(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 584 938**

(51) Int. CI.:

G01N 27/00 (2006.01)
G01N 29/02 (2006.01)
C23C 16/27 (2006.01)
G01N 33/543 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2009 E 09783980 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2361378**

(54) Título: **Sensor de tipo gravimétrico que tiene una capa sensible a base de nanopolvo de diamante**

(30) Prioridad:

15.10.2008 FR 0857000

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2016

(73) Titular/es:

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR

(72) Inventor/es:

SCORSONE, EMMANUEL

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sensor de tipo gravimétrico que tiene una capa sensible a base de nanopolvo de diamante

Ámbito técnico

La invención se refiere a un sensor gravimétrico del tipo resonador acústico que permite detectar especies químicas o bioquímicas mediante la presencia de una capa sensible de nanopolvo de diamante.

Estado de la técnica anterior

El funcionamiento de los sensores químicos o bioquímicos gravimétricos del tipo resonador acústico se basa en la medición de una variación de la frecuencia de resonancia del sensor o, más raramente, en una medición de desfasaje. En realidad, estos sensores se obtienen recubriendo una cara de un transductor gravimétrico del tipo resonador acústico (también denominado transductor acústico, por ejemplo un transductor piezoeléctrico) con una capa sensible preparada a base de un material capaz de absorber, de manera más o menos selectiva, las especies químicas o bioquímicas por detectar. Cuando una o varias especies por detectar interactúa con la capa sensible, aumenta la masa de la capa sensible, lo que implica una reducción de la frecuencia de resonancia del transductor. La masa absorbida en la capa sensible induce, por lo tanto, un cambio de la frecuencia de resonancia del transductor, que puede medirse. En algunos casos, se utiliza para la medición el desplazamiento de fase del resonador acústico.

El inconveniente de estos sensores es que cualquier otra variación de las propiedades acústicas en la superficie del sensor, como las variaciones de los parámetros intrínsecos del material sensible (como su densidad o su módulo elástico) o también el grosor del material sensible, contribuyen asimismo, en algunos casos de manera no despreciable, a hacer variar la frecuencia de resonancia del transductor y, por lo tanto, a falsear las medidas obtenidas con el sensor.

Las capas sensibles depositadas en estos transductores se eligen generalmente por su afinidad más específica posible con las moléculas o las especies biológicas por detectar.

Los materiales utilizados con mayor frecuencia para constituir la capa sensible son polímeros. El polímero utilizado se elige generalmente por su carácter fisicoquímico complementario con el de la especia química o bioquímica por detectar. Por lo tanto, unos compuestos volátiles que comprendan una función ácida que permita la formación de un enlace hidrógeno tendrán una mayor afinidad con un polímero que comprenda una función básica que permita asimismo la formación de un enlace hidrógeno.

El inconveniente de estos materiales polímeros es que su utilización en transductores acústicos requiere un estricto control de las propiedades de la capa sensible, como el grosor, la uniformidad, la viscosidad y la adherencia de la capa sensible, con objeto de obtener prestaciones suficientes y reproducibles. Ahora bien, los métodos de deposición que pueden potencialmente cumplir estas condiciones, como el método Langmuir-Blodgett, la electropolimerización *in situ* o el método de las monocapas autoensambladas, están limitados a algunos sistemas polímero/superficie con propiedades específicas. Se pueden leer al efecto los documentos [1] y [2] referenciados al final de esta descripción.

Las técnicas de deposición que pueden emplearse con gran número de polímeros, como la vaporización, la deposición mediante centrifugación o también la deposición de gotas de un polímero disuelto en un disolvente, no permiten hoy en día obtener depósitos con una reproducibilidad y uniformidad suficientes. En efecto, los defectos observados en las capas así obtenidas son bien conocidos por degradar las prestaciones de los sensores obtenidos mediante deposición de una capa sensible en un transductor acústico (véase el documento [3]).

Por otra parte, con objeto de que las películas polímeras sean más selectivas frente a las especies químicas o bioquímicas por detectar, se han desarrollado polímeros con huella molecular. Estos polímeros son polímeros altamente reticulados en cuyo interior se han creado cavidades específicas para atrapar una molécula objetivo específica. Estos materiales se han probado, por ejemplo, en sensores del tipo resonador para la detección del TNT (véase por ejemplo el documento [4]) o también para la detección del dimetil metilfosfonato (DMMP) (documento [5]). Sin embargo, los polímeros con huella molecular poseen generalmente menos sitios de interacción con las moléculas objetivo que los polímeros descritos anteriormente. Por lo tanto, para obtener una sensibilidad suficiente, es necesario depositar en el sensor del tipo resonador una importante cantidad de polímero, lo que puede afectar a las prestaciones acústicas del sensor. Además, los polímeros con huella molecular actuales permanecen aplicados a la detección de un número limitado de compuestos para los que una huella molecular es realizable en una matriz polímera.

Otra familia de materiales adsorbentes prometedores para su utilización como capa sensible son los complejos metálicos de macrociclos, como las ftalocianinas o las porfirinas. Estas moléculas son compuestos estables cuyas propiedades pueden ajustarse finamente mediante simple modificación de su estructura molecular básica. En

particular, se ha demostrado que la selectividad química de estos compuestos depende al mismo tiempo del metal de coordinación del complejo metálico y de sus grupos funcionales de sustitución periféricos (véase el documento [6]). Sin embargo, la morfología de las películas realizadas a partir de complejos metálicos de macrociclos influye asimismo en las prestaciones de detección de los macrociclos. En efecto, el carácter aromático de estos compuestos genera interacciones $\pi - \pi$ entre los macrociclos, lo que resulta en películas muy compactas con coeficientes de difusión escasa y, por lo tanto, un tiempo de respuesta del sensor largo y una sensibilidad menos importante (véase el documento [7]).

Más recientemente, han aparecido asimismo los nanotubos de carbono como materiales adsorbentes interesantes para su utilización en sensores del tipo gravimétrico. En efecto, los nanotubos de carbono poseen una estructura tubular que ofrece una relación superficie / volumen importante, una gran movilidad electrónica, así como una importante reactividad química, con numerosas posibilidades de funcionalización en su superficie carbonada. Sin embargo, es difícil obtener un depósito uniforme y reproducible de nanotubos de carbono. En efecto, debido a su estructura alargada, los nanotubos de carbono son relativamente difíciles de dispersar. La obtención de un depósito uniforme suele requerir la adición de surfactante en la solución de preparación o de una matriz orgánica como el araquidato de cadmio cuando se realiza el depósito mediante el método de Langmuir-Blodgett (véase por ejemplo el documento [8]). Ahora bien, estos aditivos o residuos orgánicos pueden persistir en la capa de nanotubos de carbono, incluso tras el enjuague de la capa, y pueden alterar la selectividad del sensor.

Es asimismo posible depositar capas de óxidos metálicos en sensores resonadores acústicos para realizar la detección de gases reductores como el dihidrógeno. El trióxido de tungsteno parece distinguirse como uno de los materiales más prometedores para esta aplicación (véase el documento [9]). Sin embargo, este tipo de capa sensible está reservado a la detección de algunos gases reductores como NH_3, O_3, NO_X, H_2S y H_2.

Finalmente, se sabe que se puede utilizar una capa de diamante como capa sensible (véase el documento [10]). El diamante es un material especialmente apreciable ya que es extremadamente estable químicamente y posee una amplia ventana electroquímica. Sin embargo, una capa de diamante solo puede depositarse en algunos materiales piezoeléctricos que pueden soportar las elevadas temperaturas necesarias para la formación mediante deposición química en fase vapor de la capa de diamante.

