores químicos y su aplicación en el control de gases en ambientes sensibles a la contaminación. Los gases considerados en este estudio como contaminantes de referencia son: monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃) y dióxido de azufre (SO₂), así como otros compuestos de impacto como CO₂, los compuestos orgánicos volátiles (COV), hidrocarburos (HC), óxidos de nitrógeno y de azufre en general (NO_x y SO_x). Se han desarrollado equipos de medición de contaminantes basados en diversos tipos de sensores y sistemas de monitoreo necesarios para que puedan utilizarse en el control y la evaluación de la contaminación. Entre estos equipos se encuentran los sensores químicos basados en transductores piezoeléctricos, electroquímicos y ópticos, los cuales, a diferencia de los métodos analíticos tradicionales, estos permiten medir de modo continuo y en el lugar donde se producen las emisiones atmosféricas los agentes contaminantes que se encuentran asociados a estas.

El desarrollo de los sensores piezoeléctricos presenta especial interés, por tratarse de sensores de relativa facilidad de fabricación y tamaño compacto, empleados en aplicaciones para la medición cualitativa o semi-cuantitativa de especies químicas como son los compuestos orgánicos volátiles (COV) en su mayor medida y gases de CO_x con una alta sensibilidad en la respuesta. Estos tipos de dispositivos, presentan una oportunidad

para el desarrollo de futuras investigaciones que permitan mejorar su funcionamiento en aspectos como la selectividad y la reversibilidad de su respuesta, y puede decirse que todavía hay mucho camino por recorrer, dejándose ver el desarrollo de sistemas multi-sensores, formados por arreglos que conformen narices electrónicas.

Escalona *et al* [11] proponen un prototipo para la medición de H_2S basado en sensores piezoeléctricos para la evaluación de la halitosis. El diseño y construcción de la celda donde se ubica el sensor piezoeléctrico fue planteado para el desarrollo de la investigación. El sensor piezoeléctrico es el dispositivo responsable de la medición de los niveles de H_2S . El sistema químico utilizado se basó en la reacción del H_2S en medio acuoso acidificado y en presencia de mercurio inorgánico dando lugar a un precipitado estable de HgS . Este sistema provee la selectividad del dispositivo, ya que las otras especies que pueden estar presentes permanecen en solución. Por lo tanto el sensor piezoeléctrico o microbalanza de cuarzo registra únicamente el micro-precipitado de HgS formado, el cual representa la medida indirecta del H_2S . La formación de los micro-precipitados fue verificada empleando la técnica de microscopía invertida. Para calcular la densidad de cada uno de los micro-precipitados fueron utilizadas técnicas fotométricas e integración numérica.

Babar *et al* [12] desarrollaron un sensor de microbalanza de cristal de cuarzo recubierto con poli-dimetilsiloxano (PDMS), para detectar el aroma de 3-Carene volátil en las variedades Indian Mango particularmente de Langda y Chausa. La exigente tecnología de un sensor piezoeléctrico ha generado una gran esperanza para determinar el aroma de maduración del mango (*Mangifera indica* L). 3-Carene es uno de los más importantes aromas que indican la madurez del mango, y su detección es básica para las características de aroma y sabor de la fruta, lo cual es fundamental para la aceptación del consumidor en los mercados comerciales de fruta.

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) traduce cambios en la masa sobre la superficie del cristal medibles en la frecuencia de resonancia

debido a su sensible capacidad de medición en la interface superficie-solución. El rendimiento del sensor ha sido validado empíricamente mediante su caracterización a través de la sensibilidad, selectividad, repetibilidad, reproducibilidad, periodo de reutilización, entre otros, resultando que el sensor era selectivo para 3-carene principalmente, a diferencia de otros aromas dominantes presentes en el mango. La validación del sensor propuesto con mangos reales se lleva a cabo correlacionando la desviación de frecuencia del sensor con las estimaciones de 3-carene obtenidas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GCMS).

3. Piezoelectricidad

La piezoelectricidad, es la carga eléctrica que se acumula en ciertos materiales sólidos (tales como: cristales, ciertas cerámicas y la materia biológica, como el hueso, el ADN y diversas proteínas) en respuesta a la tensión mecánica aplicada. La palabra significa electricidad resultante de la presión. Se deriva del griego piezo o piezein, lo que significa apretar o prensar [13].

Los hermanos Curie, descubrieron que al aplicar presión a un cristal de cuarzo se establecían cargas eléctricas en éste, lo cual se conoce como “efecto piezoeléctrico” [14], y es la interacción electromecánica lineal entre la mecánica y el estado eléctrico en materiales cristalinos sin simetría de inversión. Es un proceso reversible en que los materiales que exhiben el efecto piezoeléctrico directo (la generación interna de carga eléctrica resultante de una fuerza mecánica aplicada) también exhiben el efecto piezoeléctrico inverso (la generación interna de una tensión mecánica resultante de un campo eléctrico aplicado) [15].

4. Sensores

Los términos detector, transductor y sensor se utilizan con frecuencia como sinónimos, pero tienen un significado con matices diferentes. El detector, se refiere a un dispositivo mecánico, eléctrico o químico que identifica, registra o indica un cambio en algunas de las variables de su entorno.

El transductor se refiere a los dispositivos que convierten la información en dominios no eléctricos a dominios eléctricos y viceversa. Asociado a este término se encuentra la función de transferencia del transductor que se define como la relación matemática que existe entre la salida eléctrica y la entrada (señal) de la potencia radiante, temperatura, tensión o fuerza del campo magnético.

El sensor se utiliza para el tipo de dispositivos analíticos que son capaces de medir determinadas especies químicas o familias de estas de manera continua y reversible. Los sensores constan de un transductor que esta acoplado a una fase de reconocimiento que responde específicamente a una propiedad física o química concreta del analito. Los sistemas de detección son el conjunto completo de dispositivos que indican o registran cantidades físicas o químicas [10].

