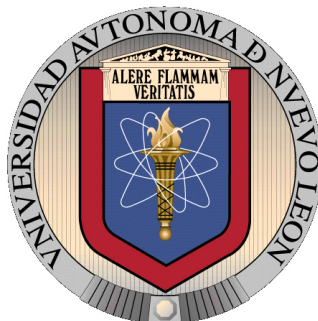


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Tesis

**“Síntesis y Caracterización De Materiales Nanoestructurados Con Potencial
Aplicación Como Un Sensor De Glucosa”**

Por:

Celene Yasmin Fragoso Fernández

Como requisito parcial para obtener el Grado de Maestría en Ciencias con
Orientación en Química de los Materiales.

Director de tesis:

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes

Co-Director de tesis

Dra. Nora Aleyda García Gómez

Enero-2015

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de Aprobación de Tesis:

**Síntesis y Caracterización De Materiales Nanoestructurados Con
Potencial Aplicación Como Un Sensor De Glucosa**

Ph.D. Eduardo Maximiliano Sánchez Cervantes

Presidente

Dra. Idalia Gómez de la Fuente

Dr. Luis Carlos Torres Gonzales

Dr. Edgar Jacson Ruiz Ruiz

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Comité de Revisión de Tesis:

**Síntesis y Caracterización De Materiales Nanoestructurados Con
Potencial Aplicación Como Un Sensor De Glucosa**

Ph.D. Eduardo Maximiliano Sánchez Cervantes

Presidente

Dra. Idalia Gómez de la Fuente

Dr. Luis Carlos Torres Gonzales

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Director y Co-Director de Tesis:

**Síntesis y Caracterización De Materiales Nanoestructurados Con
Potencial Aplicación Como Un Sensor De Glucosa**

Ph.D. Eduardo Maximiliano Sánchez Cervantes

Director de Tesis

Dra. Nora Aleyda García Gómez

Co-Director de Tesis

AGRADECIMIENTOS

El trabajo fue desarrollado en el laboratorio de materiales III, a cargo del Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes, el cual fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de los proyectos SEP-CONACyT 151587 y 236812, SENER-CONACyT 150111 y la beca otorgada.

Primeramente quiero agradecer a Dios por darme esta oportunidad y ser mi guía todo este tiempo, así mismo quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación y confiar en mí para desarrollar este proyecto. Además darle gracias a la Dra. Nora Aleyda García Gómez por el apoyo y ayuda en el desarrollo de este trabajo.

Por otro lado quiero agradecer a mi padre y a mi madre por su apoyo incondicional por siempre expresarme su amor, así mismo dar gracias a mis hermanos y familia que siempre me estuvieron apoyando y animaron a seguir adelante por el amor brindado así a mi persona. De igual forma quiero agradecer a todos mis compañeros, y amigos y personas que contribuyeron de una u otra forma para que este trabajo pudiera llevarse a cabo así como el cariño que he recibido a lo largo de esto años.

Resumen

Celene Yasmin Fragoso Fernández

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Estudio: Síntesis y Caracterización De Materiales Nanoestructurados Con Potencial Aplicación Como Un Sensor De Glucosa

Número de Página: 65

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Área de Estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método del Estudio: El presente proyecto se llevó a cabo con el fin de contribuir al desarrollo de nuevos materiales para ser implementados en dispositivos para el sensado de glucosa no enzimáticos, en este trabajo se realizaron diversos estudios sobre desarrollo de nanofibras de carbón decoradas con nanoestructuras de ZnO y CuO, en el que según reportes realizados por diversos investigadores tanto el ZnO como el CuO han presentado excelentes resultados para ser implementados en sensores de glucosa no enzimáticos gracias a las propiedades físicas y químicas que estos presentan, además que las nanofibras presentan alta porosidad, buena conducción y pueden funcionalizarse fácilmente por lo que es ampliamente utilizada como sustrato para depósito de nanoestructuras de semiconductores. Las nanofibras de carbón fueron obtenidas mediante la técnica de electrohilado utilizando como materia prima poliacrilonitrilo y posteriormente fueron sometidas a una calcinación en una atmósfera inerte. Las nanofibras de carbón fueron pre-tratadas para el depósito y crecimiento de las nanoestructuras de ZnO y CuO en donde se utilizó síntesis por hidrotermal para crecimiento de los semiconductores. La caracterización morfológica y estructural se llevó a cabo por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), la composición química y cristalográfica de los materiales se determinó por medios de Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDXS), Difracción de Rayos X (DRX), así mismo se llevó a cabo el Análisis Térmico Diferencial y Análisis Térmico Gravimétrico simultáneamente, finalmente los materiales fueron caracterizados electroquímicamente por Voltamperometría Cíclica (CV) para conocer si este material podría tener potencial aplicación en sensores de glucosa no enzimático.

Contribuciones y Conclusiones: Se establecieron las óptimas condiciones para obtención de las NFCs utilizando PAN como precursor mediante la técnica de electrohilado, además se consiguió determinar las condiciones para una carbonización controlada en una atmósfera de aire-nitrógeno. Así mismo se determinaron las condiciones óptimas para la producción de nanoestructuras de ZnO/CuO mediante el sembrado y crecimiento de nanopartículas sobre las NFCs. La diversidad en la morfología y la cantidad de material en la superficie de las nanofibras son de gran importancia en la eficiencia del material ya que ésta se ve perjudicada cuando se tiene pobres cantidades depositadas. Por otro lado, el ZnO no presenta sensibilidad por sí sólo, ante la presencia de la glucosa, del mismo modo el CuO presentó la misma incapacidad de detección. El uso de CuO como catalizador en el ZnO ha demostrado que el electrodo modificado de NFCs/ZnO-CuO presenta propiedades para oxidar la glucosa, en comparación a los de NFCs/ZnO y NFCs/CuO los cuales no presentaron ninguna actividad de oxidación para esta. Lo que permitió tener una idea que al depositar estos dos materiales depositados en el mismo sustrato, la eficiencia de éstos incrementa, lo cual podría contribuir a investigaciones futuras para estos materiales.

FIRMA DE ASESOR: _____

ÍNDICE

CAPÍTULO I	Pág.
1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.1.1 Diabetes y la Detección	4
1.2 ANTECEDENTES	4
1.2.1 Sensores Enzimáticos	4
1.2.2 Sensores no Enzimáticos	5
1.3 JUSTIFICACIÓN	13
1.4 HIPÓTESIS	14
1.5 OBJETIVOS	15
1.5.1 Objetivo General	15
1.5.2 Objetivos Específicos	15
CAPÍTULO II	
2. MATERIALES Y MÉTODOS	17
2.1 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	18
2.1.1 Espectro de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)	18

2.1.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	20
2.1.3	Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM)	22
2.1.4	Difracción de Rayos X	23
2.2	SÍNTESIS DEL MATERIAL	25
2.2.1	Preparación de las Nanofibras	25
2.2.2	Síntesis de Nanopartículas de ZnO en Suspensión Coloidal	26
2.2.3	Decorado de Nanopartículas de ZnO en las Nanofibras de Carbón	26
2.2.4	Crecimiento Hidrotermal de las Nanoestructuras del ZnO Sobre Nanofibras de Carbón	27
2.2.5	Crecimiento de las Nanoestructuras del CuO Sobre Nanofibras de Carbón y ZnO	27
2.2.6	Pruebas Electroquímicas para Sensado de Glucosa	28
2.2.6.1	Voltameperometría Cíclica	28
CAPÍTULO III		
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1	CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CARBÓN	31
3.1.1	Microscopía Electrónica de Barrido de Nanofibras de Poliacrilonitrilo (PAN)	32
3.1.2	Espectroscopia de Infrarrojo de Nanofibras de Poliacrilonitrilo (PAN)	33
3.1.3	Análisis Térmico y Análisis Térmico Diferencial de Nanofibras de Poliacrilonitrilo	34
3.1.4	Microscopía Electrónica de Barrido de Nanofibras de Carbón (NFCs)	37
3.1.5	Espectro de Infrarrojo de Nanofibras Carbonizadas	39

3.2 CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBÓN DECORADAS CON ZnO	40
3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Nanofibras de Carbón con Nanopartículas	40
3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido de Nanofibras de Carbón Decoradas con Nanoestructuras de ZnO	45
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido de Nanofibras de Carbón Decoradas con Nanoestructuras de ZnO y CuO	46
3.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de Nanofibras de Carbón Decoradas con Nanoestructuras de ZnO y CuO	47
3.2.5 Difracción de Rayos X (DRX) de las Nanofibras de Carbón Puro y Decorado con Nanoestructuras de ZnO y CuO	49
3.2.6 Voltamperometría Cíclica de las NFCs con ZnO y CuO	50

CAPÍTULO IV

4.1 CONCLUSIONES	55
4.2 SUGERENCIAS	56
4.3 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

ÍNDICE DE ECUACIONES Y TABLAS

I.	ECUACIÓN 1 (LEY DE BRAGG)	24
II.	TABLA 1 (EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA SEMBRADO DEL (ZnO)	40

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
1. Diagrama de interferómetro en un espectro FT-IR.	18
2. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido SEM.	20
3. Representación geométrica de la dirección de máximo de difracción.	23
4. Potenciostato/Galvanostato Biologic.	28
5. (A), (B) Micrografías de nanofibras de PAN a baja y alta magnificación electrohiladas a una concentración de 9%. Imagen de fibras (C). Espectro EDXS (D).	31
6. Espectroscopia de infrarrojo de nanofibras de PAN obtenidas por electrohilado a 25 kV, 25 cm de distancia y 0.5 mL de velocidad de flujo.	33
7. TGA/DTA de nanofibras de PAN.	34
8. Esquema de estabilización y carbonización del PAN.	35
9. (A.) Micrografía de nanofibras de carbón calcinadas a 1000°C sinterizadas, (B) y (C) imagen nanofibras de carbón calcinadas a 600 °C no sinterizadas. (D), (E) y (F) Imagen de nanofibras calcinadas a 1000 °C no sinterizadas.	37
10. Espectro de FTIR de nanofibras de PAN no calcinadas (A) y (B) FTIR de nanofibras de PAN calcinadas.	38

11. Imágenes SEM de nanopartículas depositadas por inmersión en solución coloidal a diferente concentración de etanol/tiol. (A) y (B) Micrografía 1% de tiol 2 y 3 inmersiones. (C) y (D) Micrografía 2% tiol a 2 inmersiones. **40**
12. A, B) Micrografías de nanopartículas de ZnO depositadas por inmersión en solución coloidal de ZnO sobre NFCs, utilizando tiol (2%). (C) Espectro de EDXS de NFCs con nanopartículas de ZnO. **41**
13. (A), (B), (C) y (D) Micrografías de nanopartículas de ZnO depositadas sobre NFCs sembradas vía *in situ* a diferentes magnificaciones. (E) Espectro de EDXS de NFCs con nanopartículas de ZnO. **43**
14. (A) y (B) Micrografías de nanofibras decoradas con nanoestructuras de ZnO a alta magnificación. **44**
15. (A) y (B) Micrografías a alta magnificación de NFCs con nanoestructuras de ZnO-CuO. **45**
16. (A) y (B) Microscopía electrónica de transmisión modo *Bright Field* de NFC/ZnO-CuO. (C) Estructura atómica, confirmación de la estructura cristalina de las NFC/ZnO-CuO. (D) Imagen a alta magnificación de difracción. **47**
17. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de NFCs, NFCs/ZnO, NFCs/CuO y NFCs/ZnO-CuO. **48**
18. Voltamperometría cíclica sin glucosa y con glucosa a 1mM de NFCs decoradas con ZnO a 10 mV/s. **50**
19. Voltamperometría cíclica sin glucosa y con glucosa a 1mM de NFCs decoradas con CuO a 10 mV/s. **51**
20. Voltamperometría cíclica sin glucosa y con glucosa de NFCs decoradas con ZnO-CuO a 10 mV/s. **52**

ÍNDICE DE ABREVIATURAS Y FÓRMULAS QUÍMICAS

mg	Miligramos
dL	Decilitros
mM	Milimol
ZnO	Óxido de zinc
CuO	Óxido de cobre
NaOH	Hidróxido de sodio
GOx	Glucosa oxidasa
CeO	Óxido de cerio
MnO ₂	Óxido de Manganeseo
ZnO ₂	Óxido de Circonio
NiO	Óxido de níquel
MO _x	Óxido metálico
g	Gramos
e ⁻	Electrones
O	Oxígeno
NFCs	Nanofibras de carbón
NFs	Nanofibras
NFC-NPNi	Nanofibras de carbón y nanopartículas de níquel
μA	Microamperio
μM	Micrómetro
ZnS	Sulfuro de zinc
cm	Centímetros
M	Mol
μM	Micromol
Cu	Cobre
NFs- CuO	Nanofibras de óxido de cobre
PCNFs	Nanofibras de óxido de cobre y paladio
Pd	Paladio
nM	Nanomolar
NPsCuO	Nanopartículas de óxido cúprico

GCE	Electrodo de carbón vítreo
ITO	Óxido de indio y titanio
NPsAg/NFCuO	Nanopartículas de plata con nanofibras de óxido de cobre
R	Rango lineal
mA	Miliamperio
NPs	Nanoparticulas
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAN	Poliacrilonitrilo
Mv	Peso molecular
Zn(CH ₃ COO) ₂	Acetato de zinc dihidratado
Zn(NO ₃) ₂	Nitrato de Zinc
DMF	N,N-dimetilformamida
Cu (NO ₃) ₂ ·2.5 H ₂ O	Nitrato cúprico
kV	Kilo volts
DRX	Difracción de rayos X
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier
KBr	Bromuro de potasio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
λ	Lambda
Å	Angstrom
LaB ₆	Hexaboruro de lantano
ml/h	Militros/ hora
cc	Centímetro cubico
°C	Centígrados
%P/V	%peso/volumen
mV	Milivolts
V	Volts
TGA	Análisis térmico y análisis térmico diferencial
NFC-NPsZnO	Nanofibras de carbón sembradas con nanopartículas de ZnO
nm	Nanómetros
EDXS	Microscopia por dispersión de energías de rayos x
s	Segundos

SG	Sin glucosa
θ	Teta
N_2	Nitrógeno molecular
CO_2	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
H_2O	Agua
NH_3	Amoníaco
HCN	Ácido cianhídrico
Ag/AgCl	Plata/Coruro de plata
$CH_2)_6N_4$	Hexametenotetramina
$CH_3(CH_2)_{11}SH$	Dodecanotiol

Capítulo I

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 INTRODUCCIÓN

1.1.1 Diabetes y la Detección

La diabetes mellitus es un problema de salud mundial, el trastorno metabólico en la deficiencia de insulina e hiperglicemia se ve reflejado por la concentración en bajos o altos rangos de lo normal de 80-120 mg/dL (4.4 - 6.6 mM). Este padecimiento puede producir insuficiencia renal, ceguera, infartos e incluso la muerte, se calcula que cerca de 200 millones de personas en el mundo son afectadas con este padecimiento. Se espera que estas cifras aumenten a más de 300 millones en

el año 2030.^{1,2} El diagnóstico y control de la diabetes mellitus requiere un monitoreo constante de los niveles de glucosa en la sangre.²

En la actualidad la necesidad del desarrollo de nuevos sensores de glucosa altamente eficientes se ha incrementado ya que se requiere una rápida y precisa detección de glucosa.³ Recientemente se han llevado a cabo diversas investigaciones para el desarrollo de sensores de glucosa tanto en muestras reales como en glucosa contenida en una solución electrolítica, las cuales han mostrado excelente capacidad de detección, basados en la electroquímica,⁴ quimioluminiscencia,⁵ entre otros. Actualmente los métodos para la detección de glucosa pueden ser clasificados en dos tipos: enzimático y no enzimático, estos dispositivos han presentado algunas desventajas las cuales se describen más adelante en este capítulo

En la década de los 90, numerosos estudios han conducido al desarrollo de nuevos materiales que presenten características tales como: buena selectividad, sensibilidad, no tóxicos, estabilidad,⁶ etc. y sean sustentables para la fabricación de sensores de glucosa. Debido a esto el continuo progreso de la nanotecnología en la ciencia ha llevado a la mejora de los materiales nanoestructurados con propiedades físicas, químicas y mecánicas únicas. Diversos materiales se han desarrollado desde el descubrimiento de los nanotubos de carbón por Iijima en 1991⁷ por lo que basados en los resultados obtenidos y la caracterización de estas nanoestructuras, los fulerenos, *nanohorns*, nanoestructuras porosas y nanofibras de carbón han sido ampliamente estudiados teórica y experimentalmente. Así mismo se ha observado que los materiales basados en fuentes de carbón son ideales para aplicaciones como biosensores ya que son conductores biocompatibles, fácilmente funcionalizables y poseen elevada área superficial.⁸

Por otra parte, recientemente las nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) han atraído considerablemente el interés de diversos investigadores en aplicaciones de los biosensores debido a que poseen excelente biocompatibilidad, baja toxicidad, bioseguridad, alta velocidad de transferencia de electrones, mejor selectividad, buena sensibilidad y fácil preparación,⁹ además de ser un semiconductor tipo *n*, el cual presenta una banda de energía de 3.4 eV¹⁰ lo que lo convierte un buen material para la conducción de electrones.