Exposición de la invención

Como se acaba de ver, las capas sensibles propuestas en la técnica anterior presentan inconvenientes. Por lo tanto, el inventor se ha fijado como objetivo elaborar una capa sensible que pueda depositarse en un transductor gravimétrico del tipo resonador acústico de manera uniforme y reproducible, y que pueda adsorber numerosos tipos de especies químicas o bioquímicas.

Se alcanza este objetivo mediante un sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico, que comprende:

- un transductor gravimétrico del tipo resonador acústico,

- una capa, denominada capa sensible, capaz de adsorber una o varias especies químicas o bioquímicas determinadas, con dicha capa sensible formada en una cara del transductor gravimétrico del tipo resonador acústico;

caracterizado porque la capa sensible comprende un polvo de diamante cuyos granos son de tamaño nanométrico y forman un apilamiento tridimensional.

En lo anterior y en adelante, el término “tamaño” aplicado a granos designa la mayor dimensión de estos granos, y el término “nanométrico” significa superior o igual a 1 nanómetro e inferior a 1.000 nanómetros.

Para determinar el tamaño de los granos de diamante, se puede utilizar por ejemplo el método de difusión dinámica de la luz a través una dispersión de los polvos de diamante en un disolvente adecuado.

Se recuerda además que el término “granos” designa partículas cuya relación del mayor tamaño sobre el menor tamaño es inferior o igual a 5. Por lo tanto los granos pueden ser esféricos o casi esféricos, cúbicos o casi cúbicos, romboédricos o casi romboédricos, etc.

En adelante, se podrá utilizar el término “nanopolvo de diamante” en lugar de la expresión “polvo de diamante cuyos granos son de tamaño nanométrico”, entendiéndose que el “nanopolvo” designa un conjunto de granos cuya mayor dimensión es superior o igual a 1 nanómetro e inferior a 1.000 nanómetros.

Se obtiene una capa que comprende polvo de diamante, es decir granos que están disociados unos con relación a otros. Como los granos son de tamaño nanométrico, la capa mantiene su cohesión gracias a las fuerzas de cohesión química del tipo Van del Walls que se estableces en los granos.

Preferiblemente, la capa sensible está constituida únicamente del polvo de diamante cuyos granos son de tamaño nanométrico.

Ventajosamente, el transductor gravimétrico del tipo resonador acústico es un transductor piezoeléctrico.

La estructura de un transductor piezoeléctrico es conocida por el especialista en la materia. Un transductor piezoeléctrico comprende una capa (o un sustrato) de material piezoeléctrico, un primer electrodo y un segundo electrodo conductores formados en una misma cara o en dos caras distintas de dicha capa de material piezoeléctrico. La capa sensible, al estar formada en una cara del transductor piezoeléctrico, va a estar formada en la cara de la capa de material piezoeléctrico que comprende el primero y/o el segundo electrodo conductor.

Según una primera variante, el transductor piezoeléctrico es un transductor de onda acústica de superficie (SAW).

Según una segunda variante, el transductor piezoeléctrico es un transductor con microbalanza de cuarzo (MBQ).

Según una tercera variante, el transductor piezoeléctrico es un transductor elegido entre un transductor del tipo "Dispositivos de ondas de flexión" (FPW para "Flexural Plate Wave" en inglés), un transductor de ondas acústicas de volumen (FBAR para "Film Bulk Acoustic Resonator" en inglés) o un transductor del tipo resonador de onda acústica de volumen en modo armónico elevado (HBAR para "High-tone Bulk Acoustic Resonator" en inglés).

Ventajosamente, el transductor gravimétrico del tipo resonador acústico es un transductor con micropalanca.

Cabe subrayar que el funcionamiento de estos distintos transductores acústicos (SAW, MBQ, etc.) se describe de manera intensiva en la literatura y es conocido del especialista en la materia.

Preferiblemente, el tamaño de los granos está comprendido entre 1 nm y 200 nm.

Ventajosamente, los granos del polvo de diamante tienen un diámetro comprendido entre 1 nm y 50 nm.

Ventajosamente, los granos del polvo de diamante tienen un diámetro comprendido entre 1 nm y 15 nm, preferiblemente entre 5 nm y 15 nm.

Ventajosamente, los granos del polvo de diamante están oxidados en su superficie.

Ventajosamente, unas moléculas con grupos funcionales capaces de reaccionar específicamente con un grupo funcional de las especies químicas o bioquímicas que deben ser captadas se trasplantan en la superficie de los granos del polvo de diamante. Preferiblemente, las moléculas trasplantadas en la superficie de los granos del polvo de diamante son macromoléculas elegidas entre las porfirinas, las ftalocianinas, las corroles o complejos metálicos de las mismas.

La invención se refiere asimismo a un dispositivo de detección de especies químicas o bioquímicas que comprende al menos dos sensores químicos o bioquímicos gravimétricos del tipo resonador acústico como los definidos anteriormente en el caso particular en que los granos de polvo de diamante comprenden moléculas trasplantadas en su superficie. En este caso, los grupos funcionales de las moléculas trasplantadas en la superficie de los granos del polvo de diamante de una primera capa sensible pueden ser distintos de los grupos funcionales de las moléculas trasplantadas en la superficie de los granos del polvo de diamante de una segunda capa sensible entre las capas sensibles de dichos al menos dos sensores químicos o bioquímicos gravimétricos del tipo resonador acústico.

Los dispositivos definidos anteriormente permiten realizar multisensores. Por ejemplo, estos dispositivos pueden ser una nariz electrónica.

La invención se refiere asimismo a la utilización de una capa de polvo de diamante cuyos granos son de tamaño nanométrico como capa sensible que depositar en un transductor gravimétrico del tipo resonador acústico, para formar un sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico, como el descrito anteriormente.

Ventajosamente, el tamaño de los granos está comprendido entre 1 nm y 200 nm.

Finalmente, la invención se refiere a un procedimiento de realización de un sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico como el descrito anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

a) suministro de una solución que comprende polvo de diamante disperso, cuyos granos son de tamaño nanométrico;

b) formación de una capa de polvo de diamante en una cara del transductor gravimétrico del tipo resonador acústico utilizando la solución proporcionada en la etapa a).

Según un primer modo de realización, la solución de la etapa a) se obtiene dispersando polvo de diamante, cuyos granos son de tamaño nanométrico, en agua o etanol.

Según un segundo modo de realización, la solución de la etapa a) se obtiene oxidando la superficie de los granos de un polvo de diamante, siendo los granos de tamaño nanométrico, y dispersando dichos granos en agua o etanol.

Según un tercer modo de realización, la solución de la etapa a) se obtiene realizando las siguientes etapas:

- oxidación de la superficie de los granos de un polvo de diamante, siendo los granos de tamaño nanométrico;

- formación de una solución mediante dispersión de dichos granos oxidados en un disolvente adecuado, preferiblemente agua o etanol;

- incorporación, en la solución, de reactivos químicos que permiten el trasplante preferiblemente covalente de grupos funcionales en los granos oxidados del polvo de diamante.

Según un cuarto modo de realización, la solución de la etapa a) se obtiene realizando las siguientes etapas:

- hidrogenación de la superficie de los granos de un polvo de diamante, siendo los granos de tamaño nanométrico;

- formación de una solución mediante introducción en una solución de dichos granos hidrogenados en un disolvente adecuado para las futuras reacciones de trasplante;

- incorporación, en la solución, de reactivos químicos que permitan el trasplante, preferiblemente covalente, de grupos funcionales en los granos hidrogenados del polvo de diamante, con el trasplante permitiendo una dispersión de los granos inicialmente hidrogenados en la solución.

Cabe subrayar que el polvo de diamante hidrogenado es muy insoluble en la mayoría de disolventes, en particular en etanol o agua. Por el contrario, cuando se coloca en un disolvente adecuado, puede dispersarse en el disolvente a medida que se trasplantan grupos funcionales en su superficie.