4.1. Sensores (Bio)–Químicos

Un sensor se puede definir como una microzona sensible donde tiene lugar la interacción química o bioquímica que está conectada o integrada con un traductor físico que puede ser óptico, electroquímico, térmico o másico. Esta permite transformar la respuesta del sistema en información analítica que se genera “in situ” y a tiempo real. La Figura 1, muestra las partes de un sensor químico y bioquímico. Estos sensores proporcionan bajos límites de detección y determinación, alta sensibilidad, precisión elevada y fiabilidad de respuesta generada. Además deben ser reversibles, es decir, que la respuesta desaparezca en ausencia de analitos. La respuesta debe obtenerse a tiempo real, lo que facilita la toma de decisiones a tiempo [10].

4.2. Sensores piezoeléctricos

Los sistemas de transducción piezoeléctricos, basan su funcionamiento en la propiedad que presentan determinados materiales de polarizarse eléctricamente cuando son deformados por la acción de una fuerza. Esta polarización genera un campo eléctrico en la superficie que puede usarse para transformar la energía mecánica en energía eléctrica. A su vez, el efecto puede revertirse, de

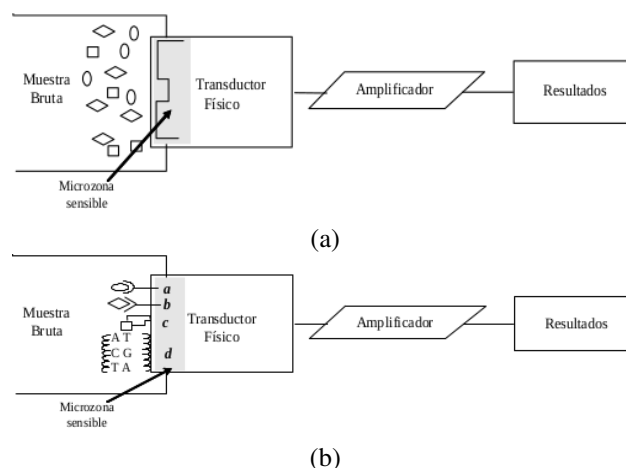


Figura 1: Representación gráfica de un sensor químico (a) y bioquímico (b). La microzona sensible es una capa química y/o bicapa que contiene las moléculas que participan en el reconocimiento de los analitos de interés. En el caso del sensor bioquímico la bicapa puede tratarse de: una enzima, un anticuerpo, célula o cadena de ADN, Fuente: [10].

tal forma que aplicando un campo eléctrico a un material piezoeléctrico este se deforma.

Este último efecto permite que estos materiales vibren por la aplicación de un campo eléctrico externo, generando ondas acústicas que se propagan e interactúan con el medio que les rodea, de tal forma que, el grado de interacción o las propiedades del medio pueden ser medidas a partir de las características del campo eléctrico del propio sensor. Estos sensores se comportan como guía de ondas acústicas y pueden responder a la variación de un amplio abanico de cantidades físicas como presión, temperatura, masa añadida en la superficie, densidad o viscosidad de los fluidos en los que se encuentren sumergidos. Además, al aplicar en su superficie un recubrimiento que actúa como receptor selectivo de determinadas sustancias, permite su amplia utilización como biosensores, en los que suele aprovecharse su sensibilidad a los cambios de masa o de densidad–viscosidad en líquidos [3].

Los transductores piezoeléctricos se utilizan como sensores químicos desde el descubrimiento por Sauerbrey de la relación entre el cambio de

masa y la frecuencia de resonancia del cristal; lo cual muestra la ecuación (1)

$$\Delta F = \frac{-2f_0^2}{A\sqrt{\rho\mu}}\Delta m, \quad (1)$$

donde:

ΔF es el cambio en la frecuencia de resonancia del cuarzo debido a la carga másica Δm en la superficie; f_0 es la frecuencia de resonancias del QCM;

A es el área activa de cristal;

ρ es la densidad del resonador o material piezoeléctrico y μ es el módulo de corte [16, 17, 18].

El signo negativo indica que un incremento de la masa en la superficie del cristal, por ejemplo por la adsorción de una molécula, da lugar a una disminución en su frecuencia de resonancia, y viceversa [19].

Microbalanzas de cuarzo. Son dispositivos en los que el efecto piezoeléctrico se usa como herramienta para detectar cambios muy pequeños de masa. La frecuencia de resonancia del cristal depende de la masa total resonante. La variación de la frecuencia es proporcional a la cantidad de masa añadida y el sensor tipo microbalanza opera como una balanza sensible. Por otro lado, la microbalanza tiene incorporado un circuito oscilador donde la frecuencia de oscilación va disminuyendo conforme se va acumulando masa sobre la superficie del diseño [18]. Estos dispositivos están formados por una delgada lámina circular de cristal piezoeléctrico, en la que se han depositado por ambas caras recubrimientos metálicos que actúan a manera de electrodo. El oro es el recubrimiento más ampliamente utilizado. En la Figura 2, se muestra el esquema del diseño típico de una microbalanza de cuarzo [10].

La frecuencia de resonancia de los cristales utilizados como QCM f , se encuentra entre 5 y 30 MHz, dicha frecuencia puede expresarse tal como se muestra en la ecuación (2)

$$f = n \frac{V_0}{2h_q}, \quad (2)$$

donde:

V_0 es la velocidad de propagación de la onda

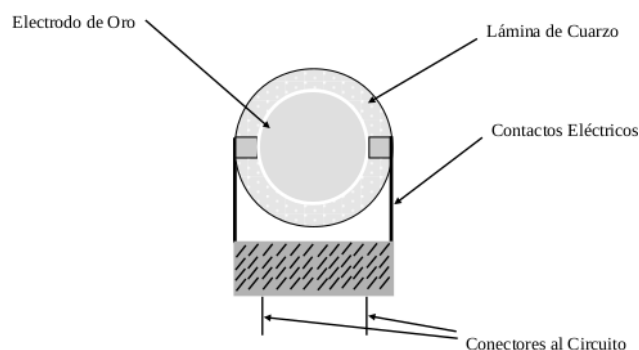


Figura 2: Esquema de diseño típico de una microbalanza de cuarzo (QCM). Fuente: [10].

acústica a través del cuarzo;

h_q es el espesor del cristal, y

n es el número de armónico.