Por otra parte, el óxido de cobre (CuO) es considerado un importante óxido metálico de transición tipo *p*, con una energía de banda prohibida de 1.2 eV, así mismo es considerado un buen catalizador y un medio para detección de gas, además de ser un material prometedor para la fabricación de celdas solares debido a sus propiedades fotoquímicas.^{11,12} Además, en los últimos años el CuO ha sido propuesto como un favorable electrodo para sensor de glucosa electroquímico no enzimático debido a que no es tóxico, es fácil de producir, de almacenar y económico,¹³ por lo cual es considerado un material sustentable para sensores de glucosa.

Con base en lo anterior, podemos observar que los sensores de glucosa presentan gran importancia en el área médica, por lo tanto, en este proyecto se ha propuesto diseñar nuevos materiales basados en nanomateriales con fuente de carbón, ZnO y CuO, que presenten alta sensibilidad y selectividad, ya que éstos han presentado diversas propiedades físicas y químicas que contribuyen al desarrollo de estos dispositivos. Para dicho propósito, en este trabajo de investigación los estudios experimentales fueron llevados a cabo en una solución electrolítica de NaOH con la adición de diferentes concentraciones de glucosa y aplicando diferentes velocidades

de barrido, utilizando un potenciostato/galvanostato Biologic para la pruebas electroquímicas, todo esto descrito más adelante.

1.2 ANTECEDENTES

Recientemente se ha incrementado la tendencia de desarrollar sensores de glucosa amperométricos. Este tipo de dispositivos se basa en la aplicación de un potencial fijo sobre un electrodo de trabajo respecto a un electrodo de referencia.¹⁴ Estos sensores pueden clasificarse en enzimáticos y no enzimáticos, los cuales se describen brevemente a continuación.

1.2.1 Sensores Enzimáticos

Los sensores enzimáticos combinan la selectividad de las enzimas con la simplicidad de los transductores amperiométricos, donde el analito difunde primero a través de la solución y posteriormente hacia la membrana, hasta entrar en contacto con el centro activo de la enzima, en donde se genera un producto, el cual tiene por lo general propiedades redox. Este es oxidado o reducido sobre el electrodo, formando un producto que se difunde nuevamente a la solución.¹⁵ Por otra parte una de las enzimas más utilizadas en el desarrollo de biosensores para la detección de glucosa es la glucosa oxidasa (por sus siglas en ingles **GOx**) debido a la alta

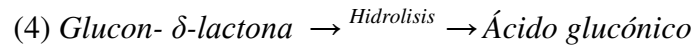
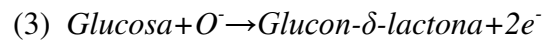
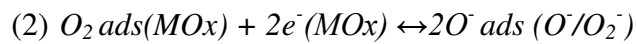
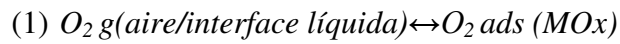
selectividad que presenta;¹⁶ por lo que se han desarrollado diversos métodos de síntesis para la incorporación de GOx, tales como: adsorción química,¹⁷ reticulación,¹⁸ auto ensamble,¹⁹ incorporación en pasta de carbón,²⁰ polímeros,²¹ sol gel,²² etc.

Sin embargo, la actividad de la GOx se ve fácilmente afectada por factores como la temperatura, humedad, pH y químicos tóxicos. Por lo que es deseable desarrollar un sensor electroquímico no enzimático libre de interferencias y estable para la detección de glucosa.

1.2.2 Sensores no Enzimáticos

Los sensores no enzimáticos se basan en la oxidación directa de la glucosa mediante el uso de diferentes sustratos a base de metales preciosos y aleaciones metálicas que contienen platino,^{23,24,25} cobre,²⁶ y electrodos modificados con níquel,²⁷ bismuto,²⁸ plata²⁹ y mercurio,³⁰ así como algunos óxidos metálicos tales como ZnO, CeO, MnO₂, ZrO₂, CuO y NiO.³¹ Sin embargo, las investigaciones realizadas reportan que los electrodos fabricados con estos materiales presentan pobre selectividad y sensibilidad, causada por el envenenamiento de la superficie debido a los intermediarios adsorbidos y la interferencia de iones cloruro presente en los fluidos fisiológicos.⁶

A continuación, se describe el posible mecanismo para la fabricación de biosensores de glucosa el cual puede ser propuesto de acuerdo a las ecuaciones mencionadas a continuación, donde, *MOx* es el óxido metálico.³²



Los primeros reportes sobre sensores de glucosa tienen su origen en 1962 cuando Clark y Lyons³³ describieron una medición potenciométrica acoplada con la enzima de glucosa oxidasa para determinar hiperglucemia en el plasma sanguíneo. El éxito de los sensores electroquímicos de enzimas acopladas se debió en parte a la excelente selectividad que la enzima tiene para analitos de interés biomédico, así como la simplicidad y sensibilidad de las mediciones electroquímicas.³⁴ En 1973, Guilbault y Lubrano³⁵ desarrollaron un electrodo enzimático para la medición de glucosa en la sangre basado en el monitoreo del peróxido de hidrógeno, los resultados de los biosensores ofrecieron buena exactitud y precisión en contacto con 100 μ L de una muestra de sangre. Actualmente los nanomateriales han impactado en gran manera debido a las propiedades que estos presentan, por lo que han sido ampliamente investigados para aplicación en sensores de glucosa.

En años recientes se han sintetizado diversos compuestos a base de carbón^{6, 7} para aplicaciones en sensores de glucosa tal como lo reportaron, en 2006, Vamvakaki *et al.*³⁶ quienes demostraron que las nanofibras de carbón (NFCs) son los mejores sustratos para la inmovilización de proteínas y enzimas en el desarrollo de biosensores. Debido a que los resultados obtenidos indicaron alta sensibilidad, largo tiempo de vida y excelente reproducibilidad de medición bajo un período extenso, estos materiales de nanofibras (NFs) de carbono son prometedores para el desarrollo

de biosensores altamente estables. Más tarde en el 2009, Liu *et al.*³⁷ desarrollaron un sensor de glucosa no enzimático basado en un electrodo de pasta de nanofibras de carbón y nanopartículas de Níquel (NFC-NP_{Ni}), utilizando diversas concentraciones de glucosa, donde los mejores resultados fueron obtenidos a una concentración de 2 mM y 4 mM. Así mismo, este dispositivo exhibió una sensibilidad de $3.3 \mu\text{A mM}^{-1}$, límite de detección de $1 \mu\text{M}$, una rápida respuesta y un coeficiente de correlación de 0.9997 para la determinación de glucosa.

Basados en diversos reportes sobre el ZnO en sensores de glucosa enzimáticos en el 2011, Dar *et al.*³⁸ fabricaron un biosensor de glucosa no enzimático altamente sensible, el cual está basado en nanobarillas de ZnO que poseen una estructura tipo wurzita (ZnS), obtenidas mediante el método de hidrotérmal. El biosensor fue probado en un amplio rango de concentración de glucosa entre 10 M y $1 \mu\text{M}$, este presentó una sensibilidad de $\sim 5.601 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ y un límite de detección de $0.5 \mu\text{M}$ con un coeficiente de correlación (R) de 0.97531. Lo que lo hace una forma simple y útil de sintetizar nanomateriales de ZnO como mediadores de electrones eficientes para la fabricación de biosensores de glucosa no enzimáticos.

Por otra parte, diversos investigadores han dado a conocer que uno de los semiconductores que presenta gran capacidad de detección para la glucosa es el cobre (Cu) en sus diversos estados de oxidación,³³⁻⁴¹ como lo reportado por Wang *et al.* en el 2009,³⁹ que llevaron a cabo la síntesis de nanofibras de óxido cobre (NFs-CuO) dopado con paladio (IV), (PCNFs) las cuales mostraron baja sobretensión, rápida y sensible corriente de respuesta con un bajo límite de detección. Ellos manifestaron que la interacción entre los materiales y la glucosa puede ser explicada

por los sitios activos del Pd en PCNFs ya que este tiene baja ocupancia de electrón en su orbital 3d en comparación a los sitios del Cu, lo que puede funcionar como un ácido de Lewis para adsorción de moléculas de glucosa polar, que son bases de Lewis, a través de sus pares de electrones no enlazados. Por lo que, el tiempo de residencia incrementa para las especies reactantes dentro de la interfaz electrificada que se produce en superficie del electrodo, junto con el aumento de actividad electrocatalítica hacia la oxidación de la glucosa. Los autores sugieren que este método proporcionará una plataforma conveniente para el diseño a gran escala y la construcción de sensores y electrocatalizadores eficaces.

En el mismo año, este grupo de investigadores sintetizaron NFs-CuO por electrohilado con alta relación superficie-volumen. El electrodo modificado de NFs-CuO mostró una rápida respuesta, buena estabilidad, alta sensibilidad, buena selectividad y resistencia hacia la contaminación del electrodo para la detección de la glucosa, atribuido a la gran área superficial, estabilidad química y a la estructura de red 3D de las películas NFs-CuO. Por lo que todos los resultados sugirieron que las NFs-CuO son un prometedor electrodo para la fabricación de sensores amperométricos de glucosa sin enzima.⁴⁰

Tres años más tarde, Cao *et al.*⁴¹ obtuvieron microfibras de óxido de cobre (MFs- CuO) modificado con un electrodo de óxido de fluoruro de estaño. La actividad electrocatalítica del electrodo de MFs-CuO preparado por 40 wt% de nitrato de cobre mostró un rango lineal de 0.2 μM a 0.6 mM de glucosa con un coeficiente de correlación de 0.998, una alta sensibilidad de 2321 $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ y un bajo límite de detección de 2.2 nM. Esto es atribuido a la transferencia directa de

electrones entre el CuO y el electrodo y al incremento del área superficial así como a los numerosos sitios de reacción interconectados sobre la superficie del electrodo y las nanopartículas de CuO. Así mismo, las pruebas biológicas en orina y muestras de suero fueron satisfactorias en la detección de la glucosa lo cual demostró su potencial aplicación como sensor de glucosa no enzimático.

En el 2013, Zhang *et al.*⁴² depositaron nanopartículas de óxido cúprico (NPsCuO) sobre nanofibras de carbón (NFCs) en las que no fue necesario modificar la pre-superficie. Debido a la funcionalización de las NPsCuO-NFs/GCE (electrodo de carbón vítreo) mostraron una mejor actividad electrocatalítica hacia la oxidación de la glucosa a una concentración de 2.0 mM. El sensor diseñado mostró un rango lineal de ($R=0.992$), una alta sensibilidad de $2739 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$, bajo límite de detección a $0.2 \mu\text{M}$, precisión aceptable, reproducibilidad y estabilidad para la detección de la glucosa. Posteriormente este fue probado exitosamente en detección de glucosa en suero de sangre humana. Por su parte en el mismo año, Ibupoto *et al.*⁴³ elaboraron un sensor de glucosa a base de nanohojas de CuO las cuales fueron obtenidas mediante el método sintético de hidrotérmal. Los estudios obtenidos revelaron que la composición y la estructura de las nanohojas son altamente densas, uniformes y exhiben una buena forma cristalina. Además el sensor posee alta sensibilidad de $5.20 \times 10^2 \mu\text{A mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, un amplio rango de detección lineal, buena selectividad, reproducibilidad y estabilidad. Por lo que estos materiales tienen potencial uso en sensores de glucosa no enzimáticos para el análisis de glucosa en muestras reales sanguíneas.

Así mismo, Huang *et al.*⁴⁴ sintetizaron y probaron tres diferentes nanoestructuras de CuO (nanopartículas, nanoplaquetas y nanobarras) como

biosensor, los electrodos exhibieron excelente catálisis para la oxidación de la glucosa. Mientras que el estudio electroquímico mostró alto efecto catalítico en las nanopartículas en comparación con las nanobarras y las nanoplaquetas. Lo que se atribuye a la habilidad de las nanopartículas para transferir electrones y la alta área superficial que estos presentan. El análisis amperométrico demostró que el electrodo modificado con nanopartículas de CuO posee buena detección de la glucosa con un rango lineal de hasta 6mM y una sensibilidad de $1.43 \text{ mA cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ en 0.2M de NaOH.

En el 2014, Zheng *et al.*⁴⁵ desarrollaron un sensor de glucosa no enzimático con alta sensibilidad basado en NPsAg/NFCuO, los materiales fueron fabricados por electrohilado el cual se depositó sobre un vidrio conductor de óxido de indio y titanio (ITO) seguidas por una calcinación. Esta modificación condujo a una transferencia directa de electrones entre las CuO/NFs y el electrodo de ITO, lo que produjo una mejora en el rendimiento electroquímico y electrocatalítico del sensor de glucosa no enzimático. Bajo condiciones óptimas, el electrodo de Ag/NFCuO-ITO muestra alta sensibilidad de $1347 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ y bajo límite de detección de 51.5 nM para la glucosa.

En consecuencia nuevas investigaciones se han realizado para el desarrollo de nuevos materiales electroquímicos con aplicación en sensores de glucosa no enzimáticos los cuales combinan las propiedades del Zn y Cu tal como lo realizó Kumar *et al.* en el 2010,⁴⁶ quienes crearon un película recubierta de nanopartículas de cobre (NPs-Cu) unidas a ZnO como electrodo. Este estudio indicó que el composito modificado de NPs-Cu/ZnO exhibe alta actividad electrocatalítica hacia la

oxidación de la glucosa, un límite de detección 2×10^{-7} M y una sensibilidad de $0.16 \mu\text{M}^{-1}$. Los resultados obtenidos revelaron que la determinación de la glucosa puede ser fácilmente realizada utilizando composites de películas de NPs-Cu/ZnO, además estos materiales poseen una mejor actividad catalítica hacia la glucosa con una alta estabilidad en la solución. Estos nuevos composites de NPs-Cu/ZnO proporcionan una oportunidad como sensores electroquímicos de glucosa, por lo que esperan que tenga aplicaciones en muestras sanguíneas reales.

Recientemente en 2013, Wu *et al.*⁴⁷ sintetizaron exitosamente nanocomposites CuO-ZnO sobre un sustrato de platino (Pt) mediante la técnica de electrohilado y calcinación. Las nanofibras fueron usadas como un nuevo sensor de glucosa no enzimático. Utilizando 1.0 mM de glucosa y diferentes interferencias, el sensor fabricado exhibe buenas propiedades como una alta sensibilidad de $463.7 \mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm})$, un límite de detección de 1.26×10^{-7} M y buena relación lineal entre la corriente catalítica y la concentración de glucosa ($R^2=0.9996$). Esta mejora puede ser atribuida al efecto sinérgico entre el ZnO y las nanofibras de CuO, que incrementó la conductividad de las nanofibras y proporcionó más sitios de reacción sobre la superficie del electrodo. La excelente selectividad, buena estabilidad y reproducibilidad del electrodo demostró su potencial uso como un sensor de glucosa no enzimático. Los resultados también demostraron que las nanoestructuras de CuO-ZnO son atractivos materiales para la fabricación de sensores de glucosa eficientes.