En el tercero y cuarto modo de realización descrito anteriormente, se precisa que el trasplante de los grupos funcionales puede efectuarse en una o varias etapas sucesivas en términos de reacciones químicas.

Ventajosamente, el tamaño de los granos está comprendido entre 1 nm y 200 nm.

Según un primer modo de realización, la etapa b) se obtiene sumergiendo el transductor gravimétrico del tipo resonador acústico en la solución proporcionada en la etapa a) y secando el transductor mediante un flujo de gas inerte.

Según un segundo modo de realización, se obtiene la etapa b) mediante deposición por centrifugación de la solución proporcionada en la etapa a) en una cara del transductor gravimétrico del tipo resonador acústico, y secado del transductor mediante flujo de gas inerte.

Según un tercer modo de realización, se obtiene la etapa b) mediante pulverización de la solución proporcionada en la etapa a) en una cara del transductor gravimétrico del tipo resonador acústico, y secado del transductor mediante flujo de gas inerte.

En los tres modos de realización anteriores, el gas inerte puede ser, por ejemplo, argón.

Breve descripción de los dibujos

La invención se entenderá mejor y otras ventajas y particularidades aparecerán mediante la lectura de la siguiente descripción, proporcionada a modo de ejemplo no limitativo y acompañada de los dibujos adjuntos, en los cuales:

- la figura 1 representa un grano de nanopolvo de diamante trasplantado por una sal de diazonio;

- la figura 2 representa, según una vista en corte, una capa sensible a base de nanopolvo de diamante según la invención, con la capa sensible funcionalizada y dispuesta en la superficie de un transductor acústico (del que solo se representa la superficie);

- la figura 3 representa una vista desde arriba de un sensor del tipo SAW que comprende una capa sensible a base de nanopolvo de diamante según la invención;

- la figura 4 representa una vista en corte de un sensor del tipo SAW que comprende una capa sensible a base de nanopolvo de diamante según la invención;

- la figura 5 es un gráfico que representa las sucesivas respuestas a tres exposiciones de vapor de xileno de un sensor SAW que no comprende capa sensible y de un sensor SAW que comprende una capa de nanopolvo de diamante según la invención;

- la figura 6 es un gráfico que representa una medición comparativa de la respuesta de dos sensores SAW funcionalizados con nanopolvos de diamante que comprenden distintas terminaciones de superficie, durante una exposición a vapores químicos de xileno, y de DMMP;

- la figura 7 representa una vista en corte de un sensor del tipo microbalanza de cuarzo que comprende una capa sensible a base de nanopolvo de diamante según la invención.

Exposición detallada de modos de realización particulares

La invención consiste en utilizar nanopolvo de diamante como material sensible dispuesto en un transductor gravimétrico del tipo resonador acústico para realizar un sensor químico o bioquímico.

Es importante que los granos del polvo de diamante sean, por una parte, partículas cuya relación entre la mayor dimensión y la menor dimensión es inferior o igual a 5 y, por otra parte, que tengan dimensiones nanométricas, es decir inferiores a 1.000 nm y superiores o iguales a 1 nm. Preferiblemente, los granos son esféricos o casi esféricos y poseen dimensiones comprendidas entre 200 nm y 1 nm. En efecto, cuanto más finos son los granos del polvo de diamante, más homogéneos son los depósitos realizados con este polvo, más importante es la superficie disponible para captar las moléculas y, al final, mayor es la sensibilidad del sensor.

El nanopolvo de diamante utilizado es preferiblemente polvo de detonación (polvo obtenido mediante detonación, por ejemplo, de TNT (trinitrotolueno)), debido a la escasez de su tamaño (de 5 a 15 nanómetros para el nanopolvo primario).

Alternativamente, el nanopolvo puede obtenerse asimismo mediante trituración de polvo de diamante de tamaño más grueso. El diámetro de interés del nanopolvo de diamante será típicamente del orden de 1 a 50 nm.

En ambos casos, el corazón del nanopolvo está compuesto en su gran mayoría por carbono hibridado SP3, no dopado y, por lo tanto, intrínsecamente aislante.

El nanopolvo de diamante puede utilizarse en tres formas posibles, es decir en una forma bruta (no tratado), en una forma tratada en superficie con objeto de que el polvo sea más homogéneo y reproducible, y eventualmente para que sea en parte selectivo, y en una forma trasplantada con funciones químicas o biológicas específicamente elegidas para que el nanopolvo tenga una afinidad especialmente elevada con los analitos (especies químicas o bioquímicas) que detectar.

Por lo tanto, el nanopolvo de diamante puede utilizarse bruto, si fuese necesario después purificarlo, como en el caso del polvo de detonación.

Puede asimismo tratarse física o químicamente con objeto de modificar su terminación química de superficie. Cuando no se trata el nanopolvo de diamante, los átomos de carbono de la superficie del nanopolvo están generalmente terminados por diversas funciones como, por ejemplo, grupos hidróxilos, carboxílicos, y/o enlaces éter. La tasa de recubrimiento de las distintas terminaciones puede variar considerablemente en función del origen del nanopolvo. Con objeto de obtener una superficie más homogénea y reproducible, el nanopolvo de diamante puede oxidarse en superficie, bien mediante exposición a un plasma gaseoso que contenga una adecuada proporción de oxígeno, bien procediendo a un recocido a alta temperatura en una atmósfera controlada que contenga asimismo oxígeno, bien por vía líquida en una solución muy oxidante. La solución oxidante será típicamente una solución ácida o una mezcla de ácidos (por ejemplo ácido sulfúrico H_2SO_4 y ácido nítrico HNO_3), una mezcla piraña (agua oxigenada y ácido sulfúrico, H_2O_2 + H_2SO_4) o cualquier otra solución oxidante habitualmente utilizada por el especialista en la materia para el tratamiento de superficies de diamante (ácido sulfocrómico, especies oxidantes en medios ácidos hirvientes, etc.). El nanopolvo así oxidado podrá entonces depositarse, tras su tratamiento, en el transductor acústico.

Finalmente, los grupos funcionales pueden trasplantarse en la superficie del nanopolvo de diamante con objeto de hacer más selectivas las interacciones entre el nanopolvo de diamante y el compuesto químico o bioquímico por detectar. Los grupos trasplantados se eligen generalmente de manera a tener un carácter fisicoquímico complementario con el del compuesto por detectar. Por ejemplo, podrá tratarse de grupos ácidos o básicos que permitan un enlace hidrógeno con el compuesto por detectar, o de grupos polares que permitan una interacción electroestática con el compuesto por detectar.

Alternativamente, los grupos químicos trasplantados pueden ser macromoléculas pertenecientes a la familia de las porfirinas, las ftalocianinas o las corroles y, más concretamente, complejos metálicos de estos mismos compuestos.

Las técnicas de trasplante consisten generalmente en crear un enlace covalente entre los átomos de carbono de la superficie del diamante con uno o varios átomos de la molécula que trasplantar. Generalmente, el trasplante se efectúa en una superficie de diamante tratada. El tratamiento consiste en oxidar la superficie con uno de los métodos descritos anteriormente. Alternativamente, el nanopolvo de diamante puede hidrogenarse en superficie en un plasma gaseoso de hidrógeno. A continuación, se trasplanta un precursor en la superficie tratada. Este precursor será, por ejemplo, una sal de diazonio, un silano o un aminoalcano insaturado (por ejemplo el 10-aminodec-1-eno). El grupo químico o biológico que comprende un carácter fisicoquímico complementario con el del analito por detectar se une a continuación a este precursor trasplantado en la superficie del grano del nanopolvo de diamante. Por lo tanto, la química del carbono ofrece numerosas posibilidades de trasplante de grupos químicos o biológicos diversos en la superficie del nanopolvo de diamante.