La frecuencia fundamental de resonancia (f_0) se obtiene para $n = 1$ y la ecuación de propagación de onda predice que solo son posibles los armónicos impares ($n = 1, 3, 5, \dots$). Puesto que la frecuencia depende exclusivamente de propiedades físicas intrínsecas del cristal y de su espesor, si consideramos que las propiedades físicas del material son constantes, entonces, la frecuencia vendrá determinada por su espesor, y se expresa según la ecuación (3)

$$f_0 = \frac{K}{h_q}, \quad (3)$$

donde K es la constante de frecuencia y depende de las propiedades del cuarzo y de la geometría del corte.

Por lo tanto, un cambio en el espesor del cristal, supone una variación en la frecuencia de resonancia del sistema, o lo que es lo mismo, si depositamos una película fina de cualquier material sobre la superficie del cristal, lo suficientemente uniforme y rígida como para que pueda considerarse como una extensión de su espesor, se puede estimar el efecto de carga que produce a partir del desplazamiento que sufre la frecuencia de resonancia. Este es el principio en el que se basan las microbalanzas de cristal de cuarzo. La ecuación desarrollada por Sauerbrey (ecuación (1)) refleja matemáticamente este principio, y establece una relación lineal entre la masa depositada sobre el cristal y la variación en la frecuencia de resonancia.

Se ha observado que las vibraciones del cristal se concentran en el centro del disco, perdiendo amplitud más allá de las dimensiones de los electrodos, y por tanto el cristal es más sensible en la parte central del cristal. A la vista de esta expresión se puede deducir que para aumentar la sensibilidad de una microbalanza de cuarzo debe aumentarse su frecuencia de resonancia, y a su vez esto implica disminuir su espesor, por ello en la práctica es difícil trabajar con cristales con frecuencias por encima de los 30 MHz ya que son muy frágiles [20].

La ecuación (1) es válida para capas uniformes, finas y rígidas perfectamente acopladas sobre la superficie del resonador de cuarzo, se utiliza en sistemas de deposición en vacío, y detección en fase gaseosa (humedad etc.), sin embargo, fue a mediados de los 80, con la contribución de Kanazawa, que amplía el modelo para aplicaciones en líquidos Newtonianos, cuando se abren nuevos campos de aplicación para el QCM (sensores químicos, biosensores). La ecuación (4) describe el desplazamiento de la frecuencia de resonancia cuando la superficie del sensor está sumergida en un líquido

$$\Delta f = -f_0^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{\eta_L \rho_L}{\pi \mu_q \rho_q}} \quad (4)$$

donde

ρ_L es la densidad del líquido,

η_L es la viscosidad del líquido,

μ_q es el módulo de corte del cuarzo y

ρ_q es la densidad del cuarzo.

Las Ecuaciones (1) y (4) muestran la capacidad del resonador de cristal de cuarzo como sensor, ambas se aplican para calcular la masa adsorbida en aplicaciones de sensores químicos o para determinar la densidad/viscosidad de líquidos [20, 21].

Para medir los cambios que ocurren en la frecuencia de resonancia de un sensor piezoeléctrico como resultado de los cambios de masa en su superficie, el sensor se incorpora a un circuito oscilatorio. El sensor piezoeléctrico incorporado a este circuito controla la frecuencia de oscilación que se produce. El cristal piezoeléctrico de cuarzo debe ser colocado en una celda apropiada donde

ambos lados del cristal estén protegidos, pues se trata de un dispositivo muy frágil y que a su vez permita poner en contacto la muestra con la superficie del cristal de la manera más adecuada. La frecuencia de la señal de salida procedente del circuito oscilatorio puede medirse mediante un medidor de frecuencia. Los contadores de frecuencia pueden ser conectados a un ordenador equipado con la interfase electrónica adecuada y de esta forma el sistema puede registrar los cambios de masa en la microbalanza de cuarzo en tiempo real [10].

5. Contaminantes de los alimentos

La contaminación de los alimentos puede provenir de varias fuentes diferentes, como los tóxicos naturales (fitotoxinas), contaminación bacteriana, el uso inadecuado de pesticidas y medicamentos veterinarios y la adición de productos químicos durante las técnicas de procesamiento. La detección de contaminantes alimentarios es esencial para la salud humana. Los contaminantes se pueden dividir en

- a) contaminantes biológicos, como toxinas y patógenos y
- b) contaminantes químicos, tales como pesticidas, residuos de medicamentos veterinarios y aditivos alimentarios.

Estos contaminantes pueden llevar a problemas de salud graves, particularmente enfermedades relacionadas con la resistencia a los medicamentos que reducen la eficacia de estos, específicamente para los residuos de medicamentos veterinarios.

En realidad, la industria alimentaria necesita métodos analíticos adecuados para el procesamiento y control de calidad de los productos alimenticios. La determinación de contaminantes químicos y biológicos en los alimentos es de suma importancia para la calidad de los alimentos, ya que a diferencia de los contaminantes físicos, no son visibles. Aparte de algunos analitos importantes, como azúcares, alcoholes, aminoácidos, sabores y edulcorantes, las aplicaciones alimentarias se centran principalmente en la detección de contaminantes biológicos y químicos. Por lo

tanto, es necesario invertir en el desarrollo de sensores (sensores químicos y biosensores) para la determinación de la calidad de los alimentos, ya que han demostrado ser una alternativa extremadamente viable con respecto a las técnicas de análisis tradicional, tales como la cromatografía y la espectroscopía. Sin embargo, muy pocos nanosensores juegan un papel destacado en el procesamiento o control de calidad de los alimentos [22].

Chiou *et al* [23] expresan que la seguridad alimentaria siempre es una preocupación importante para todos los países y China no es la excepción. En las últimas dos décadas, China ha puesto gran atención a la seguridad alimentaria debido a la frecuente ocurrencia de incidentes internacionales en los alimentos, tales como el brote de Salmonella, el uso de carne de caballo en la hamburguesa, el uso ilegal de ftalatos como agente de turbidez, la contaminación de leche de fórmula por melamina, entre otros.