Diversos científicos han reportado que los nanomateriales exhiben amplias propiedades como es conductividad eléctrica y térmica, buena resistencia mecánica, elevada área superficial y estabilidad química. Éstos los hacen excelentes candidatos

para materiales avanzados, por ejemplo: en compuestos poliméricos,⁴⁸ soportes de catalizadores,^{49,50,51} celdas de combustible microbianas,⁵² implantes neuronales y ortopédicos,⁵³ materiales para almacenamiento de hidrógeno,⁵⁴ materiales anódicos en baterías de litio y detectores químicos/ bioquímicos.⁵⁵

En la literatura científica se encuentran descritos diversos métodos para la síntesis de nanomateriales entre los que se encuentran la deposición por láser pulsado, deposición química fase vapor de metal-orgánicos, electrodeposición, evaporación térmica, etc.⁵⁶ sin embargo algunas de estas técnicas requieren equipos muy sofisticados y de elevado costo que a menudo ofrecen rendimientos relativamente bajos que los hace poco rentables. Hoy en día el electrohilado e hidrotermal han despertado gran interés debido a que son técnicas relativamente sencillas y de bajo costo.^{57,58} Debido a esto se han vuelto métodos de síntesis de gran interés en el área científica para el desarrollo de nuevos materiales.

1.3 JUSTIFICACIÓN

De acuerdo a las estadísticas mundiales de la OMS, la diabetes mellitus es una de las principales causas de muerte en el mundo antes de los 70 años de edad y se prevé que estas cifras vayan en aumento en los próximos años. Se ha observado que los métodos de monitoreo actuales presentan gran desventaja hacia los pacientes. Por lo que esta enfermedad se ha convertido en una preocupación de salud mundial, lo que ha llevado a diversos investigadores a desarrollar nuevos sensores mediante la inmovilización enzimática los cuales han presentado grandes desventajas debido a la inestabilidad de la enzima.

De acuerdo a lo anterior, es de vital importancia desarrollar nuevos dispositivos no enzimáticos para el monitoreo de la glucosa, que posean alta sensibilidad y selectividad. Para resolver este problema, numerosas investigaciones han explorado los nanomateriales, ya que presentan excelentes propiedades físicas y químicas, confiriéndolos en uno de los materiales con mayor potencial para el desarrollo de sensores de glucosa no enzimáticos.

Basados en la información anterior y conscientes de la vital importancia que los sensores de glucosa han presentado en el área médica, en este proyecto de tesis se propuso la obtención de nuevos materiales que presenten alta sensibilidad y selectividad basados en nanomateriales de ZnO, CuO, ZnO-CuO sobre sustratos de nanofibras de carbón.

1.4 HIPÓTESIS

Los materiales nanoestructurados de carbón, ZnO y CuO obtenidos por electrohilado e hidrotérmico, exhiben las propiedades requeridas para ser potencialmente aplicados como un sensor de glucosa no enzimático.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevos materiales nanoestructurados de carbón, ZnO-CuO mediante la técnica de electrohilado e hidrotérmal y evaluar su funcionamiento como un sensor de glucosa no enzimático mediante técnicas electroquímicas.

1.5.1 Objetivos Específicos

- ❖ Establecer las condiciones óptimas para la producción de NFCs a partir de PAN, mediante la técnica de electrohilado y determinar las condiciones para una carbonización controlada.
- ❖ Caracterizar las NFCs mediante Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X, Espectroscopia de Infrarrojo, Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial.
- ❖ Determinar las condiciones óptimas para la obtención de las nanoestructuras de ZnO/CuO mediante el sembrado y crecimiento de las nanopartículas sobre las NFCs.

- ❖ Caracterizar morfológica y estructuralmente, los materiales (NFCs/ZnO-CuO) obtenidos, mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X y Espectroscopia de Difracción de Rayos X.
- ❖ Evaluar los materiales sintetizados mediante técnicas electroquímicas para su potencial aplicación como sensores de glucosa.

Capítulo II

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen los materiales utilizados en este proyecto además, de la descripción y fundamento de los equipos para la caracterización de los materiales obtenidos.

Todos los químicos y reactantes utilizados en este trabajo fueron usados sin previa purificación. poliacrilonitrilo (PAN, $M_v = 150,000$), dodecanotiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$, 98% pureza), acetato de zinc ($(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 99.99% pureza), hexametilenoctetramina ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 99.5%, pureza), nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98% pureza) y N,N-dimetilformamida (DMF, 99.8% pureza) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich, el nitrato cúprico ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, 98.3% pureza) fue proporcionado por Productos Químicos Monterrey S.A, el hidróxido de sodio y el alcohol etílico (grado industrial), fueron adquiridos de CTR, y el isopropanol (grado reactivo) fue proporcionado por J.T. Baker.

Las micrografías fueron tomadas del microscopio electrónico de barrido, ISM6701F, resolución de 1.5 nm a 30 kV y detector de rayos X, INCAX- Act, (FCQ-UANL). Los análisis térmico gravimétrico y diferencial (TG-DTA) fueron llevados a cabo en el SDT 2960, (FCQ-UANL). Los rayos X (DRX) se realizaron en un D2 PHASER A 26-X1-A2B0B2A, No. Serie 207623, detector ojo de lince, marca Bruker, (FCQ-UANL, Lab. De Materiales II). Los espectros de IR llevados a cabo en un espectrofotómetro FT-IR, Modelo 200X, Serie 20011, Marca INTERSPEC (FCQ-UANL, Lab. de Materiales II). El estudio morfológico de TEM fue realizado en un microscopio electrónico de transmisión FEI TEM Titan G² 80-300, FEI Company, USA. Detector High Angle Annular Dark Field, HAADF (Gatan, USA), detector Annular Dark Field, ADF, un detector de STEM (Gatan, USA) y un detector EDXS (EDAX, NJ, USA) (CIIDIT-UANL).

2.1 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Una de las tareas más importantes de los métodos de caracterización es la identificación, estabilización y evolución de los materiales. A continuación se describen brevemente el fundamento de las técnicas utilizadas en este proyecto.

2.1.1 Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

El FTIR es una técnica que se usa para obtener un espectro de absorción, emisión, fotoconductividad o dispersión Raman de un sólido, líquido o gas.⁵⁹

El FTIR utiliza un interferómetro para medir un espectro. La luz infrarroja va desde la fuente incandescente hasta un separador del haz luminoso, hecho

generalmente de KBr colocado a 45° con respecto al haz. Parte de la luz atraviesa el separador y parte se refleja en un ángulo de 90° . La luz reflejada incide sobre un espejo estacionario, mientras que la transmitida incide sobre un espejo que se mueve a velocidad constante. Los rayos retornan de los espejos para recombinarse en el separador. Los rayos del espejo móvil han recorrido una distancia diferente a la recorrida por los del espejo fijo y los dos tipos de rayos se combinan para crear un modelo de interferencia denominado interferograma (Figura 1).⁶⁰

En este trabajo el FTIR se utilizó para identificar la composición (grupos funcionales) de las nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN). En el cual se realizó un barrido de $400-4000\text{ cm}^{-1}$, para esta medición se tomó una pequeña muestra del material electrohilado. Además, para verificar que al terminar la calcinación de las nanofibras éstas estuvieran libres de los grupos funcionales del polímero, asegurando que el material obtenido solo está compuesto de carbón.

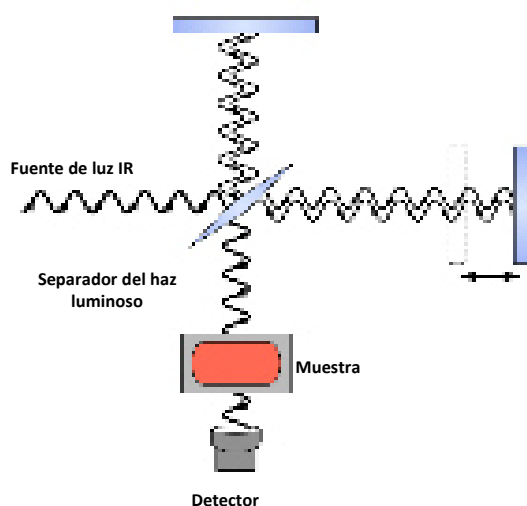


Figura 1. Diagrama de interferómetro en un espectro FT-IR.

2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Esta técnica es utilizada en el área de ciencia de los materiales y materiales biológicos, en la cual se requiere observar muestras en tamaño nanométrico y micrométrico.

El SEM es aquel en el que se utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, que permite el enfoque de una gran cantidad de muestra. Produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. En el SEM generalmente la muestra es recubierta con una capa de carbono o de un metal como oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente, la muestra se barre con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra.

Debido a lo antes mencionado en el SEM es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para utilizar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde son acelerados mediante una diferencia de potencial de 1000 a 3000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, como podrían ser muestras biológicas sin preparación adicional o muestras muy aislantes. Los voltios elevados se utilizan para muestras metálicas. Los electrones acelerados salen del cañón y se enfocan mediante las lentes (condensadora y objetiva), la cual

tiene como función reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (Figura 2).⁶¹

Esta técnica fue utilizada para conocer la morfología y tamaño de los materiales. La muestra fue colocada sobre una cinta de carbón y con una potencia de barrido de 15 kV- 30 k kV y una magnificación de 10 000x, 20 000x, 50 000x y 100 000x, además mediante el EDXS incorporado al SEM se obtuvo la composición de los materiales.

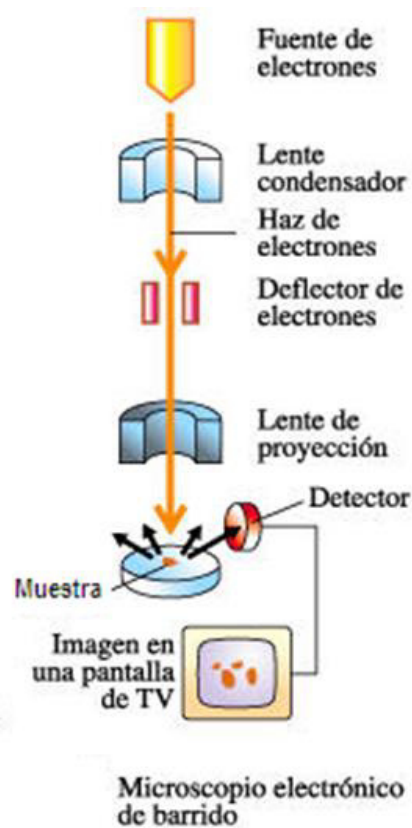


Figura 2. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido SEM.

2.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El objetivo de esta técnica es la interacción de los electrones con la material y la forma de obtener información tanto estructural como de caracterización de defectos. El microscopio electrónico puede obtener electrones acelerados con λ asociada bastante menor de 1 Å, y por lo tanto se puede obtener al menos teóricamente.⁶²

El TEM consiste en una fuente de emisión, que puede ser un filamento de tungsteno o bien una fuente de hexaboruro de lantano (LaB₆). Para el caso del tungsteno el filamento puede ser o bien en la forma de una horquilla de pelo o bien pequeño y en forma de púa. Las fuentes de LaB₆ utilizan un pequeño monocristal. Conectando dicho cañón a una fuente de alto voltaje (~120kV para muchas aplicaciones) comenzará a emitir electrones hacia el vacío. Esta extracción de electrones suele reforzarse con la ayuda de un cilindro Wehnelt. Una vez extraídos, las lentes de la parte superior del TEM manipulan los haces de electrones permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra.

La manipulación de los electrones se consigue mediante la combinación de dos efectos físicos. La interacción de los electrones con un campo magnético hace que estos se muevan de acuerdo a la fórmula vectorial $F = (q \cdot v) \times B$ (siendo v y B , el vector velocidad del electro, B el vector campo magnético y " \times " el producto vectorial). Este efecto permite que los electrones emitidos puedan ser manipulados por medio de electroimanes. Esta técnica permite la formación de una lente magnética de distancia focal variable, dependiendo de la distribución de flujo

magnético. Además un campo eléctrico puede deflectar la trayectoria de los electrones en un ángulo fijo. Mediante dos deflexiones seguidas pueden desplazarse lateralmente las trayectorias de los electrones. Esta técnica permite el desplazamiento lateral de los haces de electrones en el TEM, siendo esta operación especialmente importante para el barrido de los haces en la variante STEM.

Las lentes del TEM permiten realizar la convergencia de los haces y el control del ángulo de la misma. Dicho control se ejerce modificando la cantidad de corriente que fluye a través de las lentes cuadrupolares y hexapolares y permite modificar los aumentos del TEM. La lente cuadrupolar consiste en un conjunto de cuatro bobinas situadas en los vértices de un cuadrado. La lente hexapolar simplemente incrementa el grado de simetría del campo resultante.

Típicamente un TEM contiene tres conjuntos, las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz tras la emisión de los electrones. Las lentes de objetivo focalizan el haz sobre la muestra y finalmente las lentes de proyección se encargan de expandir el haz reflejado hacia la pantalla de fósforo u otro dispositivo de visualización tal como película. Los aumentos del TEM vienen dados por la razón de las distancias entre la muestra y el plano imagen del objetivo.⁶³

2.1.4 Difracción de rayos X

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando difracción de rayos X cuando un haz monocromático del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se

dispersan en todas direcciones. La mayor parte de las radiaciones dispersas por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven forzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción. Los rayos X han sido difractados cuando se cumple la ley de Bragg,

$$\sin\theta \ 2d = \lambda n \quad (1)$$

En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se puede determinar los espaciamientos interplanares y, finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción (Figura 3).⁶⁴

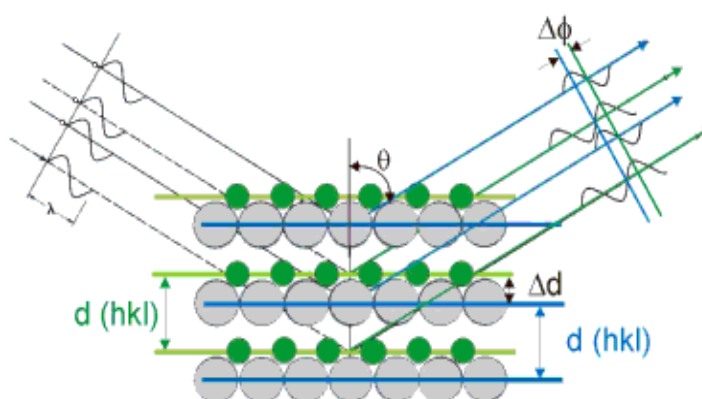


Figura 3. Representación geométrica de la dirección del máximo de difracción.

Los análisis de difracción de rayos X de las muestras se realizaron de $5-90^\circ$ en 2θ , con un número de paso de 0.05° con un incremento de 0.5 segundos. La muestra fue colocada dentro del equipo sin necesidad de una previa molienda, en un porta muestras de policarbonato y un disco cero backgrawn.

2.2 SÍNTESIS DEL MATERIAL

Para la obtención de las nanofibras fue utilizado un electrospinning el cual consta de una fuente de poder de alto voltaje ES100P-20W/DAM, Gamma High KV, corriente máxima de 200 μ A y 20 W, una bomba de infusión para jeringa KDS100, KD Scientific, INC, MA, USA, con una rango de velocidad de flujo que oscila entre 0.001 μ l/h y 2120 ml/h, como spinneret fue utilizado una jeringa de plástico desechables con capacidad de 5 cc. Terumo Medical Corporation SA de CV, México con agujas hipodérmicas de acero inoxidable de 27 G. Terumo Medical Corporation SA de CV, México, con punta plana, placas colectoras de aluminio y una caja de acrílico como aislante con pestañas para ajuste de distancia de trabajo entre la placa colectoras de aluminio y el spinneret.

2.2.1 Preparación de las nanofibras

La preparación de las nanofibras se llevó a cabo en dos pasos. Una solución al 9% (%P/V) fue preparada en 8 mL de N, N- diemtilformamida (DMF). A continuación, ésta se colocó en un baño de ultrasonido a una temperatura de aproximadamente de 40 °C durante 48 hrs, la solución fue electrohilada a 27 kV manteniendo una distancia de la placa recolectora a la punta capilar de 24 cm con una velocidad de flujo de 0.5 mL/h.