Por ejemplo, en la figura 1 se ha representado un grano 1 de nanopolvo de diamante trasplantado por una molécula 3 que, en este caso, es una sal de diazonio. El grupo funcional 2 de la molécula es aquí $-NH_2$. Esta terminación amina puede favorecer la detección de algunos compuestos que comprenden una función ácida.

El nanopolvo de diamante, en su forma bruta, tratada o trasplantada, se deposita a continuación en una cara del transductor acústico. La capa de nanopolvo puede depositarse según una capa continua o según un motivo en lugares seleccionados de una superficie del transductor. El depósito puede realizarse:

- mediante inmersión del transductor en una solución que contiene el nanopolvo disperso en un líquido adecuado;

- mediante deposición por centrifugación a partir de una solución de nanopolvo de diamante disperso en un líquido adecuado;

- mediante un método de pulverización adecuado (por ejemplo mediante electronebulización);

- mediante cualquier otro método de depósito conocido por el especialista en la materia, especialmente mediante cualquier método que permita depositar el nanopolvo selectivamente en una superficie (por ejemplo mediante *patterning*).

A modo de ejemplo, la figura 2 representa una vista en corte de una capa de nanopolvo de diamante 10, cuyos granos 1 son funcionalizados mediante trasplante de una función química de reconocimiento R, que se deposita en la superficie superior de un transductor acústico 100.

A continuación, se describen detalladamente varios modos de realización de un sensor del tipo gravimétrico según la invención, tomando el ejemplo de un sensor SAW.

Según un primer ejemplo, se realiza un sensor SAW que comprende una capa de nanopolvo de diamante no tratada. El sensor así obtenido se denomina no específico ya que no está dedicado a la detección de una especie química o bioquímica particular.

En nuestro ejemplo, el nanopolvo de diamante utilizado es el SP3 de Seki Technotron, USA. Este polvo de diamante tiene un tamaño medio de granos de 50 nanómetros y está disperso en una solución de etanol puro.

El transductor SAW utilizado es un transductor piezoeléctrico 100 que comprende un sustrato piezoeléctrico 40 de $LiTaO_3$ en el que dos peines 20, 30 de oro, formados por dos electrodos interdigitados (21, 22 y 31, 32), son depositados en una misma cara del sustrato piezoeléctrico, como se muestra en la figura 3. Este transductor SAW funciona con una frecuencia de resonancia de 433 MHz.

Se lava el transductor SAW mediante sucesivos enjuagues en acetona, isopropanol y en agua desionizada y, a continuación, se seca mediante un flujo de argón.

Más adelante, se sumerge el transductor SAW en una solución de nanopolvo de diamante obtenida dispersando el referido nanopolvo SP3 en una solución de etanol no diluida, durante 3 minutos exactos, y se enjuaga inmediatamente con agua desionizada y, finalmente, se seca con un flujo de argón.

Se obtiene así un sensor SAW 200 que comprende una capa sensible 10 de nanopolvo de diamante depositada de manera muy homogénea en una cara del transductor SAW 100. En la figura 3, la capa sensible 10 está dispuesta en la cara del sustrato piezoeléctrico 40 que comprende los dos peines 20 y 30, y está localizada entre estos dos peines.

Ventajosamente, se puede disponer una capa guía entre el sustrato piezoeléctrico y la capa sensible con objeto, por una parte, de mejorar las propiedades acústicas del sensor, en particular el acoplamiento de la onda acústica que se propaga en la superficie del transductor hacia la capa sensible, con el fin de que el transductor sea más sensible y, por otra parte, con el fin de proteger físicamente la superficie del transductor y los electrodos. En la figura 4, se

deposita una capa guía 50 de SiO_2 en la cara del material piezoeléctrico 40 que comprende los dos peines 20 y 30, de manera a recubrir por completo esta cara y los dos peines. Por lo tanto, la capa sensible 10 se depositará sobre esta capa guía 50.

El sensor SAW obtenido se prueba bajo vapores de xileno y se compara la respuesta con la obtenida con un mismo sensor SAW testigo que no comprende una capa sensible. Se miden las sucesivas respuestas de dos sensores SAW a tres exposiciones de vapor de xileno en aire sintético seco (concentración 2.500 ppm). Los resultados se muestran en la figura 5: la curva en trazo discontinuo representa la respuesta del sensor SAW testigo y la curva en trazo lleno representa la respuesta del sensor SAW que comprende una capa de nanopolvo de diamante no tratada según la invención. Como se puede observar, la respuesta del sensor modificado por la incorporación de una capa sensible de nanopolvo de diamante es típicamente cuatro veces superior a la del sensor SAW testigo en términos de amplitud de señal.

Según un segundo ejemplo, se realiza un sensor SAW parcialmente específico. Para ello, se utiliza un nanopolvo de diamante tratado en superficie.

Se dice que un sensor es parcialmente específico cuando está funcionalizado de manera que su funcionalización le permita aumentar su sensibilidad a una o varias familias de compuestos en particular, no a un único compuesto. Por ejemplo, se pueden funcionalizar dos sensores distintamente, de tal manera que el primer sensor sea muy sensible a una familia de compuestos A, mientras que el segundo sensor será más sensible a una familia de compuestos B. De este modo, cuando se expone el primer sensor a un compuesto de la familia B, este sensor ofrece una respuesta no despreciable, pero mucho más débil que en el caso del segundo sensor.

Los sensores SAW utilizados son los mismos que el descrito anteriormente, es decir un transductor piezoeléctrico que comprende un sustrato piezoeléctrico de $LiTaO_3$, sobre el que se depositan unos peines interdigitados de oro y que funciona a una frecuencia de resonancia de 433 MHz.

Dos transductores SAW se lavan mediante sucesivos enjuagues en acetona, isopropanol y agua desionizada. A continuación, se secan los dos transductores SAW mediante un flujo de argón.

Se sumerge el primer transductor durante 3 minutos exactos en una solución de nanopolvo de diamante obtenida mediante dispersión de nanopolvo de diamante SP3 de Seki Technotron USA, con un tamaño medio del grano de 50 nanómetros, en una solución de etanol no diluida.

El análisis XPS (“X-ray photoemission spectroscopy”) del nanopolvo SP3 ha mostrado que este polvo posee una variedad de terminaciones de superficie (hidróxilo, carboxílico, enlaces éter, etc.). Este polvo posee un potencial zeta positivo de +40 mV.

El segundo sensor recibe el mismo tratamiento con un nanopolvo de diamante distinto, disperso en una solución de etanol no diluida. Se elige el nanopolvo SYNDIA de Vanmoppes, en Suiza, con la referencia 11247, grado 0-0,02 GAF, 14,8 quilates/kg.

Este polvo de diamante ha sido tratado por el proveedor para tener mayoritariamente en superficie terminaciones carboxílicas (-COOH). Esta solución de nanopolvo posee un potencial zeta negativo de -35 mV.

Inmediatamente después de haber sido sumergidos durante 3 minutos en sus respectivas soluciones, se enjuagan los dos transductores SAW con agua desionizada, y se secan mediante un flujo de argón: se obtienen así dos sensores SAW que comprenden una capa sensible a base de nanopolvo de diamante.

Se prueban simultáneamente los dos sensores SAW así obtenidos para la detección del xileno, y del dimetil metilfosfonato (DMMP). El resultado se muestra en la figura 6, donde la curva en trazo continuo representa el primer sensor SAW y la curva en trazo discontinuo representa el segundo sensor SAW. Se observa que los dos sensores tienen distintas sensibilidades: el primer sensor capta con mayor facilidad el DMMP, mientras que el segundo capta con mayor facilidad el xileno. La utilización de dos tipos de nanopolvos funcionalizados con distintos grupos funcionales, y que posean por lo tanto distintos estados de superficie, permite invertir el orden de las sensibilidades de ambos sensores a los vapores de test y, por lo tanto, aportar una selectividad parcial a los sensores.