En vista de los incidentes alimentarios ocurridos en todo el mundo, China ha estado haciendo enormes esfuerzos para garantizar la seguridad alimentaria desde la aprobación de la Ordenanza Provisional de Higiene de los Alimentos en 1965. Esta ordenanza fue modificada en la Ley de Higiene de los Alimentos de China en 1995. En 2003, se aprobó la Ley de Agricultura de China para implementar normas de calidad, sistemas de inspección y supervisión para Productos agrícolas. Posteriormente, hubo el paso de la Ley de Calidad y Seguridad de los Productos Agrícolas de China en 2006, la Ley de Seguridad Alimentaria de China en 2009, el establecimiento de la Administración de Alimentos y Medicamentos de China en 2013 y el Anuncio del nuevo 12º Plan Quinquenal Nacional de Sistemas de Control de Seguridad Alimentaria. El seguimiento y el sistema de vigilancia debe cubrir todas las diferentes partes de la cadena de suministro de alimentos, desde la producción agrícola, alimentaria, procesamiento y almacenamiento, hasta la importación, exportación y consumo de los alimentos con el fin de proporcionar una transparencia de la cadena alimentaria.

Un sistema de control exhaustivo de seguridad

alimentaria requiere un buen control de calidad de las empresas que a su vez requieren pruebas estandarizadas de seguridad alimentaria de pruebas confiables de los laboratorios. Sin embargo, esto provoca una gran presión financiera a las pequeñas empresas. La tecnología actual es capaz de proporcionar métodos robustos y sofisticados que requieren equipos costosos y en algunos casos un tratamiento largo de la muestra. La demanda actual de contaminante alimentario requiere una detección más rápida e in situ, lo cual acorta el tiempo hasta de un día para microorganismos o 30 minutos para productos químicos. A pesar de que la precisión de las pruebas rápidas generalmente no es tan buena como la de los métodos de prueba convencionales, su límite de detección (LOD) es mucho más bajo que el límite máximo de residuos regulado (MRL) y es competente en análisis semi-cuantitativo para propósito de la detección.

En este mismo orden de ideas con respecto a la contaminación de los alimentos, Rumiato y Monteiro [24] enfatizan el consumo de frutas, verduras y legumbres antes que los alimentos industrializados, que por contener mayor cantidad de azúcar, sodio y calorías, aumentan peso corporal. Sin embargo, cuando se lee acerca de las formas de cultivo de los alimentos frescos y sobre la calidad de los alimentos cárnicos y pescados, destinados al consumo de la población, surge la duda de si hay coherencia entre la orientación y el consumo, dado que hay relatos de contaminación de esos alimentos por residuos de pesticidas, contaminación del suelo, del agua, poco atendido por los órganos estatales.

En la revista PubMed, hay artículos sobre la contaminación por metales pesados, residuos industriales y agrotóxicos. En Wisconsin (EUA), se observó una contaminación en inmigrantes de Asia por metales pesados; la contaminación de alimentos por cadmio fue la causa de cáncer de mama en un estudio poblacional realizado con mujeres en postmenopausia, en Suecia. También fue encontrado en alimentos marinos, vegetales y cereales. En los niños la contaminación con cadmio puede afectar el desarrollo neurológico. Entre otros contaminantes se encuentran el mercurio, los nitratos y arsénico. Es responsabilidad guber-

namental la implementación de una legislación más rígida para el uso de pesticidas en alimentos y en la industrialización de los mismos, con un cambio en el tipo de descarga que podría evitar la contaminación de las aguas de los ríos y mares, como solución para un futuro más saludable.

6. Aplicaciones

Gomes *et al* [25] propusieron un sensor para determinar sodio basado en un cristal piezoeléctrico de cuarzo. El cristal de cuarzo fue recubierto con 5 % de bis [(12-crown-4) metil] dodecilmethylmalonato, 33 % de PVC y 62 % de NPOE, las cantidades de revestimiento que producen una disminución de frecuencia alrededor de 18 kHz muestran rangos óptimos de calibración lineal para el análisis de sodio en aguas minerales comerciales. Los resultados obtenidos en las aguas minerales por el método propuesto no fueron significativamente diferentes de los obtenidos por absorción atómica.

Cabe destacar que el sodio está presente en la mayoría de los alimentos, así como en el agua potable y es requerido por el cuerpo para regular la presión sanguínea y para su correcto funcionamiento de músculos y nervios. El sodio es normalmente analizado por espectrometría atómica, sin embargo en una búsqueda de bajo costo y rapidez en métodos de análisis, así como también obviar la necesidad de gases inflamables, la construcción de un sensor piezoeléctrico es una alternativa para la determinación del sodio así como de otros metales, tales como potasio y calcio. Las microbalanzas de cristal de cuarzo raras veces son aplicadas al análisis de metales, aunque tienen ciertas ventajas sobre los dispositivos potenciómetros, en cuanto a la respuesta lineal de la concentración, independencia de los coeficientes de actividad y la carga iónica, además de la facilidad de construcción.

Compagnone *et al* [26] han realizado un análisis del sabor del chocolate a través de matrices de sensores de gases. Probaron dos conjuntos diferentes de sensores para evaluar el rendimiento de dichas matrices: microbalanza de cristal de cuarzo recubiertas con a) porfirinas de metalo

y b) con péptidos de nanopartículas de oro. Se han analizado dos series de muestras de chocolate que contienen productos formulados de manera diferente (oscuro, blanco y leche): la primera hecha de muestras obtenidas en condiciones de proceso estándar, la segunda incluye muestras agregadas con algunos compuestos volátiles asociados a procesos de degradación y/o materias primas de baja calidad para obtener muestras con sabor artificialmente fuera de sabor. El análisis con ambas matrices de sensores de gas resultó tener buen rendimiento entre las muestras de chocolate con sabor estándar y con sabor artificial, sin embargo, el mejor resultado se obtuvo utilizando los sensores cubiertos con nanopartículas de péptido con más del 90 % de las muestras asignadas correctamente.