Posteriormente las nanofibras recolectadas sobre la placa de aluminio fueron secadas a temperatura ambiente.¹⁶ La calcinación de las nanofibras se efectuó en dos etapas, la primera etapa consistió en la estabilización de los sustratos poliméricos en

una atmósfera de aire de 30 °C a 280 °C durante 2 hrs 50 min. Posteriormente los sustratos fueron carbonizados en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 280 °C a 1000 °C en 4 hrs 30 min.⁶⁵

2.2.2 Síntesis de nanopartículas de ZnO en suspensión coloidal

Una solución de 20 mL de isopropanol y 0.0549 g de $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ fue colocada en agitación vigorosa a 50 °C y posteriormente diluida hasta obtener un volumen total de 230 mL.⁶⁶

Por otro lado, una proporción de 0.016 g de NaOH (en pelets) se disolvió en 20 mL de isopropanol a 50 °C. Posteriormente, la solución de NaOH fue añadida gota a gota bajo agitación continua a la solución de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a una temperatura de 0 °C. Finalmente, la mezcla fue inmersa por 2 hrs en un baño de agua a una temperatura de 50 °C.⁶⁶

2.2.3 Decorado de nanopartículas de ZnO en las nanofibras de carbón

Los sustratos fueron tratados con una solución de etanol y dodecanotiol al 2% en un reactor hidrotermal de vidrio bajo agitación vigorosa durante 10 min, posteriormente el reactor de vidrio que contenía la mezcla y las nanofibras fue sellado herméticamente, y colocado en una estufa a 100 °C durante 20 min.

Los sustratos previamente tratados se sembraron mediante la inmersión de estos en una solución coloidal de nanopartículas de ZnO y 2-propanol durante 20 min

contenida en un reactor hidrotermal y calentados a 100 °C. Finalmente, éstos se lavaron con agua y etanol para eliminar cualquier impureza y secados a 150 °C.⁶⁶

Así mismo, también se realizaron experimentos de sembrado de nanopartículas *in situ* sin etanol/tiol. A continuación se describe el método utilizado: los sustratos de carbón fueron colocados dentro de un matraz con una solución de $(\text{Zn} (\text{CH}_3\text{COO})_2$ disuelta en isopropanol a 50 °C bajo agitación vigorosa, posteriormente una solución de NaOH fue preparada a 50 °C en isopropanol. La solución de $(\text{Zn} (\text{CH}_3\text{COO})_2$ con las NFCs fue colocada en un baño a 0 °C y se añadió gota a gota la solución de NaOH bajo agitación vigorosa. Finalmente la solución y los sustratos se colocaron en un baño a 50 °C durante 2hrs. Los sustratos fueron secados y lavados.

2.2.4 Crecimiento hidrotermal de las nanoestructuras del ZnO sobre nanofibras de carbón.

Una cantidad de 0.037 g $\text{Zn} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.0175 g hexametenotetramina fueron mezclados en 25 mL de agua en agitación vigorosa, esta solución fue calentada a 90 °C junto con los sustratos sembrados en un reactor hidrotermal durante 5 hrs y posteriormente la solución fue reemplazada y calentada por 5 hrs más.⁶⁶

2.2.5 Crecimiento hidrotermal de las nanoestructuras del CuO sobre nanofibras de carbón y ZnO

Una cantidad de 0.026 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ y 0.017 g de hexametilenoctetramina fueron mezclados en 50 mL de agua bajo agitación vigorosa. Esta solución fue colocada en un reactor hidrotermal junto con los sustratos (NFCs-ZnO) y calentados a 90 °C.⁶⁶

2.2.6. Pruebas electroquímicas para sensado de glucosa

2.2.6.1 Voltamperometría cíclica

Una de las técnicas electroquímicas de mayor difusión y preferencia para la investigación de la cinética de los procesos electrónicos es la voltamperometría cíclica.

El trabajo en la voltamperometría cíclica involucra la selección de la velocidad de barrido de potencial adecuado; la cual es dependiente de las velocidades de los procesos de transferencia electrónica implicados. En la mayoría de los experimentos se controla el potencial de un electrodo en contacto con el analito, mientras que se mide la resultante. Estas pruebas constan de dos o tres electrodos, electrodo de trabajo, el cual hace contacto con el analito. El segundo electrodo (electrodo de referencia) debe tener un potencial conocido con el que se medirá el potencial del electrodo de trabajo, además, de equilibrar los electrones añadidos o eliminados por el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar el cual pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo.



Figura 4. Potenciostato/Galvanostato Biologic.

Esta configuración puede generar algunas deficiencias, debido a que es extremadamente difícil para un electrón mantener un potencial constante mientras que pasa la corriente para hacer frente a los eventos redox del electrodo de trabajo. Por ello se debe colocar un electrodo auxiliar el cual pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo (Figura 4).⁶⁷

A continuación se describen las condiciones en las que se llevaron a cabo las pruebas de los materiales. En las que se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un alambre de platino como electrodo auxiliar y el material sintetizado como electrodo de trabajo e hidróxido de sodio a 0.1M y 1M como electrolito soporte, donde la concentración utilizada para los resultado obtenidos fue a 1M y las concentraciones de glucosa se variaron de 0.1mM, 3mM, 5mM, 8mM y 10mM. Además estas pruebas fueron llevadas a cabo a diferentes velocidades de barrido como 200 mV/s, 100 mV/s, 50 mV/s y 10 mV/s donde se encontró que las mejores condiciones para este material fue una velocidad de barrido de 10 mV/s, ya que al llevar a cabo un

barrido más rápido el pico de oxidación de la glucosa no se observó. Por otra parte también se utilizaron diversas ventanas de potencial de -1-1 V y de 0-8 V.^{41, 68}

Capítulo III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de nanofibras de carbón (NFCs)

Desde los primeros trabajos sobre sensores de glucosa utilizando glucosa oxidasa (GOx) como catalizador los transductores han jugado un papel muy importante, considerando esto diversos materiales a nanoescala basados en carbón tal como nanofibras, nanotubos, etc., han sido explorados como matrices para inmovilización debido a sus propiedades electrónicas y mecánicas únicas,⁶⁹

Hoy en día la obtención de materiales carbonaceos a pequeñas escalas es de gran importancia, una de las técnicas con un enfoque eficiente para la producción de uno de estos materiales es el electrohilado el cual produce fibras continuas con un diámetro en un rango de decenas de nanómetros hasta varios micrómetros. En el presente trabajo se llevaron a cabo diversas pruebas para la obtención de las nanofibras poliméricas variando diversos factores como velocidad de flujo, distancia,

voltaje y viscosidad de la solución, obteniendo así nanofibras poliméricas uniformes como se muestra en figura 5.

3.1.1 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN)

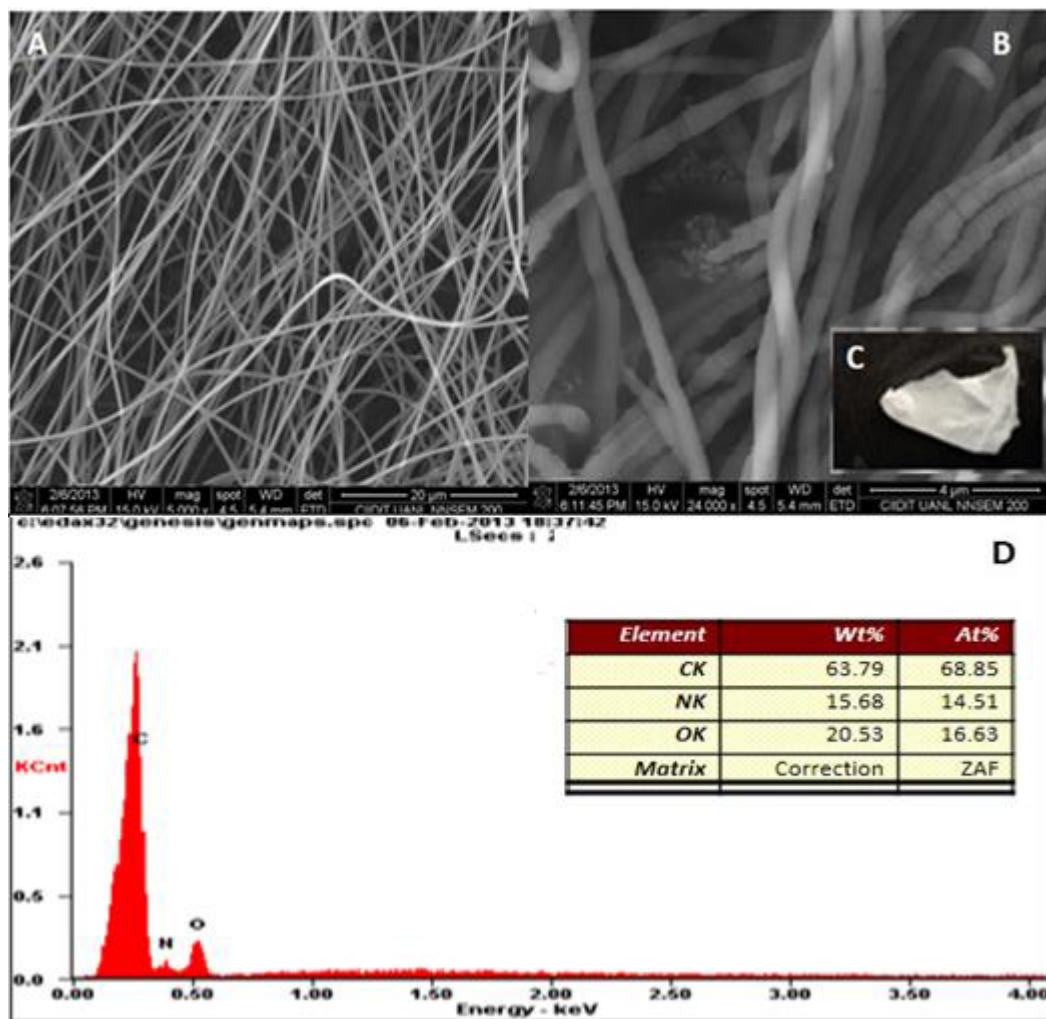


Figura 5. (A), (B) Micrografías de nanofibras de PAN a baja y alta magnificación electrohiladas a una concentración de 9%. Imagen de fibras (C). Espectro EDXS (D).

En la figura 5 se muestran los resultados de análisis morfológico obtenido por microscopía electrónica de barrido (SEM) a distintos aumentos, las nanofibras poliméricas puras (NFs), y la muestra tal como se obtuvo después del proceso de electrohilado (figura 5C). La figura 5A y 5B revelan la típica imagen de SEM de

redes entrelazadas de nanofibras de PAN, tal como lo ha reportado Nataraj *et al*⁵⁷, en donde se puede observar que las nanofibras presentan una superficie uniforme sin nanoestructuras secundarias. Así mismo el diámetro promedio de las nanofibras se encuentra en un rango de 510 nm a 550 nm, de acuerdo a la literatura las estructuras uno dimensional (1D) con un rango de diámetro de varios nanómetros a varios cientos de micrómetros son considerados manométricos debido a la proporción que existe entre la longitud y el diámetro.⁷⁰ El análisis de EDXS proporcionó la composición de las fibras poliméricas en el que se observa la presencia de carbono, oxígeno y nitrógeno lo que confirma la pureza del material, figura 5D. En el inserto de la figura 5C se muestra una red de nanofibras electrohiladas a escala macroscópica.

3.1.2 Espectroscopia de infrarrojo de nanofibras de poliacrilonitrilo (PAN)

La composición química semicuantitativa del producto, obtenida mediante la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDXS) acerca de la composición de las nanofibras de PAN, se corroboró mediante espectroscopia de infrarrojo. De acuerdo a los análisis realizados a los materiales no se observaron grupos funcionales pertenecientes a otras moléculas ni cambios en la estructura molecular debido al electrohilado. La figura 6 muestra el FTIR de las fibras electrohiladas el cual se llevó a cabo en un rango de 400-3200 cm^{-1} .

A 2900 cm^{-1} se observa una banda de estiramiento atribuida al grupo CH_2 , así mismo la banda del átomo del grupo nitrilo se localizó a 2300 cm^{-1} . Por otra parte a 1300 cm^{-1} se observa una banda de flexión para el grupo CH, además también se pudo observar las banda de estiramiento correspondiente al grupo carbonilo atribuida

al disolvente debido a que este no se evaporó por completo a 1650cm^{-1} , así como las del grupo anima a 1250 y 1100. Estos datos concuerdan con los ya reportados por Jingbo Mu *et al.* quienes sintetizaron nanofibras de poliacrilonitrilo las cuales presentaron actividad fotocatalítica.⁷¹

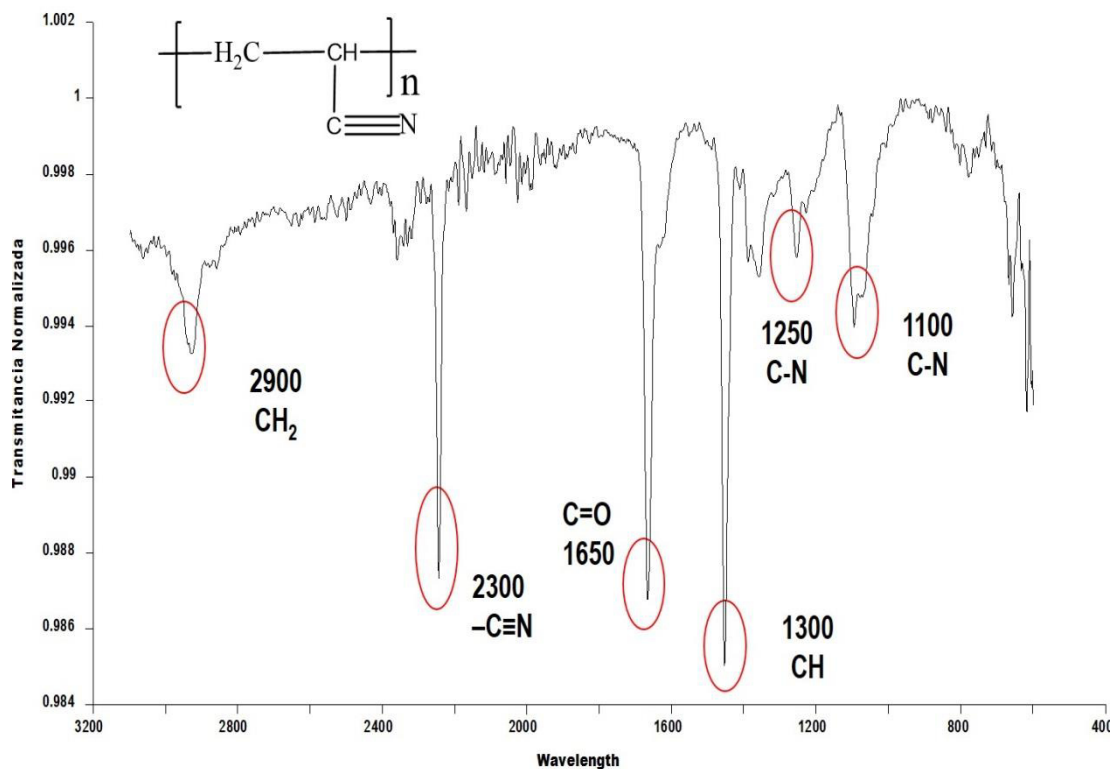


Figura 6. Espectroscopia de infrarrojo de nanofibras de PAN obtenidas por electrohilado a 25 kV, 25 cm de distancia y 0.5 mL de velocidad de flujo.

3.1.3 Análisis térmico y análisis térmico diferencial de nanofibras de poliacrilonitrilo

La figura 7 muestra los efectos y cambios térmicos de las nanofibras poliméricas llevado a cabo de $50\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de aire-nitrógeno., en este análisis se observa una isoterma a $280\text{ }^\circ\text{C}$ debido al cambio de atmósfera requerido a esta temperatura para el análisis del material. El estudio

termogravimétrico reveló una pérdida de humedad a 280 °C en atmósfera de oxígeno. Posteriormente otra pérdida de peso a 280 °C y 600 °C en una atmósfera de nitrógeno revela la remoción de componentes selectivos no carbonizados en forma de gas tales como H₂O, NH₃, CO, HCN y CO₂. Finalmente una pérdida de peso a 600 °C a 1000 °C sugiere el desprendimiento de N₂. El análisis térmico diferencial permitió confirmar los eventos observados en el TGA.