Según un tercer ejemplo, se realiza un sensor parcialmente específico, es decir un sensor capaz de captar varios analitos específicos. Se utiliza para ello un nanopolvo de diamante trasplantado en superficie por una sal de diazonio.

El nanopolvo de diamante utilizado es, por ejemplo, el polvo de detonación SYNDIA de Vanmoppes, Suiza, con la referencia 11247, grado 0-0,02 GAF, 14,8 quilates/kg. Este polvo posee un potencial zeta negativo y es soluble en agua. Se dispersa en una solución no diluida de etanol.

El trasplante del nanopolvo se realiza de la siguiente manera: por una parte, se añaden 69 mg de $NaNO_2$ a 10 mL de

esta solución de nanopolvo (solución 1); por otra parte, se preparan 25 mL de una solución acuosa de HCl (0,5M) en la que se disuelve 0,297 mg de 1,4-fenilendiamina (solución 2). A continuación, se enfrían ambas soluciones a 5 grados Celsius.

A continuación, se coloca la solución 1 en un baño de hielo y se agita la solución por medio de un agitador magnético. En esta solución 1, se vierte progresivamente la solución 2, y la mezcla reaccional se conserva en el baño de hielo con agitación magnética durante una hora. Finalmente, se devuelve la solución obtenida a temperatura ambiente. La solución así obtenida contiene un nanopolvo trasplantado.

A continuación, es necesario limpiar el nanopolvo trasplantado. Para ello, se centrifuga la solución obtenida, y el precipitado de nanopolvo se aísla del líquido y se dispersa de nuevo por medio de ultrasonidos en agua destilada. Se repite esta operación cinco veces. Finalmente, se dispersa el nanopolvo mediante ultrasonidos una última vez en agua destilada.

El depósito de nanopolvo de diamante funcionalizado en el transductor SAW se obtiene mediante inmersión del transductor SAW en esta solución de nanopolvo, y secado del transductor SAW mediante flujos de argón: se obtiene entonces un sensor SAW que comprende una capa de nanopolvo de diamante funcionalizado.

Procediendo de esta manera, es posible trasplantar de forma covalente grupos del tipo fenilamina en la superficie de los granos del nanopolvo de diamante (véase por ejemplo la figura 1).

El revestimiento obtenido es muy rico en grupos funcionales del tipo $-NH_2$, lo que favorece la absorción, en la capa sensible del sensor SAW, de compuestos volátiles que comprenden una función ácida.

De la misma manera, otras sales de diazonio podrían trasplantarse en la superficie de los granos de nanopolvo de diamante. Por ejemplo, se puede trasplantar una función ácida sustituyendo la 1,4-fenilendiamina por ácido 4-aminobenzoico.

Se acaban de describir modos de realización de un sensor SAW. Sin embargo, es posible realizar otros tipos de sensores con una capa sensible de nanopolvo de diamante como, por ejemplo, un transductor piezoeléctrico o acústico del tipo MBQ, micropalanca, FPW, FBAR o HBAR o cualquier otro resonador acústico del tipo gravimétrico. A modo de ejemplo, la figura 7 muestra, en una vista en corte, un sensor gravimétrico 200 del tipo microbalanza de cuarzo MBQ con una capa sensible 10 de nanopolvo de diamante: una capa de material piezoeléctrico 40 de cuarzo queda atrapada entre una primera capa metálica que sirve de primer electrodo 21 y una segunda capa metálica que sirve de segundo electrodo 31, y una capa sensible a base de nanopolvo de diamante 10 está dispuesta en el primer electrodo 21.

Un sensor que comprende una capa de nanopolvo de diamante según la invención puede utilizarse en numerosos ámbitos, en particular en cualquier aplicación que requiera la detección química o bioquímica, especialmente en fase vapor, tanto para la seguridad antiterrorista como el control medioambiental o industrial, donde se deben detectar pequeñas concentraciones de compuestos químicos o bioquímicos.

Por ejemplo, un sensor semejante puede utilizarse para realizar una nariz electrónica, capaz de detectar la presencia de una o varias moléculas particulares. En este ejemplo, se han realizado varios sensores funcionalizando transductores acústicos mediante la incorporación de capas sensibles poco selectivas, pero cuya selectividad varia de un sensor a otro. Cada sensor comprende una capa de nanopolvo de diamante distinta: los grupos funcionales trasplantados en el nanopolvo de diamante son distintos para cada capa sensible. A continuación, se integran los sensores en un dispositivo que comprende, por una parte, medios que permiten al mismo tiempo un muestreo de los productos por detectar o analizar y, por otra parte, una electrónica de adquisición simultánea de las señales de cada sensor. Un análisis multivariable adecuado permite tratar los datos recibidos durante la exposición a un compuesto o a una mezcla de compuestos químicos con el fin de reconocer una “huella” de las sustancias analizadas. Este dispositivo puede servir para el control de calidad en la industria alimentaria, para el control del aire medioambiental o como ayuda al diagnóstico en el ámbito médico.

También es posible utilizar una capa de nanopolvo de diamante según la invención para diseñar un detector de cromatografía en fase gaseosa. Para ello, se deposita nanopolvo de diamante no tratado o que ha recibido un tratamiento de homogeneización (oxidación) en un transductor del tipo SAW. Se coloca el sensor obtenido corriente abajo de una columna de cromatografía fase gaseosa para servir de detector. Los compuestos separados en la columna de cromatografía se detectan secuencialmente a la salida de la columna. El fenómeno de detección se basa en la absorción no específica (dado que el nanopolvo no está funcionalizado) de las moléculas en el nanopolvo. El nanopolvo ofrece una mayor superficie de absorción y permite, por lo tanto, aumentar la sensibilidad del detector, a la vez que posee un coeficiente de difusión elevado para permitir una respuesta rápida del detector.

Según un tercer ejemplo de aplicación, se puede utilizar una capa sensible de nanopolvo de diamante para realizar un detector portátil que permite detectar productos en forma de trazas. Para ello, se deposita en un transductor acústico una capa de nanopolvo de diamante funcionalizada mediante una función de reconocimiento muy

específica (por ejemplo, para un acoplamiento cuerpo-anticuerpo). El sensor obtenido se coloca en un detector portátil para la detección de productos específicos en estado de traza. Este dispositivo puede ser un detector de fugas en una línea de gas, una herramienta de protección personal frente a una exposición a un compuesto muy tóxico (por ejemplo un agente neurotóxico de guerra) o un detector de sustancias ilícitas (cocaína, etc.).

Las ventajas del nanopolvo de diamante con relación a las capas sensibles utilizadas en la técnica anterior para realizar capas sensibles destinadas a ser depositadas en transductores acústicos son múltiples. En particular, permite:

- facilitar el depósito de capas sensibles homogéneas, ofreciendo una respuesta más reproducible entre un sensor y otro;

- aumentar la superficie activa de absorción de las moléculas por detectar y aumentar así la sensibilidad del sensor;

- limitar parámetros distintos de la masa que puedan afectar a las propiedades acústicas de la capa sensible con relación a otras capas sensibles de la técnica anterior;

- permitir el trasplante covalente en la superficie del nanopolvo de diamante (constituida por carbono) de un gran número de grupos funcionales elegidos por su gran afinidad con las moléculas por detectar.

Utilizando el nanopolvo de diamante, es posible controlar perfectamente el estado de superficie de la capa sensible en la que quedan atrapadas las especies químicas o bioquímicas. Es asimismo posible funcionalizar la capa sensible para aumentar su selectividad. Esto es posible ya que, como la capa sensible está realizada partir de un polvo de diamante con granos de tamaños nanométricos, la superficie y el grosor de la capa sensible son uniformes, por una parte y, por otra parte, la superficie de la capa sensible está constituida esencialmente por átomos de carbono. Ahora bien, la química del carbono ofrece numerosas posibilidades de trasplante de grupos químicos o biológicos diversos. Por lo tanto, es fácil trasplantar grupos funcionales en la superficie del nanopolvo de diamante.