Es importante mencionar que para los productos de chocolate, el sabor es uno de los aspectos sensoriales más importantes que afectan a la aceptación por parte de los consumidores. La presencia de compuestos aromáticos que varían en cantidad según el genotipo del grano de cacao y varios procesos que ocurren durante la producción de chocolate (fermentación, secado, tostado) contribuyen a la fracción volátil compleja del producto final. Sin embargo, los compuestos no volátiles y las características de la fase grasa continua también influyen en gran medida en la liberación de sustancias volátiles en la percepción del gusto. El desarrollo de un sabor particular está estrictamente relacionado con el proceso de fabricación (y en particular con todos aquellos que envuelven calor), el método de fermentación y el origen del cacao. Las clases típicas de compuestos que forman el patrón de aroma de chocolate son alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, furanos, piranos, pirazinas, piridinas, pirroles, fenoles, pironas y tiozoles.

El objetivo de esta investigación fue explorar la posibilidad de evaluar la calidad de un producto alimenticio, como el chocolate, que rara vez se prueba con sensores de gas, a través de la detección de sabores desagradables. Para este propósito, se han utilizado dos tipos diferentes de matrices de sensores de gas, que llevan diferentes ligandos para comparar sus rendimientos. Las porfirinas exhiben

propiedades de unión únicas que son ampliamente explotadas en la naturaleza para cumplir funciones esenciales para la vida. El marco molecular de la porfirina ofrece una amplia gama de mecanismos de interacción para la unión del analito, que abarca desde las fuerzas débiles de Van der Waals hasta el enlace de hidrógeno, y finalmente, la coordinación con el ion metálico central. Por otro lado, la capacidad de las nanopartículas de oro modificadas con oligopéptidos se ha propuesto recientemente. Se han obtenido resultados alentadores debido a la facilidad de la derivación, el alto número de configuraciones posibles y la posibilidad de diseñar a través del modelado molecular de los ligandos.

Taneja *et al* [27] expresan que el cadmio forma complejos con un grupo amina y también tiene buena afinidad hacia los nanotubos de carbono. La octadecilamina funcionalizada con nanotubos de carbono (ODACNT) de una sola pared se pueden emplear para detectar el ion cadmio en medio acuoso. Una película delgada de ODACNT no solo ofrece fuertes propiedades de adsorción hacia ion cadmio, sino también proporciona una enorme ganancia en la relación superficie–volumen y buena estabilidad mecánica y química. Fue diseñada una configuración experimental para grabar las respuestas piezoeléctricas y electroquímicas simultáneamente, las cuales se encontraron lineales en el rango de concentración dado. Curiosamente, la piezo–respuesta modula sistemática y repetidamente desde un valor máximo hasta el mínimo debido al barrido de voltaje durante la voltametría cíclica, indicando el fenómeno interfacial de adsorción y desorción.

La detección de analitos a través de la piezoelectricidad es muy simple, económica, sensible y de alta resolución. En estudios anteriores, se ha empleado una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) para detectar metales pesados en medios acuosos en un rango de concentración de 10 a 1000 ppm. El cristal de cuarzo se funcionalizó depositando una película de derivados de bipyridinio y la piezorespuesta se encontró en el rango de 10 a 50 Hz. La funcionalización de la superficie es crucial para el desarrollo de los sensores. En general, el área activa del transductor está funcionalizada para mejorar

el valor cuantificable de las actividades físicas o químicas en su área activa.

Los iones metálicos pueden formar complejos fácilmente con los grupos amina, carboxilo, hidroxilo y mercaptanos y, por lo tanto, han demostrado una gran afinidad entre sí. Por ejemplo los iones metálicos Cd (II), Cu (II) y Zn (II) forman un complejo hiperramificado con polietileimina. Además de esto, los nanotubos de carbono (CNT) han demostrado gran afinidad con el metal debido a sus fuertes propiedades de adsorción, gran relación superficie–volumen, buena estabilidad química y mecánica y prometedoras propiedades eléctricas. Se ha encontrado que los nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados con octadecilamina (ODACNT) tienen una notable capacidad para atraer el ion cadmio. Fue fabricada una película delgada de ODACNT sobre los cristales de cuarzo y empleada para detectar el ión de cadmio en el medio acuoso. Esta película proporciona no solo una capa altamente mesoporosa sino también un gran número de sitios de aminas para facilitar el acomplejamiento y atrapamiento de los iones cadmio.

Es importante mencionar que los investigadores integraron un potenciostato a un QCM y grabaron simultáneamente la respuesta piezoeléctrica y la corriente durante la voltametría cíclica. Estas mediciones las realizaron en el rango de concentración de 180–670 ppb de ion cadmio en medio acuoso. La voltametría cíclica no mostro una respuesta apreciable para concentraciones inferiores a 180 ppb; sin embargo, obtuvieron respuesta piezoeléctrica para un rango de concentración de ión cadmio en agua de 5 a 142 ppb. Debido al barrido de voltaje de -1 a 1 V y de 1 a -1 V durante la medición simultánea, la respuesta piezoeléctrica indica claramente la desorción y adsorción de los iones cadmio en el electrodo de trabajo, respectivamente. La medición simultánea permite entender claramente el fenómeno interfacial. La morfología y la composición de las películas de ODACNT antes y después de la interacción con el ión cadmio fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo y espectroscopía de energía dispersiva.

Etorki *et al* [28] describen los estudios de un

sensor combinado de ondas electroquímicas y acústicas para la detección de iones metálicos en soluciones acuosas. El sensor está basado en el acomplejamiento superficial de los iones metálicos con ácido tiodisuccínico (TDS) funcionalizado en una monocapa autoensamblada con electrodos modificados en un resonador de cuarzo AT-cut de 10 MHz, que funcionan como una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). Estos electrodos modificados fueron empleados para la detección de iones cadmio en soluciones simples y mixtas con plomo (II) o cobre (II) como interferencias. La determinación acústica se basó en el cambio de frecuencia de QCM asociado a la unión del ligando en la superficie inmovilizada con los iones metálico en función de su concentración. Los datos de respuesta de frecuencia se adquirieron en condiciones sumergidas e inmersas para el ligando unido a un electrodo de Au y posteriormente la unión del ion metálico al ligando. En este último caso, los datos fueron interpretados de acuerdo a un rango de isotermas, de las cuales la isoterma de Temkin fue la que empíricamente mejor describió la dependencia de la concentración. Los datos de onda acústica proporcionaron información sobre la estequiometría y la energía de unión en el equilibrio. También se determinó la extensión de la unión de iones metálicos por ensayo coulométrico (tras la reducción del metal a valencia cero) después de la transferencia a una solución de electrolito libre de iones metálicos.