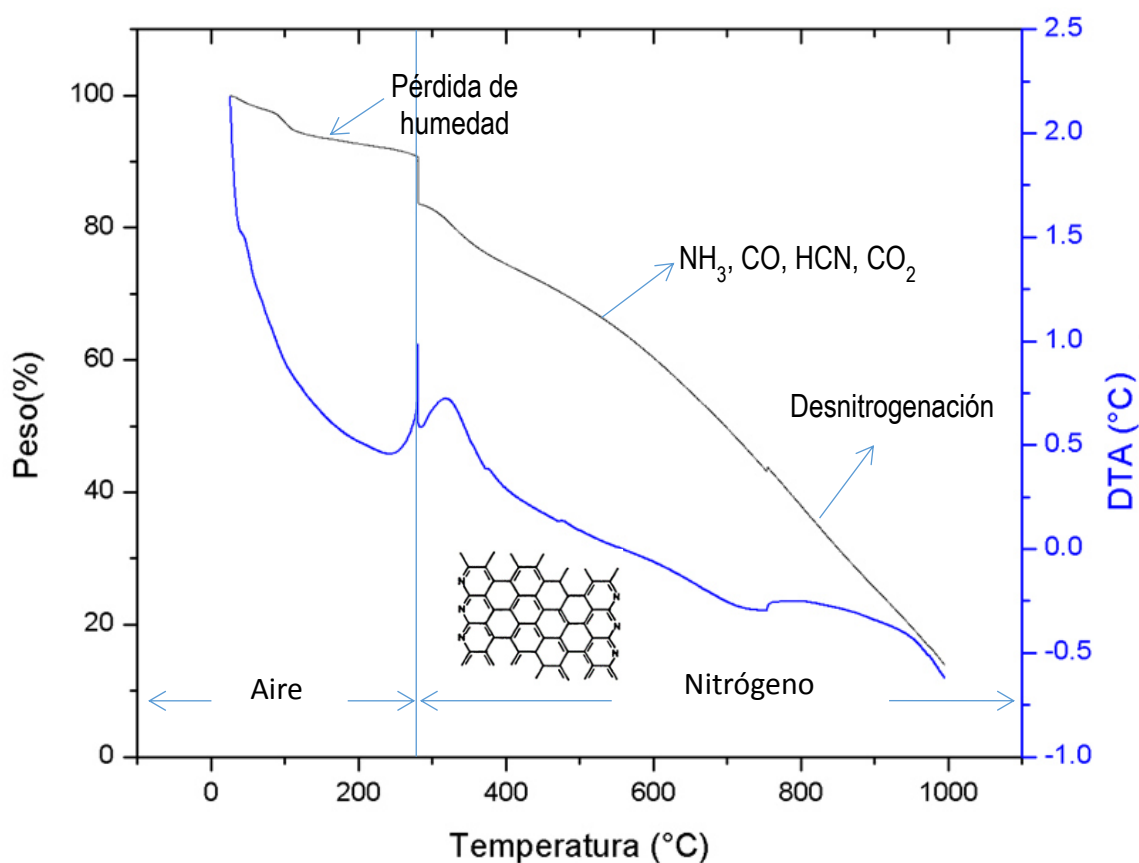


Figura 7. TGA/DTA de nanofibras de PAN.

Un evento exotérmico atribuido a la fusión del material a una temperatura de 320 °C ayuda a la confirmación del desprendimiento de material orgánico, posteriormente a 750 °C un evento atribuido a la degradación en la muestra, confirma el desprendimiento de N₂ en las nanofibras poliméricas observado en el TGA. Los resultados obtenidos concordaron con los eventos ya reportados para la obtención de

carbón a partir de nanofibras utilizando PAN como precursor lo que involucra tres etapas principales como se muestra la figura 8.

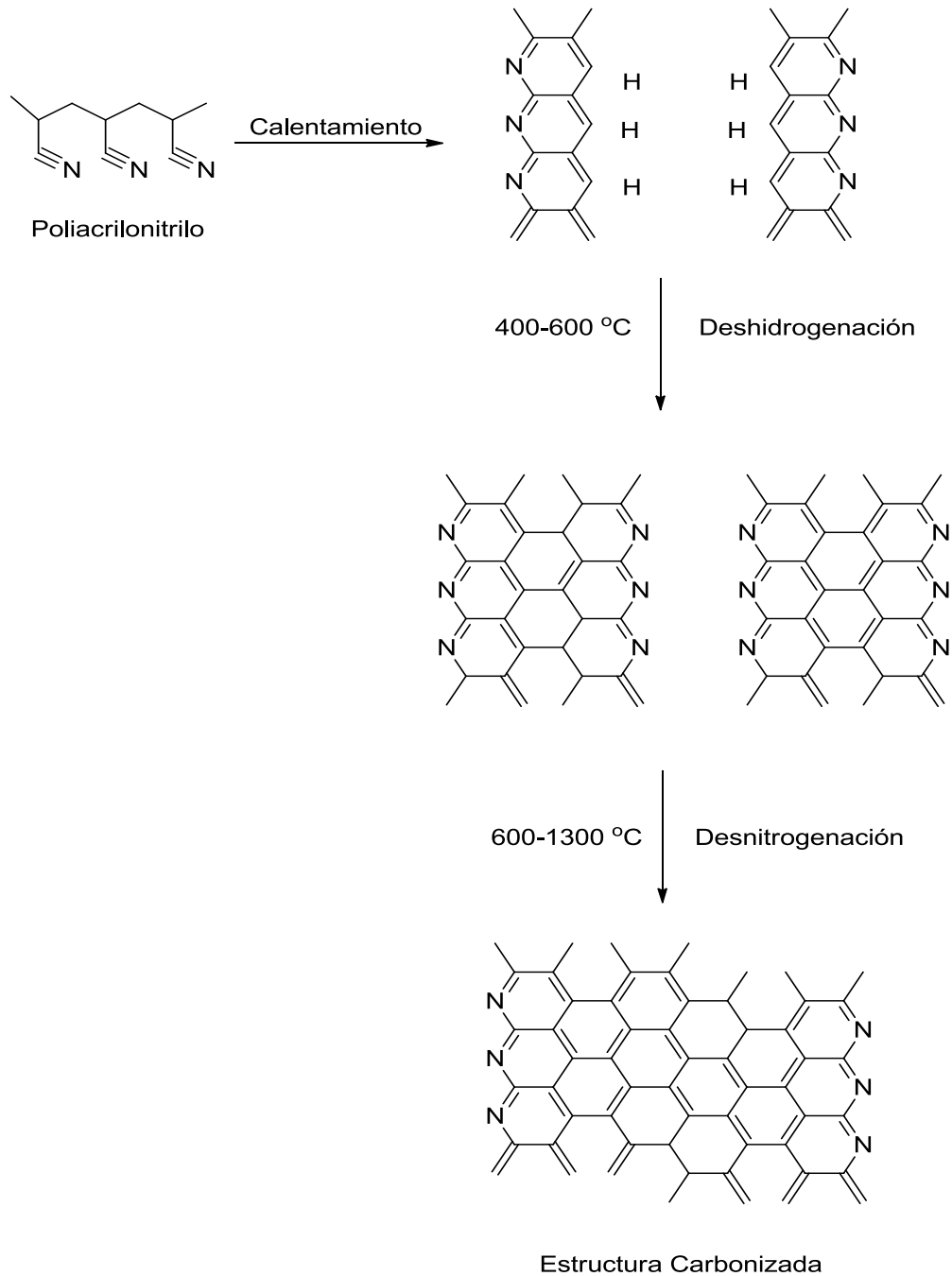


Figura 8. Esquema de estabilización y carbonización del PAN.⁷²

La primera etapa consiste en la estabilización del material la cual involucra el calentamiento de las fibras de PAN en una atmósfera de oxígeno induciendo a la

ciclación de los grupos nitrilo ($C\equiv N$) y a la reticulación de las cadenas moleculares en la forma de $-C=N-C=N-$, un proceso que previene la fusión durante la subsecuente carbonización. En el segundo paso la carbonización de las nanofibras de PAN estabilizadas en una atmósfera inerte,^{73,74,75} (Figura 8) remueve los componentes no carbonizados ya mencionados anteriormente en el análisis TGA y finalmente ocurre la pérdida de N_2 .

3.1.4 Microscopía electrónica de barrido de nanofibras de carbón

La figura 9 muestra la caracterización morfológica de las NFCs puras después de ser calcinadas a 600 °C y 1000 °C, cabe mencionar que se realizaron diversas pruebas para la optimización de las condiciones para la obtención de las nanofibras de carbono no sinterizadas.

En la figura 9A se muestra las redes no tejidas calcinadas a 1000 °C, en esta imagen se observan nanofibras sinterizadas, por lo que se decidió realizar estudios a 600 °C con la finalidad de conocer la etapa en la que la calcinación se veía afectada. La figura 9B y 9C corresponden a las nanofibras de carbón calcinadas a 600 °C las cuales no presentaron ningún efecto de sinterización. Por otra parte, se puede observar que el diámetro de las NFCs se encuentran en un diámetro promedio de 263 nm.

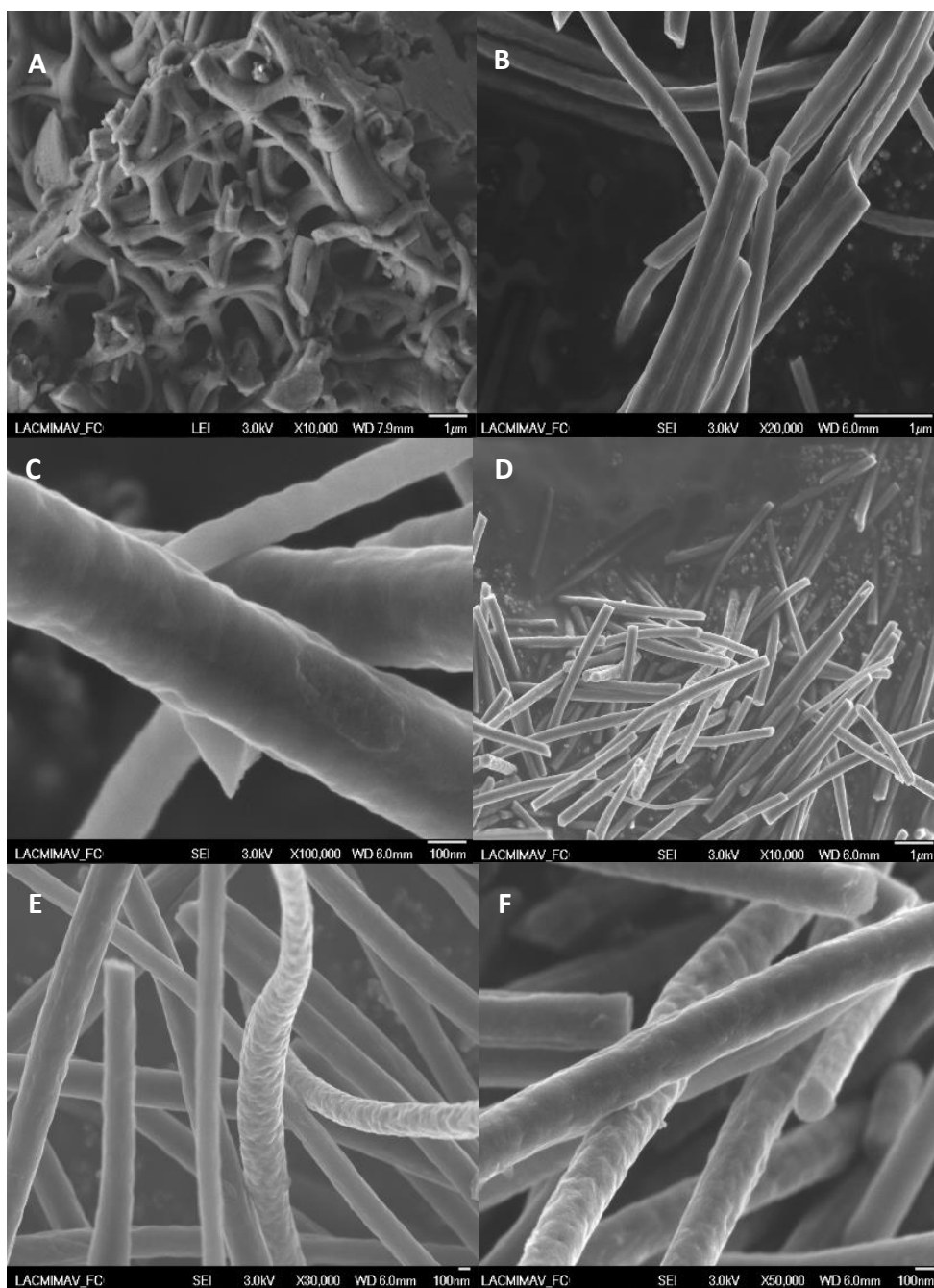


Figura 9. (A.) Micrografía de nanofibras de carbón calcinadas a 1000°C sinterizadas, (B) y (C) imagen nanofibras de carbón calcinadas a 600 °C no sinterizadas. (D), (E) y (F) Imagen de nanofibras calcinadas a 1000 °C no sinterizadas.

En la figura 9D, 9C y 9F se muestra el material carbonizado a 1000 °C después de haber sido analizado, nuevamente en estas micrografías no se observa efecto de sinterización en las nanofibras. Por otra parte, el diámetro de las redes disminuyó hasta 252 nm aproximadamente. Lo anterior indica que la sinterización se

produjo entre el proceso de estabilización y deshidrogenación, el cual requiere un cambio preciso de atmósfera de aire a nitrógeno a una temperatura de 280 °C.

3.1.5 Espectroscopia de infrarrojo de nanofibras carbonizadas

En la figura 10 se presentan los espectros de FTIR realizados a las nanofibras de carbón (NFCs), estos fueron realizados de 1000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} , en donde se nota la desaparición de las bandas correspondientes a los grupos funcionales del PAN, lo que permitió confirmar la obtención de material carbonáceo (figura 10).

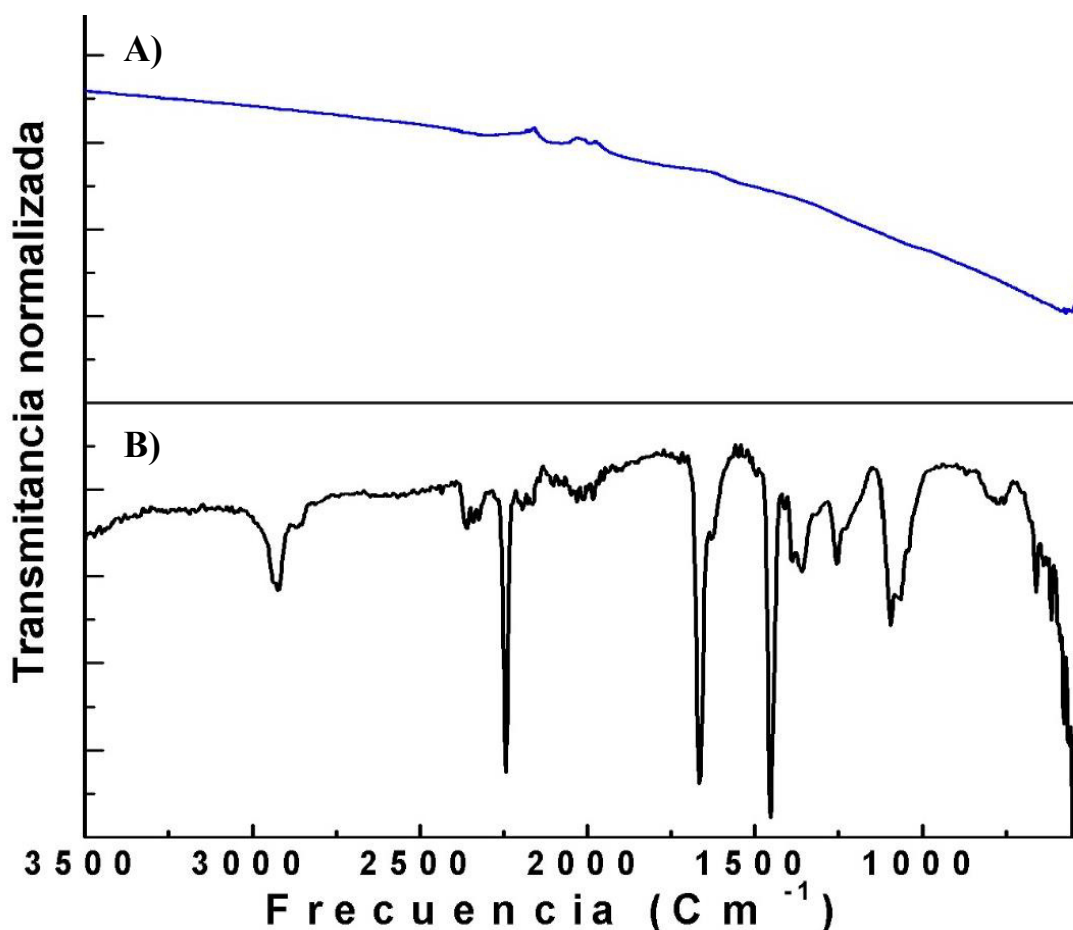


Figura 10. Espectro de FTIR de nanofibras de PAN no calcinadas (A) y (B) FTIR de nanofibras de PAN calcinadas.