La capa sensible de nanopolvo de diamante según la invención es homogénea. En efecto, como los granos del polvo de diamante son de tamaños nanométricos, la relación superficie / volumen de los granos del polvo es elevada, lo que tiene como consecuencia que los granos vienen a adherirse espontáneamente en las superficies encontradas, mayoritariamente por fuerzas de Van Der Waals. Por lo tanto, un método sencillo para depositar el nanopolvo en la superficie de un transductor consiste en sumergir el transductor en una solución de nanopolvo bien dispersa. La cantidad de nanopolvo depositada será entonces función del tiempo de inmersión en la solución.

Se pueden utilizar asimismo otros métodos de depósito, que no requieren la incorporación de aditivos en la solución de nanopolvo (como, por ejemplo, surfactantes) como, por ejemplo la deposición mediante centrifugación de una solución dispersa de nanopolvo o la deposición mediante electronebulización. La condición necesaria y suficiente para la obtención de un depósito uniforme es la dispersión uniforme del nanopolvo de diamante en la solución de preparación.

Los métodos para dispersar nanopolvo de diamante bruto u oxidado en agua o etanol son conocidos. Si el nanopolvo de diamante está funcionalizado mediante funciones de reconocimiento específico, es posible que el polvo sea más difícil de dispersar. Sin embargo, debido a su geometría casi esférica, los granos del nanopolvo de diamante siguen siendo más fáciles de dispersar en solución que, por ejemplo, los nanotubos de carbono de la técnica anterior.

La utilización de capas sensibles en transductores acústicos requiere un control estricto de las propiedades de la capa sensible, especialmente el grosor, la uniformidad y la adherencia de la capa sensible, con objeto de obtener prestaciones suficientes y reproducibles. El nanopolvo de diamante presenta la ventaja de poder depositarse en capas delgadas de manera muy homogénea y reproducible en gran número de superficies sólidas, especialmente en las superficies que constituyen los transductores acústicos, es decir los metales utilizados para fabricar los electrodos de los transductores (generalmente de oro, platino o aluminio), así como los materiales piezoeléctricos que constituyen el transductor (óxido de cinc (ZnO), nitruro de aluminio (AlN), cuarzo, tantalato de litio ($LiTaO_3$), niobato de litio ($LiNbO_3$)) o algunas capas de guía de onda depositadas en los transductores para mejorar sus prestaciones acústicas.

Por otra parte, una capa de nanopolvo de diamante ofrece una superficie activa muy importante. Esto permite ofrecer más sitios de interacción con las especies químicas o bioquímicas por detectar y, por lo tanto, una mayor sensibilidad del sensor. El coeficiente de difusión a través de la capa se incrementa asimismo con relación a capas sensibles de otros tipos, por ejemplo películas de polímeros. En consecuencia, se reduce significativamente el tiempo de respuesta de los sensores.

Además, el nanopolvo de diamante es químicamente inerte. Debido a esto, la estabilidad en el largo plazo de la capa sensible queda mejorada con relación, por ejemplo, a ciertas películas de polímeros que pueden experimentar un envejecimiento bien conocido por el especialista en la materia. Por lo tanto, se incrementa generalmente la vida

útil del sensor, mientras que su deriva en el tiempo disminuye. Cuando el nanopolvo de diamante está funcionalizado, es posible observar un envejecimiento debido a la alteración, en el tiempo, de la superficie trasplantada. Sin embargo, el trasplante se efectuará generalmente mediante enlaces covalentes que, en el caso de algunos, son conocidos por ser muy estables en el tiempo.

Otra ventaja de la invención particular de los transductores acústicos cuyo funcionamiento se basa en las ondas de superficie, como los transductores SAW, se refiere al modo de funcionamiento de estos sensores. En efecto, durante la utilización de un transductor acústico cuyo funcionamiento se basa en las ondas de superficie, cualquier variación de las propiedades acústicas en la superficie del sensor, especialmente las variaciones debidas a los parámetros intrínsecos del material de superficie del sensor, contribuye a hacer variar la frecuencia de resonancia del sensor. El hecho de que la capa sensible sea de nanopolvo de diamante aporta numerosas ventajas con relación a la técnica anterior, ya que:

- Por una parte, cuando el nanopolvo de diamante no está funcionalizado, es entonces intrínsecamente aislante. Por lo tanto, al contrario que los nanotubos de carbono, por ejemplo, que, debido a la configuración SP2 de los átomos de carbono que los constituyen, son intrínsecamente conductores o semiconductores, los efectos electroacústicos en la superficie del transductor se vuelven despreciables cuando se utiliza nanopolvo de diamante como capa sensible. De este modo, solo el aumento de la masa de la capa sensible, procedente de la absorción de especies químicas o bioquímicas en la capa sensible, hace variar la frecuencia de resonancia del transductor.

- Por otra parte, la naturaleza física del nanopolvo de diamante, en particular la ausencia de cadenas de polímeros en la capa sensible, así como la geometría casi esférica (en oposición a los nanotubos de carbono), hace que la capa sensible sea muy poco elástica. Por lo tanto, se reducen asimismo los efectos viscoelásticos en la superficie de los transductores.

En consecuencia, el uso de nanopolvo de diamante permite librarse de varios parámetros acústicos que pueden modificar la frecuencia de resonancia del transductor. Por lo tanto, el uso de nanopolvo de diamante permite al transductor acústico tender hacia un régimen gravimétrico, en el que solo el aumento de la masa de la capa sensible, procedente de la absorción de especies químicas o bioquímicas en la capa sensible, hace variar la frecuencia de resonancia del transductor. Esto permite mejorar la estabilidad y la fiabilidad del sensor, y mejorar potencialmente la relación señal/ruido del sensor.

Bibliografía

[1] “Polymer Films in Sensor Applications: Technology, Materials, Devices and their Characteristics”, G. Harsanyl, Technomics Publishing Co., Lancaster, Basel, 1995, pág. 435.

[2] “Acoustic wave microsensor arrays for vapor sensing”, J.W. Grate, Chem. Rev., 100, (2000), págs. 2627-2648.

[3] “Dewetting effect on polymer-coated surface accoustic wave vapor sensors”, J.W. Grate y R.A. McGill, Anal. Chem., 67, (1995), págs. 4015-4019.

[4] “Gas phase detection of explosives such as 2,4,6-trinitrotoluene by molecularly imprinted polymers”, Gudrun Bunte et al., Analytica Chimica Acta, 591, (2007), págs. 49-56.

[5] “Enhanced sensitivity of SAW gas sensor coated molecularly imprinted polymer incorporating high frecuency stability oscillator”, Wang Wen et al., Sensors and Actuators, B, 125, (2007), págs. 422-427.

[6] “The application of metalloporphyrins as coating material for quartz microbalance-based chemical sensors”. J.A.J. Brunink et al., Analytica Chimica Acta, 325, (1996), págs. 53-64.

[7] “Thickness Dependence of the Optical Anisotropy for Porphyrin Octaester Langmuir-Schaefer Films”, C. Goletti et al., Langmuir, 2002, 18, págs. 6881-6886.

[8] “Layered SAW gas sensor with sigle-walled carbon nanotube-based nanocomposite coating”, M. Penza et al., Sensors and Actuators, B, 127, (2007), págs. 168-178.

[9] “Bilayer structure for hydrogen detection in a surface acoustic wave sensor system”, W.P. Jakubik et al., Sens. Actuators, B, 82, (2002), págs. 265-271.

[10] EP 1 926 211, registrado el 20 de noviembre de 2007.