Cabe señalar que la contaminación del medio ambiente con metales pesados, como el cadmio, el plomo y el cobre representan una amenaza para los sistemas vivos, sobre todo porque tienden a acumularse hacia arriba en la cadena alimentaria. La innovación y el desarrollo de pruebas suficientemente sensibles para el Cd (II) son por lo tanto de considerable interés y relevancia. Los electrodos modificados químicamente han sido ampliamente explorados en el desarrollo de sensores químicos y biológicos y han sido acoplados con resonador de onda acústica para la detección en la microbalanzas de cristal de cuarzo.

Karczmarczyk *et al*[29] desarrollaron un biosensor para la detección de ocratoxina A (OTA) en vino tinto, debido a la necesidad de métodos

precisos, rápidos y simples para la detección de esta micotoxina altamente toxica, que contamina gran variedad de productos agrícolas y su presencia en la cadena alimentaria impone un peligro tanto en la salud humana y animal. Este sensor está basado en una microbalanza de cristal de cuarzo con monitoreo de disipación (QCM-D) y se desarrollaron anticuerpos para el reconocimiento de analitos específicos para la detección rápida y sensible de OTA en vino tinto. La combinación del ensayo competitivo indirecto con QCM-D proporciona un dispositivo sencillo que puede medir simultáneamente los cambios de frecuencia (Δf) y disipación (D), lo que da como resultado información detallada sobre la masa adherida a la superficie del sensor, así como los cambios conformacionales, las propiedades viscoelásticas y el estado de hidratación de la película.

Se ha alcanzado una buena sensibilidad QCM-D con el formato de detección específico de ensayo competitivo indirecto. Para aumentar la sensibilidad, la señal era amplificada aún más por la implementación de un anticuerpo secundario con nanopartículas de oro. Con este sistema se pudo alcanzar un límite de detección en un nivel de ng mL^{-1} . Además, al combinar el monitoreo simultáneo de los cambios de frecuencia y disipación, se caracterizaron las propiedades mecánicas y viscoelásticas de la biopelícula.

Sharma *et al* [30] realizaron un estudio sobre el monitoreo del proceso de fermentación del té negro utilizando un dispositivo electrónico basado en un sensor QCM, debido a que en la fabricación del té negro, la fermentación desempeña un papel importante para determinar la calidad del té terminado, teniendo lugar una compleja cadena de reacciones bioquímicas y las hojas verdes se transforman de aroma floral a dulce. Es necesario el monitoreo y la detección del tiempo óptimo de fermentación para controlar los grados del té. Esta investigación presenta un método de monitoreo en tiempo real para detectar el tiempo óptimo de fermentación del té negro utilizando un dispositivo electrónico que consta de ocho sensores de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). El sensor está recubierto con materiales de recubrimiento derivados de la glucosa, tales como maltosa

(MAL), maltodextrina (MDEX), ciclodextrina (-CD), D-glucosa (D-GLU) y polietilenglicoles (PEG) con diferentes pesos moleculares, 200, 1500, 4000 y 6000. Se determinaron los tiempos óptimos de fermentación para doce muestras de té negro y los resultados muestran una buena concordancia con las estimaciones del método de referencia basado en espectrofotometría ultravioleta–visible (UV).

Se ha reportado un dispositivo electrónico que consta de sensores MOS para detectar el tiempo óptimo de fermentación para el té negro. Sin embargo, el conjunto de sensores estaba compuesto por sensores de gas de semiconductores de óxido metálico (MOS) disponibles comercialmente. Los sensores MOS tienen una selectividad limitada; además, necesitan ser operados a temperaturas elevadas, para facilitar la absorción de los gases de interés. Por lo tanto, su consumo de energía también es alto, lo que limita su portabilidad para las pruebas de campo. La menor selectividad hacia los compuestos de los aromas del te puede conducir a errores en los tiempos de fermentación óptimos predichos. En este sentido, el uso de sensores QCM puede ser explorado, ya que son comunes entre los investigadores debido a su bajo precio, su sensibilidad a la medida, su facilidad de fabricación y sus funciones de recuperación rápida de respuesta. Los sensores de QCM se desarrollan a partir de los espacios en blanco de cuarzo recubiertos con materiales apropiados sensibles al analito que ofrecen muchos sitios de adsorción activa para las moléculas de gas.

El aroma del té está determinado por sus constituyentes volátiles. Se ha establecido que las oxidaciones acopladas de los aminoácidos, con los polifenoles que funcionan como portadores, dan como resultado la formación de aldehídos volátiles, que presumiblemente hacen alguna contribución hacia el aroma. Se supone que estos aldehídos, se transforman en otros productos responsables del sabor del té. El sabor del té negro está, por lo tanto, relacionado con los componentes polifenólicos. La variación de la concentración de teaflavina con la duración de la fermentación forma la base del método instrumental para la detección del tiempo óptimo de fermentación.

En este trabajo, se evaluaron los tiempos de fermentación óptima utilizando un dispositivo electrónico. Los resultados se validaron con las concentraciones de teaflavina estimadas en diferentes etapas de fermentación para detectar el tiempo óptimo de fermentación del té negro utilizando un espectrofotómetro visible UV como método de referencia.

Deng *et al* [31] fabricaron una matriz de sensores QCM con cuatro sensores QCM modificados en la superficie, es decir, nanotubos de carbono de paredes múltiples, grafeno, óxido de cobre y polianilina y se aplicó para evaluar la vida útil de los huevos al detectar los volátiles. Las morfologías de los materiales sensibles en los electrodos se analizaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE–SEM), y las respuestas de los sensores fueron controladas por un sistema de medición de frecuencia de fabricación propia. En particular, estos cuatro sensores mostraron una sensibilidad, reversibilidad, repetibilidad y estabilidad a largo plazo relativamente buenas. Luego, la matriz de sensores se aplicó para detectar volátiles de huevos con diferente vida útil. El resultado del análisis discriminante lineal (LDA) superó al análisis de componentes principales (PCA) y mostró una excelente precisión de clasificación. Se empleó la regresión cuadrada parcial (PLSR) para predecir la vida útil de los huevos. Se podría concluir que la matriz de sensores QCM es efectiva para la detección de huevos con diferente vida útil, ofreciendo una estrategia alternativa para estimar la frescura de los huevos.