3.2 Caracterización de nanofibras de carbón decoradas con ZnO

A continuación se muestra una tabla con los diferentes experimentos realizados (tabla 1) para el sembrado del ZnO, donde a 1% de tiol y a 2-3 inmersiones no se observó la presencia de nanopartículas de ZnO en la superficie de la nanofibras. Por otra parte a 2% de tiol así como a 2 inmersiones se observó aglomeración de las mismas. Por lo que los mejores resultados obtenidos fueron 2% de tiol y a una inmersión, más adelante se muestran las imágenes de SEM obtenidas de estos ensayos.

% Etanol/Tiol	Inmersión en sol'n ZnO
1%	2 inmersiones
1%	3 inmersiones
2%	1 inmersión
2%	2 inmersiones

Tabla 1. Experimentos realizados para sembrado del ZnO.

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido de nanofibras de carbón con nanopartículas

Las nanofibras de carbón decoradas con ZnO, fueron caracterizadas por SEM en donde en la figura 11 se muestran las nanofibras de carbón sembradas con nanopartículas de ZnO (NFC-NPsZnO), los sustratos analizados indican claramente la inexistencia y la mala distribución de las nanopartículas de ZnO sobre la superficie de los mismos, esto se atribuye a la carente funcionalización de las nanofibras. Así mismo en las nanofibras correspondientes a una inmersión en la solución coloidal mostradas en la figura 11A no se observó la presencia de nanopartículas de ZnO.

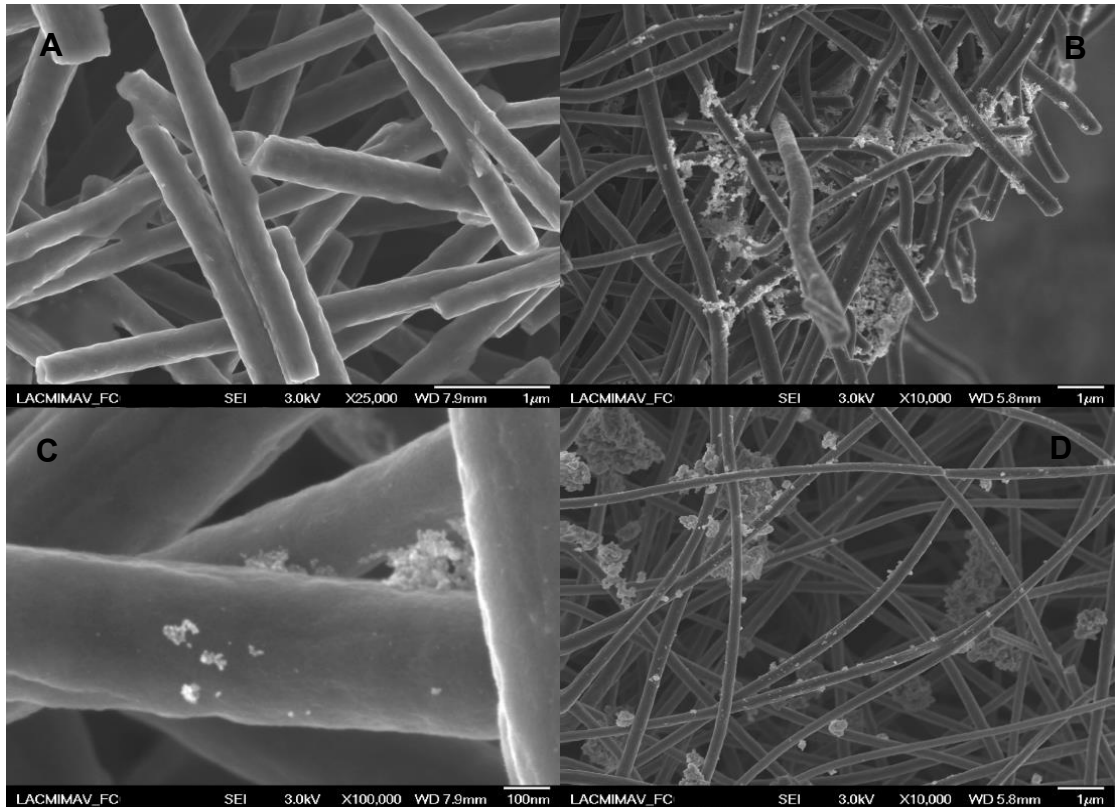


Figura 11. Imágenes SEM de nanopartículas depositadas por inmersión en solución coloidal a diferente concentración de etanol/tiol. (A) y (B) Micrografía 1% de tiol 2 y 3 inmersiones. (C) y (D) Micrografía 2% tiol a 2 inmersiones.

Por otra parte, el material mostrado en la microscopia figura 11B, corresponde a dos inmersiones, en esta se logran apreciar nanopartículas de ZnO las cuales se encuentran aglomeradas. El tamaño de partícula fue observado en un rango de 45 nm a 60 nm. En la figura 11C y 11D correspondientes a los ensayos realizados a una concentración de 2% de tiol y a dos inmersiones, se puede observar la aglomeración del ZnO sobre las NFCs así como una mala distribución. Esto fue atribuido a la falta de interacción de la solución con la superficie de las nanofibras debido a que los sustratos no fueron dispersados para llevar a cabo la inmersión en el tiol, que actúa como agente ligante de las NFCs con las NPsZnO.

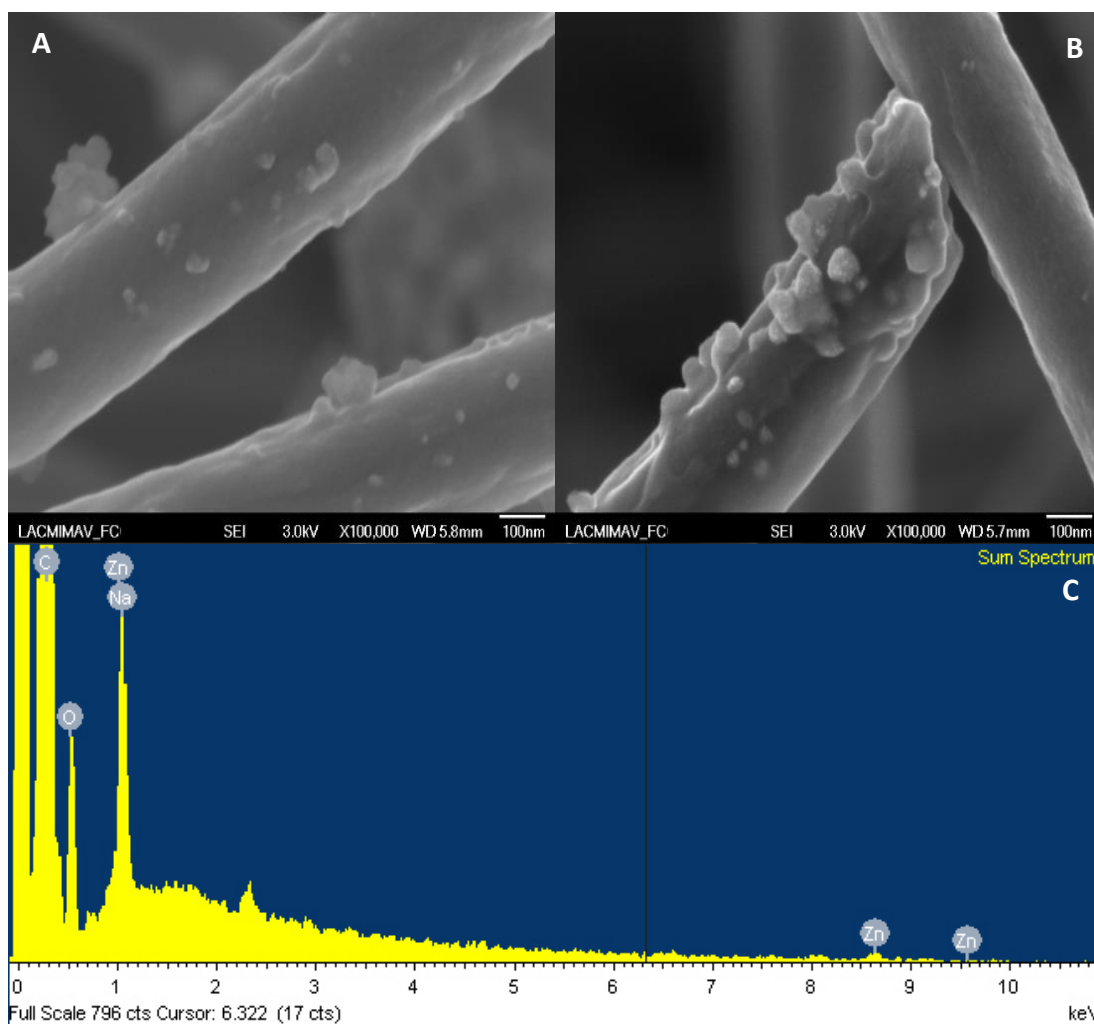


Figura 12. (A, B) Micrografías de nanopartículas de ZnO depositadas por inmersión en solución coloidal de ZnO sobre NFCs, utilizando tiol (2%). (C) Espectro de EDXS de NFCs con nanopartículas de ZnO.

Así mismo en figura 12A y 12B se muestran los resultados obtenidos de los ensayos realizados con una concentración de 2% de tiol a una inmersión donde se aprecia claramente la considerable mejora existente en la distribución de las NPsZnO sobre las NFCs, en comparación con los resultados obtenidos anteriormente. Conjuntamente se llevó a cabo el análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDXS, figura 12C), el cual permitió corroborar la presencia de nanopartículas ZnO en los sustratos.

A continuación en la figura 13A y 13B obtenidas del sembrado vía *in situ*, se logra apreciar una mejoría considerable en la distribución de las nanopartículas, además de encontrarse en mayor proporción que en las anteriormente obtenidas con el tiol y la solución coloidal, lo cual sugiere que la agitación influye en el sembrado de las NPsZnO debido a que puede ayudar a la penetración de las partículas de ZnO a través de las nanofibras. Por otra parte, este método presentó una gran desventaja en comparación con el del tiol, ya que para llevarse a cabo esta técnica se requiere una agitación constante lo que ocasiona un rompimiento de la película lo cual podría afectar en la realización de los análisis electroquímicos.

Simultáneamente se llevó a cabo la medición de las NPsZnO en la que se observó un tamaño promedio de 16 nm a 60 nm (figuras 13C y 13 D). Sin embargo, también se encontró la presencia de otros materiales como el Ca, Cl y Si, el origen de estos es probablemente al agua utilizada para el lavado de los materiales (figura 13E) por lo que estos materiales no fueron utilizados para ser probados. Por otro lado, esta técnica podría utilizarse para futuros trabajos que requieran la obtención de este tipo de materiales mejorando las condiciones y reactivos para eliminación de cualquier tipo de impurezas. Así mismo las pruebas electroquímicas podrían llevarse a cabo depositando el material en carbón vítrio ya que estas no se pueden obtener en forma de película.

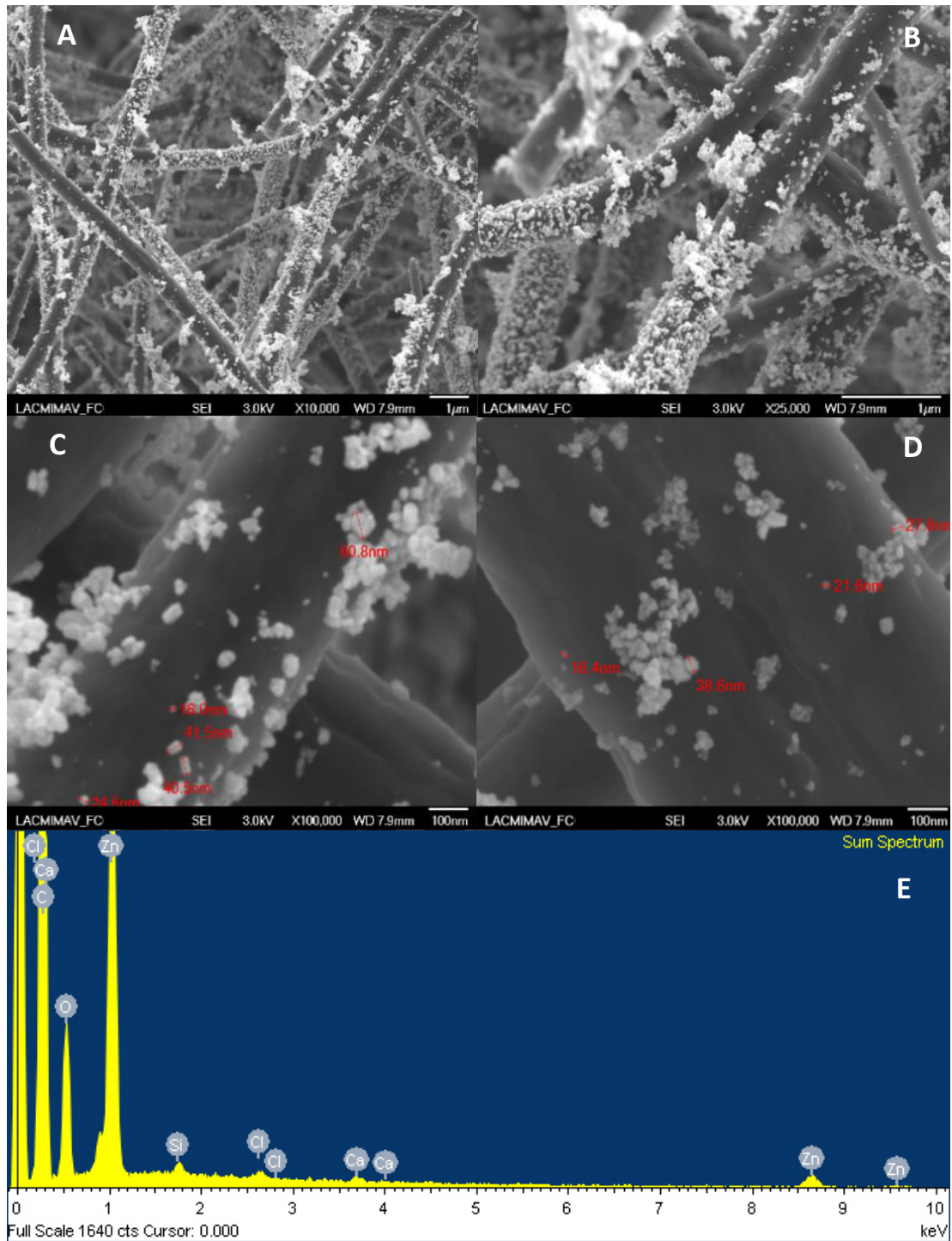


Figura 13. (A, B, C y D) Micrografías de nanopartículas de ZnO depositadas sobre NFCs sembradas vía *in situ* a diferentes magnificaciones. (E) Espectro de EDXS de NFCs con nanopartículas de ZnO.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido de nanofibras de carbón decoradas con nanoestructuras de ZnO

Las imágenes de SEM presentadas en la figura 14 proporcionaron una observación clara de las muestras de las NFCs decoradas con ZnO sintetizadas. La figura 14A y 14B a alta magnificación permitieron observar la morfología cristalina del ZnO en la que se encuentra presente. En estas imágenes se exhiben claramente la morfología del ZnO en forma nanocables y nanobarras, En estas imágenes se exhiben claramente la morfología del ZnO en forma nanocables y nanobarras, esto es debido al uso de la hexametilentetramina ya que esta propicia el crecimiento preferencial de los planos $\{1010\}$ del ZnO y el resto del cristal forma el prisma hexagonal, donde el plano $\{1011\}$ corresponde a la formación de una pirámide hexagonal.⁷⁶

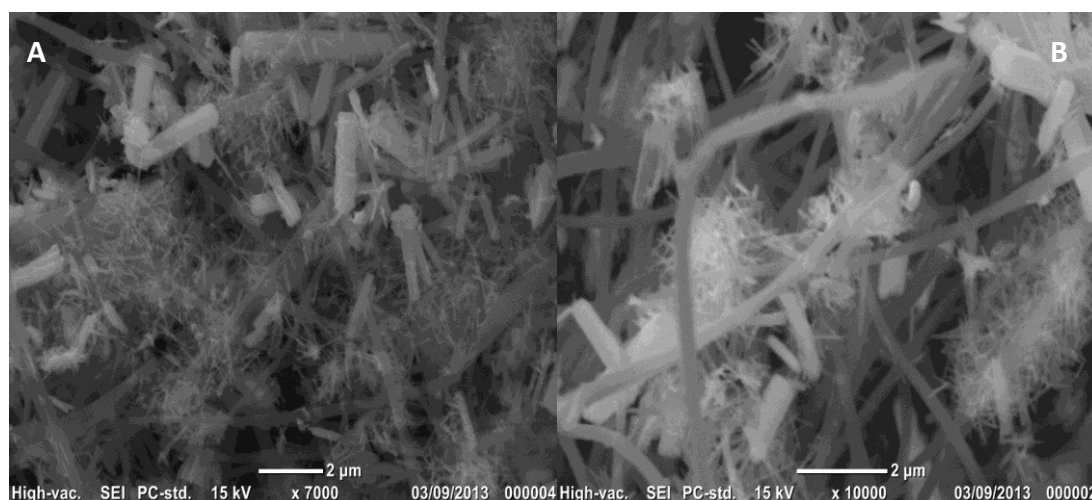


Figura 14. (A) y (B) Micrografías de nanofibras decoradas con nanoestructuras de ZnO a alta magnificación.