REIVINDICACIONES

1. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico (200), que comprende:

- un transductor gravimétrico del tipo resonador acústico (100),

- una capa, denominada capa sensible (10), capaz de adsorber una o varias especies químicas o bioquímicas determinadas, con dicha capa sensible formada en una cara del transductor gravimétrico del tipo resonador acústico;

caracterizado porque la capa sensible (10) comprende un polvo de diamante cuyos granos (1) son de tamaño nanométrico y forman un apilamiento tridimensional.

2. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 1, en el que la capa sensible (10) está constituida únicamente por el polvo de diamante cuyos granos (1) son de tamaño nanométrico.

3. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 1 o 2, en el que el transductor gravimétrico del tipo resonador acústico es un transductor piezoeléctrico.

4. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 3, en el que el transductor piezoeléctrico (100) es un transductor de onda acústica de superficie (SAW).

5. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 3, en el que el transductor piezoeléctrico (100) es un transductor de microbalanza de cuarzo (MBQ).

6. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 3, en el que el transductor piezoeléctrico es un transductor elegido entre un transductor de ondas de flexión (FPW), un transductor de ondas acústicas de volumen (FBAR) o un transductor de onda acústica de volumen en modo armónico elevado (HBAR).

7. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 1 o 2, en el que el transductor gravimétrico del tipo resonador acústico es un transductor de micropalanca.

8. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 1 o 2, en el que los granos (1) del polvo de diamante poseen un diámetro comprendido entre 1 nm y 200 nm.

9. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 8, en el que los granos (1) del polvo de diamante poseen un diámetro comprendido entre 1 nm y 50 nm.

10. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 8, en el que los granos (1) del polvo de diamante poseen un diámetro comprendido entre 1 nm y 15 nm.

11. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 1 o 2, en el que los granos (1) del polvo de diamante son oxidados en superficie.

12. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 1 o 2, en el que se trasplantan en la superficie de los granos (1) del polvo de diamante moléculas (3) con grupos funcionales (2) capaces de reaccionar específicamente con un grupo funcional de las especies químicas o bioquímicas que se deben captar.

13. Sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico según la reivindicación 12, en el que las moléculas (3) trasplantadas en la superficie de los granos (1) del polvo de diamante son macromoléculas elegidas entre las porfirinas, las ftalocianinas, las corroles o complejos metálicos de las mismas.

14. Dispositivo de detección de especies químicas o bioquímicas que comprende al menos dos sensores químicos o bioquímicos gravimétricos del tipo resonador acústico (200) como los definidos en la reivindicación 12 o 13, en el que los grupos funcionales (2) de las moléculas (3) trasplantadas en la superficie de los granos (1) del polvo de diamante de una primera capa sensible son distintos de los grupos funcionales de las moléculas trasplantadas en la superficie de los granos del polvo de diamante de una segunda capa sensible entre las capas sensibles de dichos al menos dos sensores químicos o bioquímicos gravimétricos del tipo resonador acústico.

15. Utilización de una capa de polvo de diamante cuyos granos (1) son de tamaño nanométrico como capa sensible (10) que depositar en un transductor gravimétrico del tipo resonador acústico (100), para formar un sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico (200), según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

16. Utilización de una capa de polvo de diamante según la reivindicación 15, en la que el tamaño de los granos (1) está comprendido entre 1 nm y 200 nm.

17. Procedimiento de realización de un sensor químico o bioquímico gravimétrico del tipo resonador acústico (200) como el descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende las siguientes etapas:

a) suministro de una solución que comprende polvo de diamante disperso, cuyos granos son de tamaño nanométrico;

b) formación de una capa de polvo de diamante en una cara del transductor gravimétrico del tipo resonador acústico utilizando la solución proporcionada en la etapa a).

18. Procedimiento de realización de un sensor químico o bioquímico según la reivindicación 17, en el que la solución de la etapa a) se obtiene dispersando polvo de diamante, cuyos granos son de tamaño nanométrico, en agua o etanol.

19. Procedimiento de realización de un sensor químico o bioquímico según la reivindicación 17, en el que la solución de la etapa a) se obtiene oxidando la superficie de los granos de un polvo de diamante, siendo los granos de tamaño nanométrico, y dispersando dichos granos en agua o etanol.

20. Procedimiento de realización de un sensor químico o bioquímico según la reivindicación 17, en el que la solución de la etapa a) se obtiene realizando las siguientes etapas:

- oxidación de la superficie de los granos de un polvo de diamante, siendo los granos de tamaño nanométrico;

- formación de una solución mediante dispersión de dichos granos oxidados en un disolvente adecuado, preferiblemente agua o etanol;

- incorporación, en la solución, de reactivos químicos que permiten el trasplante preferiblemente covalente de grupos funcionales en los granos oxidados del polvo de diamante.

21. Procedimiento de realización de un sensor químico o bioquímico según la reivindicación 17, en el que la solución de la etapa a) se obtiene realizando las siguientes etapas:

- hidrogenación de la superficie de los granos de un polvo de diamante, siendo los granos de tamaño nanométrico;

- formación de una solución mediante introducción en una solución de dichos granos hidrogenados en un disolvente adecuado para las futuras reacciones de trasplante;

- incorporación, en la solución, de reactivos químicos que permitan el trasplante, preferiblemente covalente, de grupos funcionales en los granos hidrogenados del polvo de diamante, con el trasplante permitiendo una dispersión de los granos inicialmente hidrogenados en la solución.

22. Procedimiento de realización de un sensor químico o bioquímico según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, en el que el tamaño de los granos (1) está comprendido entre 1 nm y 200 nm.