Entre los diversos tipos de sensores de gas, los de resistencia al gas basados en semiconductores de óxido metálico (MOS) se han utilizado ampliamente en la evaluación de la calidad de los productos alimenticios, como la carne, la fruta y la leche en forma de un conjunto de sensores. Sin embargo, la mayoría de los metalóxidos tienen una sensibilidad relativamente baja a temperatura ambiente. Alcanzan la sensibilidad deseada a aproximadamente 300–400 °C, resultando en una temperatura de funcionamiento alta y un alto consumo de energía.

Para mejorar la sensibilidad cruzada y eliminar

la correlación de la matriz de sensores, eligieron cuatro tipos diferentes de materiales sensibles para la modificación superficial de los cuatro sensores, que son nanotubos de carbono (CNT), grafeno, óxido de cobre (CuO) y polianilina (PANI). Los principales propósitos de ese estudio fueron

1. fabricar sensores de QCM con buenas propiedades de detección mediante el uso de métodos de modificación de la superficie,
2. para caracterizar las películas sensibles depositadas en los sensores de QCM y probar las propiedades de detección de gases, como sensibilidad, reversibilidad, repetibilidad, selectividad y estabilidad a largo plazo de la matriz de sensores QCM y
3. para discriminar los huevos con diferente vida útil y para predecir la vida útil de los huevos con la matriz QCM sensor fabricada.

Veríssimo *et al* [32] realizaron una evaluación de la contaminación de los alimentos con cobre usando un resonador de cristal de cuarzo piezoeléctrico, debido a que este metal es tóxico para los humanos en altos niveles y se debe controlar su consumo. Se utilizó un sensor de cobre basado en un cristal de cuarzo piezoeléctrico recubierto para seguir la contaminación de los alimentos cocinados en recipientes de cobre. Los resultados mostraron que los líquidos neutros, como el agua, no experimentan ninguna contaminación notable, sino que los ácidos, como el tomate, mostraron que extraían aproximadamente 17,5 microgramos de cobre por gramo, del recipiente donde se cocinaron durante 1 hora.

Los sensores piezoeléctricos para la determinación de cobre se han basado en la electrodeposición de este metal sobre los electrodos de cristal, o en la adsorción del ion cobre, o un complejo de cobre. Se han usado los cristales de cuarzo recubiertos y no recubiertos. Los cristales de cuarzo de electrodo recubierto no fueron selectivos y fueron utilizados como un detector después de una cromatografía de separación, o recubiertos con polímeros que contienen ligandos con cierta selectividad. Además de la falta de selectividad de algunos sensores, todos ellos, excepto el usado después de la HPLC, requería que los metales

fueran electroquímicamente eliminados, con una solución de 50 % de 2-propanol/agua o con una solución de EDTA durante los procesos de limpieza.

7. Conclusiones

En la presente revisión bibliográfica se trató los aspectos más relevantes de los sensores piezoeléctricos o másicos, específicamente en su modalidad de microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) y sus aplicaciones en diferentes áreas, tales como ambiental, alimentaria, farmacéutica, médica, entre otras. El desarrollo de los sensores piezoeléctricos presenta especial interés, por tratarse de sensores de relativa facilidad de fabricación y tamaño, empleados en aplicaciones para la medición cualitativa o cuantitativa de especies químicas, además que permite monitorear análisis in situ y en tiempo real. Un estudio detallado de los microsensors es pertinente para el desarrollo de instrumentales económicos y portátiles para el análisis de muestras en tiempo real.

8. Referencias

- [1] Conrado Camacho. Los biosensores en la química analítica moderna. Monografía, Facultad de Agronomía, Centro de Tecnología Enzimática, Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, Cuba, 2009.
- [2] Luís Escalona, Lisbeth Manganiello, Martha López-Fonseca y Cristóbal Vega. Los sensores químicos y su utilidad en el control de gases contaminantes. *Revista Ingeniería UC*, 19(1):74–88, 2012.
- [3] Andrés Piñón. *Implementación de un nuevo método de caracterización de biosensores basados en balanza de cristal de cuarzo (QCM) mediante instrumentos virtuales multipropósito*. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Naval y Oceánica. Universidad Da Coruña, A Coruña, España, 2014.
- [4] João Encarnação. *Development of biosensors for molecular analysis*. Tesis doctoral, Centro de Biomedicina Molecular e Estructural, Instituto de Biotecnologia e Bioengenharia, Universidade do Algarve, Algarve, Portugal, 2007.
- [5] M. Vaz Angelico. *Desarrollo de un sensor para una especie de azufre en muestras ambientales*. Tesis doctoral, Departamento de Química, Universidad de Aveiro, Alveiro, Portugal, 2006.