Por otro lado la heterogeneidad en las nanoestructuras podría ser atribuida a la falta de control de presión en el reactor de vidrio, debido a que este es uno de los

factores que intervienen en la morfología de los nanomateriales, además de la concentración, temperatura, entre otros.⁷⁷

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido de nanofibras de carbón decoradas con nanoestructuras de ZnO y CuO

La figura 15A y 15B muestra la imagen de las NFCs decoradas con ZnO-CuO. En la que se exhiben tres diferentes estructuras del ZnO y del CuO obtenidas sobre la superficie de las NFCs. Como se observa en estas imágenes el ZnO exhibe un crecimiento tipo barras y *clusters* esto se debe a la contribución de la hexametilentetramina en el proceso de crecimiento como se mencionó anteriormente además esto también es atribuido a la presión, debido a que esta no se puede controlar en el recipiente.

Por otra parte, en estas imágenes también se muestran los resultados del análisis morfológico obtenido por SEM de las estructuras de CuO en el que se observa una morfología uniforme en toda la muestra tipo hoja. Por otro lado estas nanohojas muestran dimensiones superiores en comparación con las NFCs esto se atribuye a la concentración de los precursores, además del tiempo de reacción debido a que esto afecta directamente a la nucleación y crecimiento de los materiales tal como se ha ya reportado en la literatura,⁷⁸ lo que nos da una idea de la obtención de dichos resultados.

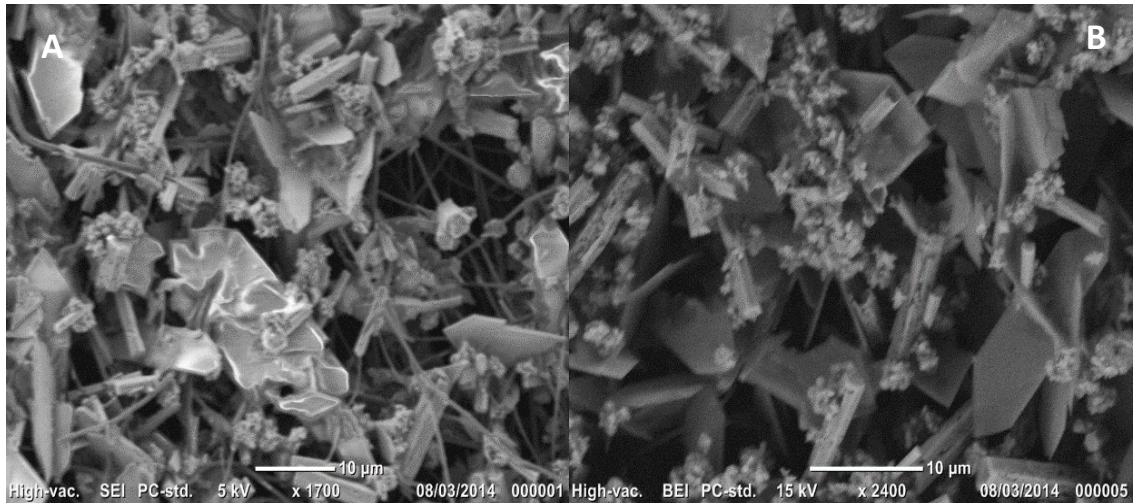


Figura 15. (A) y (B) Micrografías a alta magnificación de NFCs con nanoestructuras de ZnO-CuO.

3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanofibras de carbón decoradas con nanoestructuras de ZnO y CuO

Es posible apreciar en la figura 16C una de las estructuras que decoran las nanofibras y en alta resolución de TEM se midió la distancia interplanar que existe en el arreglo cristalino de la figura 16C y se pudo corroborar que esta distancia es de 2.47 Å la cual corresponde a la familia de planos {101} de la estructura tipo zincita del semiconductor ZnO.

En la figura 16D se presenta el patrón de difracción de electrones de área selecta en donde fue posible identificar las familias de planos del ZnO {101}, {103} y {112} y del CuO {111} de acuerdo a las fichas JCPDS 00-036-1451 y JCPDS 01-080-1916 respectivamente.

Esta información se corroboró con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

En la figura 16A y 16B se muestra una micrografía adquirida por TEM en modo *Bright Field*.

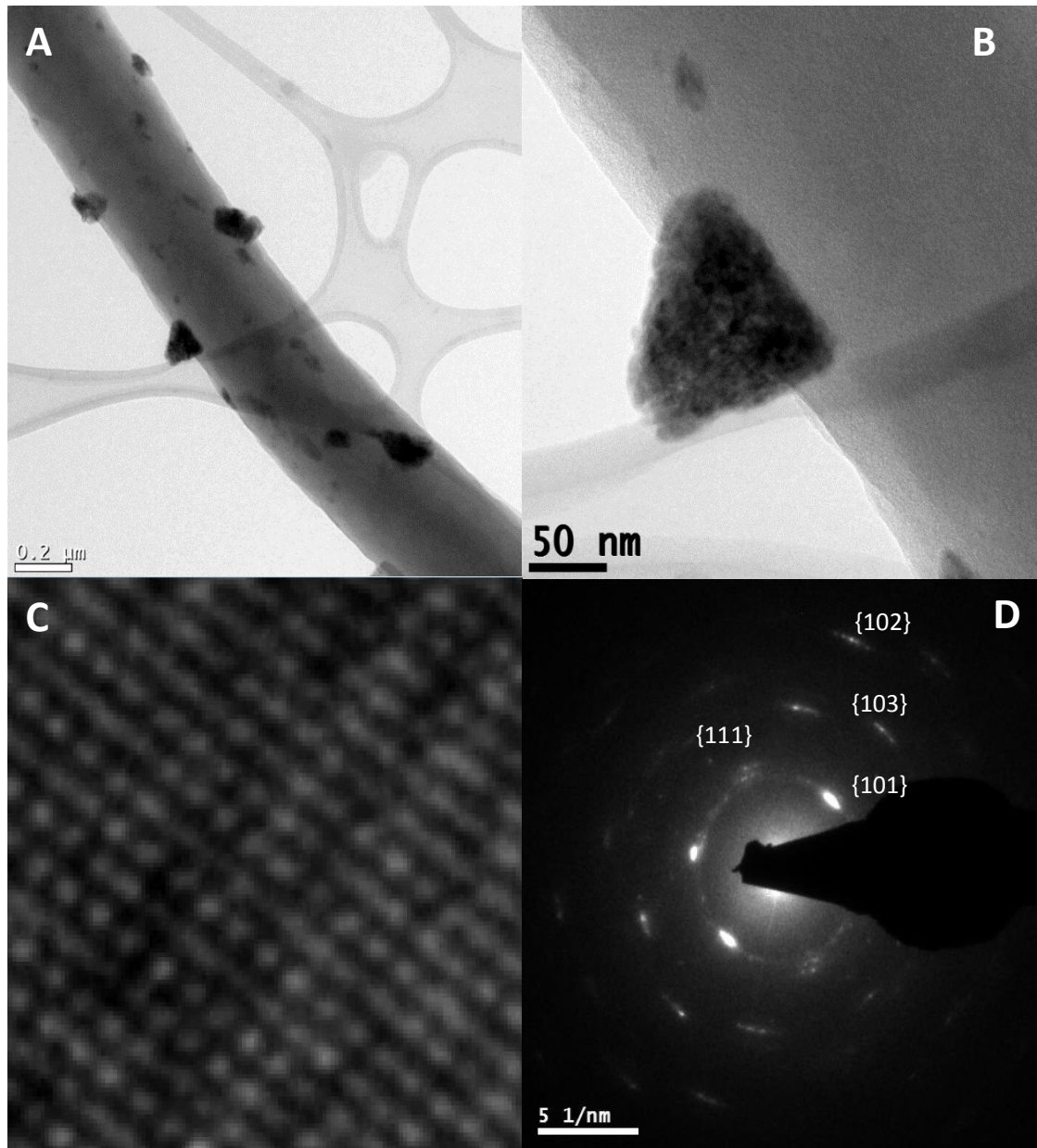


Figura 16. (A) y (B) Microscopía electrónica de transmisión modo *Bright Field* de NFC/ZnO-CuO. (C) Estructura atómica, confirmación de la estructura cristalina de las NFC/ZnO-CuO. (D) Imagen a alta magnificación de difracción.

3.2.5 Difracción de rayos X (DRX) de las nanofibras de carbón puro y decorado con nanoestructuras de ZnO y CuO

Los espectros de difracción de rayos X (DRX) de las NFCs puras y de las muestras obtenidas de NFCs/ZnO, NFCs/CuO y NFCs/Zn-CuO se muestran en la figura 17. En la figura 17A se identifica un pico ancho centrado alrededor de 24 y 44° de 2θ el cual fue atribuido a las familias de planos $\{002\}$ y $\{100\}$ de la estructura del carbón en NFCs.⁷¹ Ahora bien, comparando los espectros obtenidos de las NFCs con los de las muestras de NFCs/ZnO, NFCs/CuO y NFCs/Zn-CuO, se observa claramente (ver figura 17B y 17C) la formación de las familias de planos $\{100\}$, $\{002\}$, $\{101\}$ así como el plano $\{110\}$ correspondientes al ZnO con estructura tipo zincita (JCPDS 00-036-1451), los planos $\{-111\}$, $\{111\}$, $\{-202\}$, $\{-113\}$, $\{310\}$ y $\{-221\}$ correspondientes al CuO con estructura tipo tenorita (JCPDS 01-080-1916). Por otra parte, como se observa en el análisis DRX las señales del carbón y del ZnO se encuentran traslapadas.

Por otra parte, los dos picos anchos en el intervalo entre 10 y 30° de 2θ son correspondientes al carbón de las NFCs. Por otro lado, en figura 17D se identifican los grupos de planos pertenecientes al ZnO y CuO. Todo lo anterior indica que la composición de las nanofibras fue de ZnO, CuO y NFCs. Así mismo, se observó un ligero corrimiento de los picos, lo cual fue atribuido a la preparación de la muestra, ya que ésta se encontraba en forma de película la cual no se podía sujetar al porta muestra debido a que podría romperse.

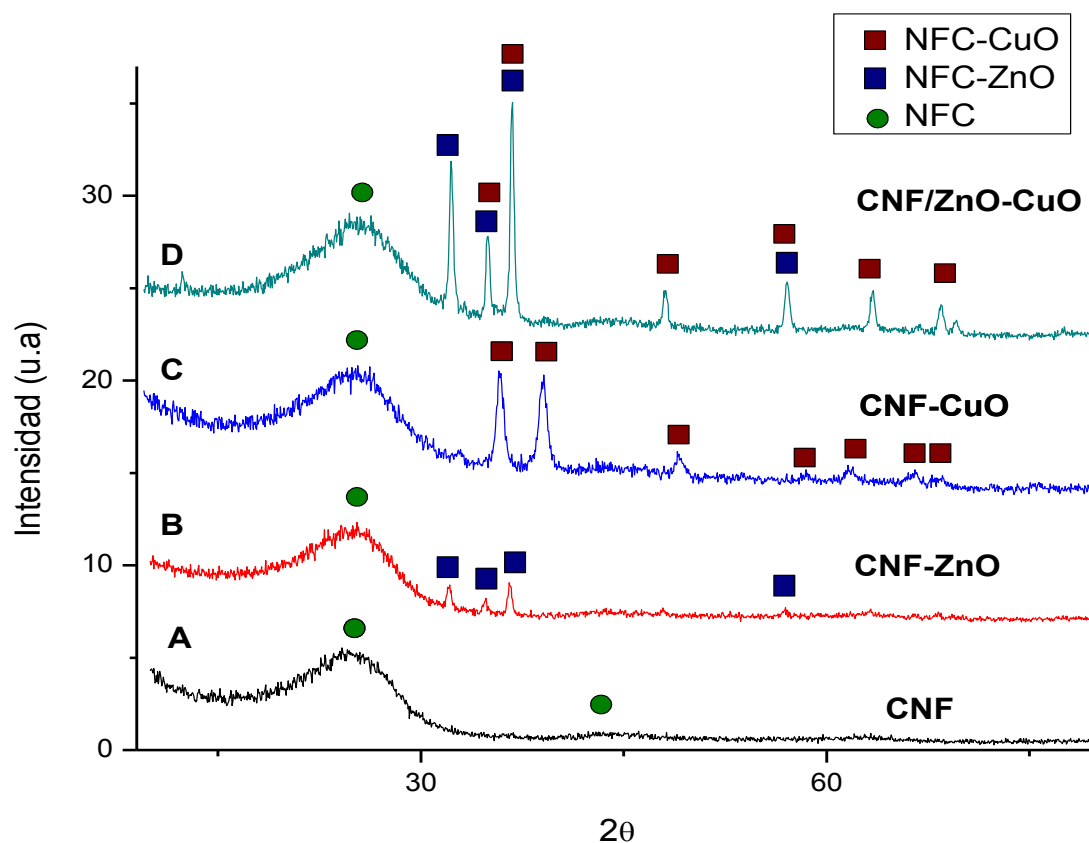


Figura 17. Patrones de difracción de rayos X (DRX) de NFCs, NFCs/ZnO, NFCs/CuO y NFCs/ZnO-CuO.

3.2.6 Voltamperometría cíclica de las NFCs con ZnO y CuO para el sensado de glucosa

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas de las NFCs decoradas con ZnO y CuO para el sensado de glucosa. Como se mencionó anteriormente para las pruebas electroquímicas se variaron tanto las concentraciones de NaOH, glucosa y la velocidad de barrido con el objetivo de encontrar las mejores condiciones para estas pruebas (véase en la sección 2.2.6.1). Por otro lado, todos los voltamperogramas cíclicos mostrados en esta sección fueron llevados a cabo a una velocidad de barrido de 10 mV/s debido a que al aumentar la velocidad de barrido el pico de oxidación de la glucosa no se podía observar al llevar a cabo las pruebas electroquímicas para las NFCs/ZnO-CuO. Así mismo, la

concentración de glucosa utilizada fue de 1 mM. Además para todos los experimentos se usó un blanco sin glucosa (SG), los cuales se encuentran en el recuadro del lado superior izquierdo de cada imagen en el cual no se observa ningún fenómeno de óxido-reducción. Lo que conlleva a que los resultados obtenidos que se muestran en las siguientes figuras pertenecen solo al proceso de oxidación de la glucosa.

Los resultados de las pruebas voltamperométricas del NFCs/ZnO se muestran en la figura 18, en donde se puede observar la ausencia de los picos de oxidación y reducción de la glucosa, de tal manera que los resultados obtenidos en presencia y en ausencia de glucosa son iguales. Lo anterior comprueba la incapacidad del material compuesto por NFCs/ZnO para detectar la presencia de glucosa en el sistema.