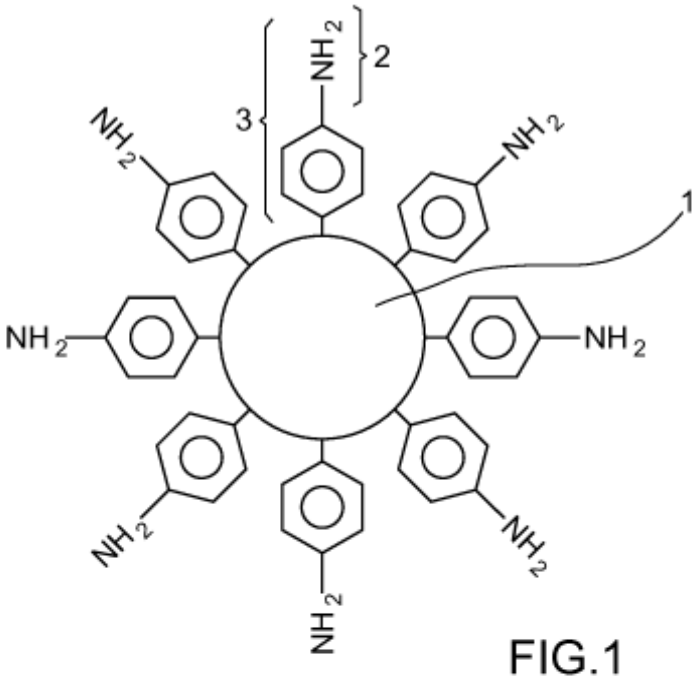

FIG.1

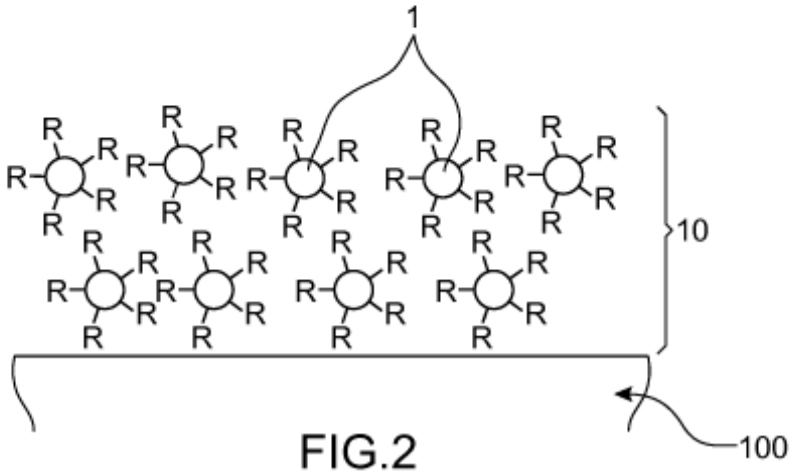

FIG.2

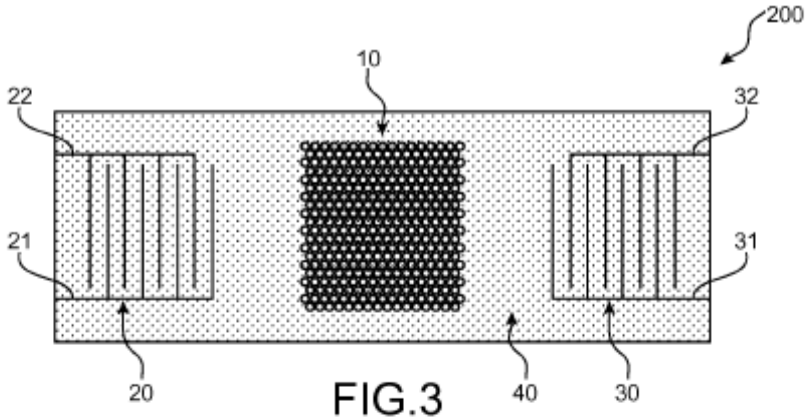

FIG.3

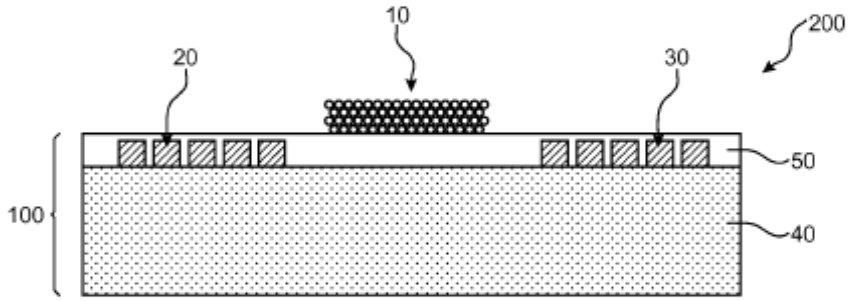

FIG.4

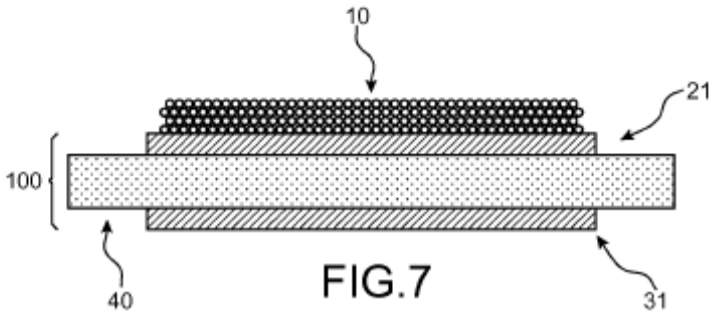

FIG.7

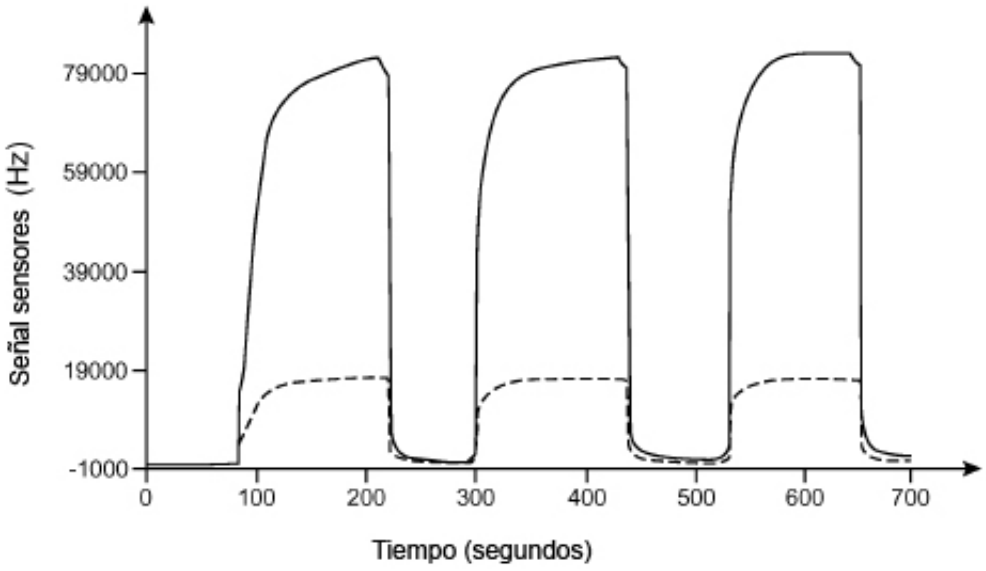
79000
59000
39000
19000
-1000
Señal sensores (Hz)
0
100
200
300
400
500
600
700
Tiempo (segundos)

FIG.5

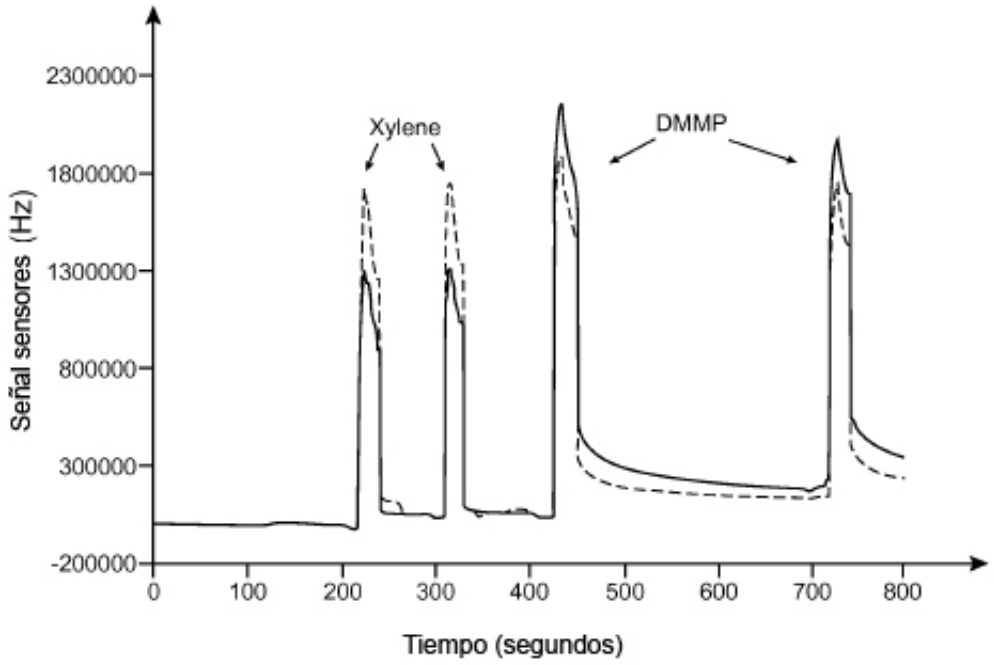
2300000
1800000
1300000
800000
300000
-200000
Señal sensores (Hz)
Xylene
DMMP
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Tiempo (segundos)

FIG.6