- [6] Carlos Jiménez y Daniel León. Biosensores: Aplicaciones y perspectivas en el control y calidad de procesos y productos alimenticios. *Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, 16(1):144–154, 2009.
- [7] Elif Burcu Bahad and Mustafa Kemal Sezgintürk. *Nanobiosensors*, chapter 8 – Biosensor Technologies For Analyses Of Food Contaminants. Academic Press, Bucharest, Romania, 2017.
- [8] Caterina Lamuta, Sebastiano Candamano, Fortunato Crea, and Leonardo Pagnotta. Direct piezoelectric effect in geopolymeric mortars. *Materials and Design*, 102:57–64, 2016.
- [9] Gobardhan Lal and D.C.Tiwari. Investigation of nanoclay doped polymeric composites on piezoelectric quartz crystal microbalance (QCM) sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 262:64–69, 2018.
- [10] Lisbeth Manganiello. *Desarrollo de sistemas de screening de muestras líquidas y sólidas basado en el empleo de sensores piezoeléctricos*. Tesis doctoral, Departamento de Química Analítica y Ecología, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Córdoba, España, 2002.
- [11] Marielis Escalona, Elinor Mejías, Cristóbal Vega y Lisbeth Manganiello. Prototipo para la medición de H₂S, basado en sensores piezoeléctricos para la evaluación de la halitosis. *Revista Ingeniería UC*, 23(3):351–375, 2016.
- [12] Sk Babar Ali, Barnali Ghatak, Sudipto Dutta Gupta, Nilava Debabhuti, Parthojit Chakraborty, Prolay Sharma, Arunangshu Ghosh, Bipan Tudu, Souvik Mitra, Mousumi Poddar Sarkar, Nabarun Bhattacharyya, and Rajib Bandyopadhyay. Detection of 3-Carene in mango using a quartz crystal microbalance sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 230:791–800, 2016.
- [13] Hernando Leyton y Néstor Roa. Representación matemática y técnicas de caracterización para celdas piezoeléctrica. *Revista Inventum*, 12(22):66–75, 2017.
- [14] Miguel Cúpich y Fernando Elizondo. Actuadores piezoeléctricos. *Ingenierías*, 3(6):22–28, 2000.
- [15] Paul P.L. Regtien and Edwin Dertien. *Sensors for Mechatronics*, chapter 8 – Piezoelectric sensors, pages 245–266. Elsevier, New Rork, second edition, 2018.
- [16] Georgia-Paraskevi Nikoleli, Dimitrios P. Nikolelis, Christina G. Siontorou, Stephanos Karapetis, and Theo Varzakas. *Advances in Food and Nutrition Research*, volume 84, chapter 2 – Novel Biosensors for the Rapid Detection of Toxicants in Foods, pages 57–102. Elsevier, New York, 2018.
- [17] Usman Latif, Serpil Can, Oliver Hayden, Paul Grillberger, and Franz L.Dickert. Sauerbrey and anti-sauerbrey behavioral studies in QCM sensors – detection of bioanalytes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176:825–830, 2012.
- [18] E. Flores , J. Flores, M. Morín, E. Gutiérrez, M. Mendoza y S. Alcántara S. Construcción y caracterización eléctrica de una microbalanza con Bi₄Ti₃O₁₂. *Superficies y Vacío*, 23:153–160, 2010.
- [19] J. Hernández, C. Mendoza, V. Altuzar, S. Muñoz, S. Mendoza y A. Saucedo. Fabricación de biosensores piezoeléctricos para la lectura de interacciones antígeno–anticuerpo. *Revista Mexicana de Física*, 28(1):67–74, 2012.
- [20] Andrés Piñón. *Implementación de un nuevo método de caracterización de biosensores basados en balanza de cristal de cuarzo (QCM) mediante instrumentos virtuales multipropósito*. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Naval y Oceánica. Universidad Da Coruña, A Coruña, España, 2014.
- [21] C. O’Sullivan and G. Guilbault. Commercial quartz crystal microbalances – Theory and applications. *Biosensors y Bioelectronics*, 14(8–9):663–670, 1999.
- [22] B. Kuswandi1, D. Futra, and L. Heng. *Nanotechnology Applications in Food, Flavor, Stability, Nutrition and Safety*, chapter 15 – Nanosensors for the Detection of Food Contaminants, pages 307–333. Academic Press, Bucharest, Romania, 2017.
- [23] Jiachi Chiou, Arthur Ho, Hang Wai, and Wing tak Wong. Rapid testing methods for food contaminants and toxicants. *Journal of Integrative Agriculture*, 14(11):2243–2264, 2015.
- [24] Anne C. Rumiato e Inês Monteiro. Contaminantes em alimentos e orientação nutricional: reflexão teórica. *Revista Salud Pública*, 19(4):574–577, 2017.
- [25] M.Teresa Gomes, J.Rui Costa, and João Oliveira. The quantification of sodium in mineral waters using a quartz crystal microbalance. *Talanta*, 59(2):247–252, 2003.
- [26] D. Compagnone, M. Faieta, D. Pizzoni, C. Di Natale, R. Paolessec, T. Van Caelenberg, B. Beheydt, and P. Pittia. Quartz crystal microbalance gas sensor arrays for the quality control of chocolate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207:1114–1120, 2015.
- [27] Taneja P, V. Manjuladevi, K. Gupta, and R. Gupta. Detection of cadmium ion in aqueous medium by simultaneous measurement of piezoelectric and electrochemical responses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 268:144–149, 2018.
- [28] Abdunasser M.Etorki, A. Robert Hillman, Karl S. Ryder, and Andrew Glidle. Quartz crystal microbalance determination of trace metal ions in solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 599(2):275–287, 2007.
- [29] Aleksandra Karczmarczyk and Karsten Haupt AMD Karl-Heinz Feller. Development of a QCM–D biosensor for ochratoxin. A detection in red wine. *Talanta*, 166:193–197, 2017.
- [30] Prolay Sharma, Arunangshu Ghosh, Bipan Tudu, Santanu Sabhapondit, Binoti Devi Baruah, Pradip Tamuly, Nabarun Bhattacharyya, and Rajib Bandyopadhyay. Monitoring the fermentation process of black tea using qcm sensorbased electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 219:146–157, 2015.

- [31] Fanfei Deng, Wei Chen, Jun Wang, and Zhenbo Wei. Fabrication of a sensor array based on quartz crystal microbalance and the application in egg shelf life evaluation. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 33(20):292–299, 2017.
- [32] Marta Veríssimo, João Oliveira, and M.Teresa Gomes. The evaluation of copper contamination of food cooked in copper pans using a piezoelectric quartz crystal resonator. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 111–112:587–591, 2005.

Breve reseña de las autoras

Profesora Cristina De Sousa

Magister en Ingeniería Ambiental. Candidata a Doctora por la Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Carabobo. Adscrita al Departamento de Química Tecnológica de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo.

Profesora Lisbeth Manganiello

Doctora en Ciencias Químicas por la Universidad de Córdoba – España. Investigadora Adscrita al Centro de Investigaciones Químicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. Revisora de productos de I+D+i del Centro Nacional de Tecnología Química