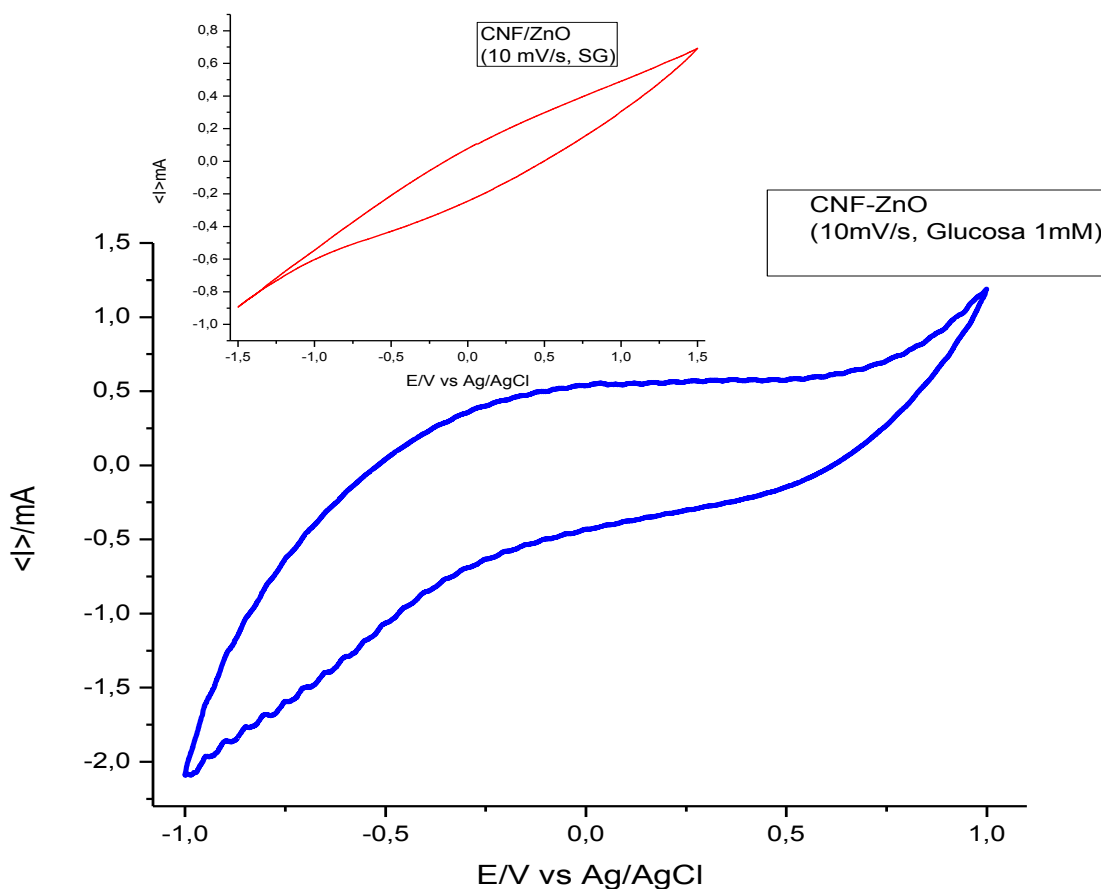


Figura 18. Voltamperometría cíclica sin glucosa y con glucosa a 1mM de NFCs decoradas con ZnO a 10 mV/s.

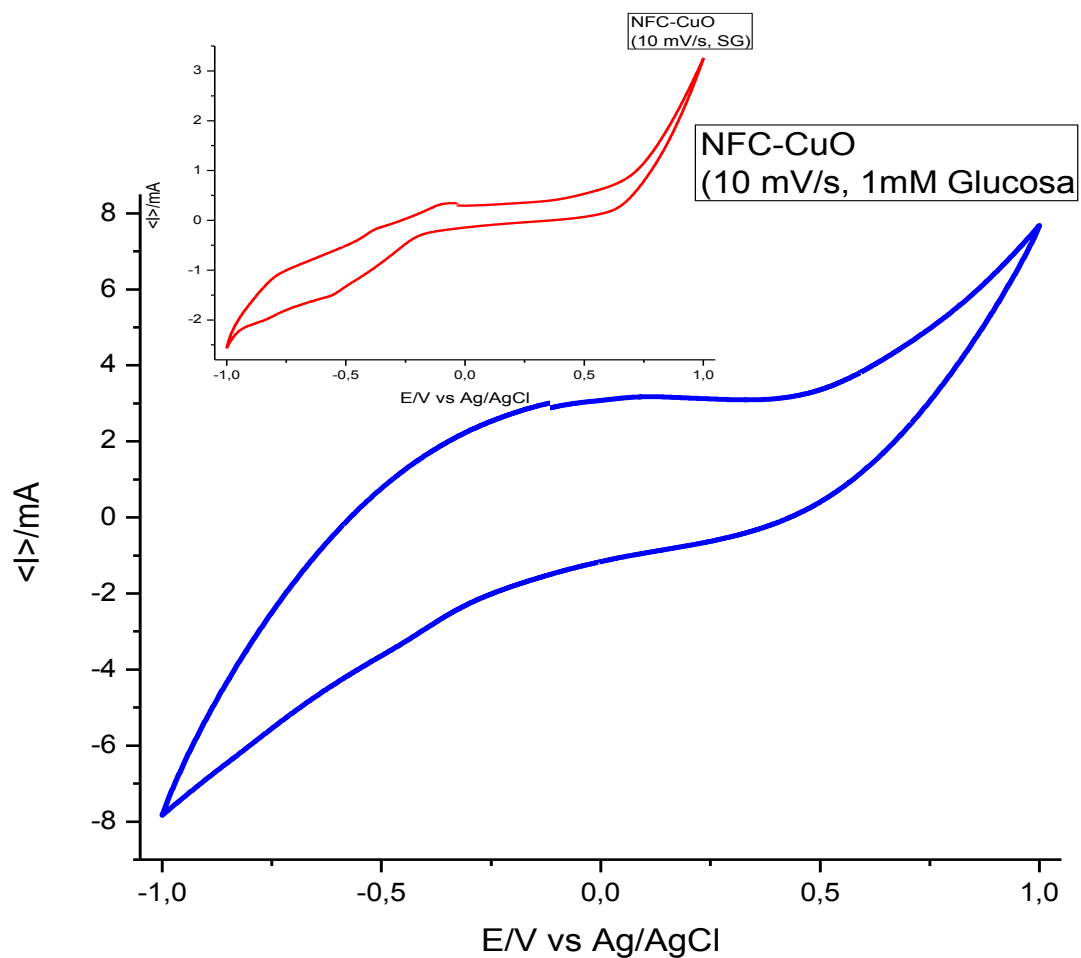


Figura 19. Voltamperometría cíclica sin glucosa y con glucosa a 1mM de NFCs decoradas con CuO a 10 mV/s.

En la figura 19 se presenta el comportamiento electroquímico de las NFCs decoradas con estructuras de CuO frente a la solución de glucosa, aquí es posible observar nuevamente la ausencia de los picos de oxidación/reducción de la glucosa, por lo que también este sistema NFCs/CuO es ineficiente para la detección de este carbohidrato en solución 1 mM.

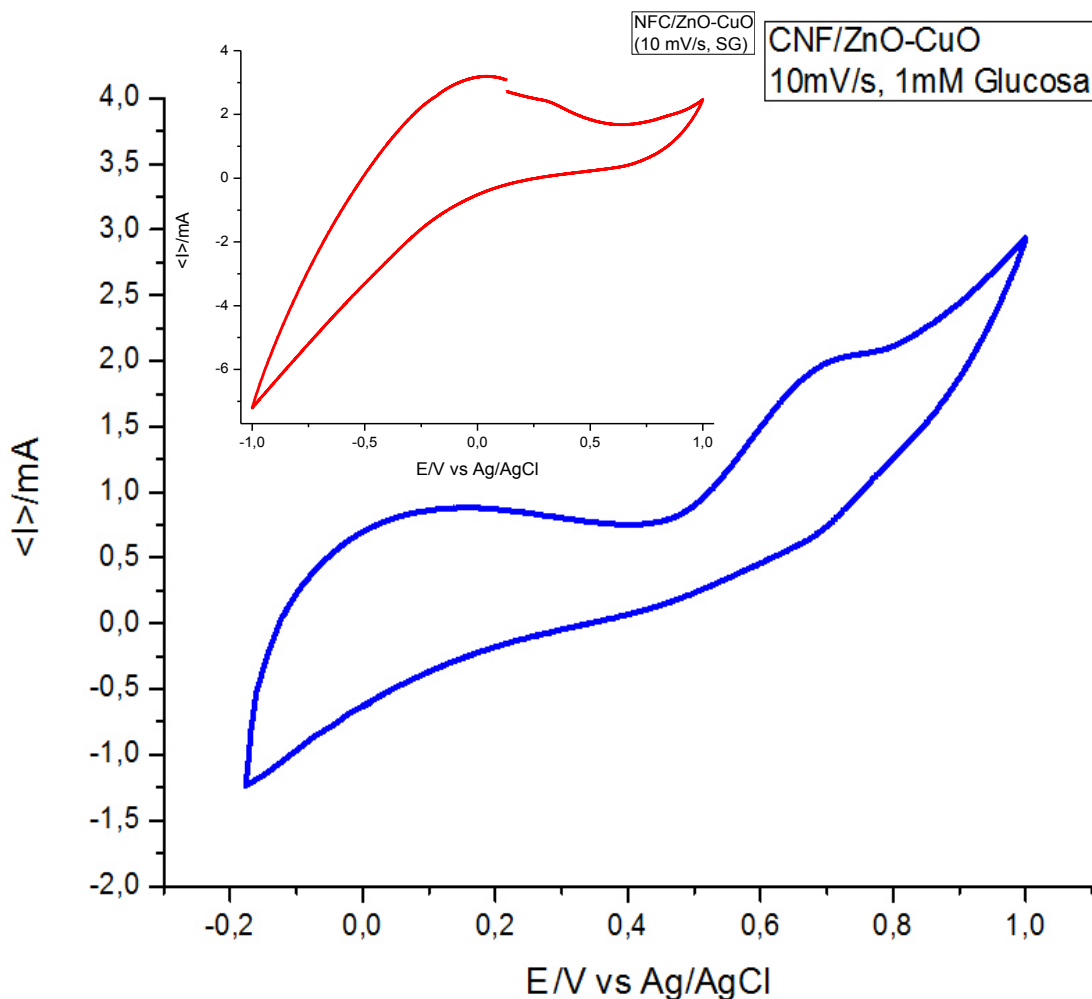


Figura 20. Voltamperometría cíclica sin glucosa y con glucosa de NFCs decoradas con ZnO-CuO a 10 mV/s.

Finalmente la combinación de estructuras de ZnO y CuO decorando las NFCs resultó efectiva para el sensado de la glucosa, debido a que para este sistema se detectó el pico de oxidación a 0.65V de potencial anódico de la glucosa la cual es oxidada a ácido glucónico, pero por otra parte no se logra apreciar el pico de reducción de la glucosa lo que indica que para este sistema de NFCs/ZnO-CuO la oxidación de la glucosa es irreversible como se puede apreciar en la figura 20.

La eficiencia de este sistema combinado de nanoestructuras semiconductoras con el material carbonáceo puede ser atribuida a un efecto sinérgico entre las estructuras de

CuO y ZnO. Es posible que el CuO actúe como catalizador, incrementando la velocidad de sensado de glucosa por parte del ZnO.

Una posible explicación de la ventaja que se presenta cuando tenemos los semiconductores presentes en las nanofibras de carbón, está relacionada con el tipo de unión entre estos materiales. El ZnO es un semiconductor tipo *n*, mientras que el CuO es un semiconductor tipo *p*. Justo en la unión de dos materiales diferentes existe una transferencia de electrones del material que tiene más portadores de carga hacia el otro, hasta alcanzar el equilibrio. Es posible que la unión *p-n* entre los semiconductores favorezca el flujo de transferencia electrónica que permite la detección de la glucosa en solución acuosa.⁷⁹

Capítulo IV

CONCLUSIONES

1.- Se establecieron las óptimas condiciones para obtención de las NFCs utilizando PAN como precursor mediante la técnica de electrohilado, además se consiguió determinar las condiciones para una carbonización controlada en una atmosfera de aire-nitrógeno, obteniendo de esta forma nanofibras de morfología uniforme y tamaño nanométrico.

2.- La carbonización controlada redujo el tamaño de las nanofibras de PAN y produjo nanofibras de carbón semigrafítico.

3.- Se determinaron las condiciones óptimas para la producción de nanoestructuras de ZnO/CuO mediante el sembrado y crecimiento de nanopartículas sobre las NFCs. Donde el ZnO presentó una morfología tipo barra y tipo aguja y el CuO una morfología tipo hoja. El CuO presentó una dimensión mayor a la de la NFCs debido a la concentración de los reactivos.

4.- La diversidad en la morfología y la cantidad de material en la superficie de las nanofibras son de gran importancia en la eficiencia del material ya que ésta se ve perjudicada cuando se tiene pobres cantidades depositadas. Así mismo, el ZnO no

presenta sensibilidad por sí sólo, ante la presencia de la glucosa, del mismo modo el CuO presentó la misma incapacidad de detección.

5.- El uso de CuO como catalizador en el ZnO ha demostrado que el electrodo modificado de NFCs/ZnO-CuO presenta propiedades para oxidar la glucosa, en comparación a los de NFCs/ZnO y NFCs/CuO los cuales no presentaron ninguna actividad de oxidación para esta. Lo que permitió tener una idea que al depositar estos dos materiales depositados en el mismo sustrato, la eficiencia de éstos incrementa, lo cual podría contribuir a investigaciones futuras para estos materiales.

SUGERENCIAS

1.- De acuerdo a los ensayos realizados se sugiere que para evitar la sintonización de las nanofibras de poliacrilonitrilo el cambio de atmósfera de aire a nitrógeno se debe de realizar exactamente a 280 °C.

2.- Funcionalización de los materiales utilizando diferentes soluciones ácidas para lograr un mejor depósito de las nanopartículas del ZnO sobre las nanofibras.

3.- Depositar el CuO sobre las NFCs-ZnO utilizando una diferente morfología del CuO y evaluar si existe un cambio significativo en los picos redox de la oxidación de la glucosa mediante voltamperometría cíclica.

4.- Evaluar la sensibilidad y estabilidad de los materiales obtenidos mediante cronoamperometría utilizando diversas condiciones tanto de concentración como de tiempo.

5.- Evaluar la selectividad de los materiales utilizando diversas interferencias que usualmente existen el suero de sangre humana.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Gavin, J.R. The importance of monitoring blood glucose. (2007). In *US Endocrine Disease*, Touch Briefings: Atlanta, GA, USA, (2007). 1-3.
- ² Reach, G.; Wilson, G. S. *Anal. Chem.* (1992). 64, 381A.
- ³ N.S. Oliver, C. Toumazou, A.E.G. Cass, D.G. Johnston, Glucose sensors: a review of current and emerging technology, *Diabetic Med.* (2009). 26, 197–210.
- ⁴ Lang X.Y., Fu H.Y., Hou C., Han G.F., Yang P., Liu Y.B., Q. Jiang. Nanoporous gold supported cobalt oxide microelectrodes as high-performance electrochemical biosensors. *Nat. Commun.* (2013). 4 1–8.
- ⁵ Fan Y., Huang Y. The effective peroxidase-like activity of chitosan-functionalized CoFe₂O₄ nanoparticles for chemiluminescence sensing of hydrogen peroxide and glucose, *Analyst.* (2012). 137 1225–1231.
- ⁶ Park S., Boo H., Dong C. T. (2006). Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. *Analytica Chimica Acta.* 556, 46–57.
- ⁷ Iijima, S. *Nature.* (1991), 354, 56.
- ⁸ Vicky Vamvakaki, Katerina Tsagaraki, and Nikos Chaniotakis. Carbon Nanofiber-Based Glucose Biosensor. *Anal. Chem.* (2006). 78, 5538-5542.

-
- ⁹ Alimujiang F., Syed M. U. A., Muhammad H. A., Naveed ul H. A., Magnus W. An intracellular glucose biosensor based on nanoflake ZnO. *Sensors and Actuators B*. (2010). 150, 673–680.
- ¹⁰ Fan Z. and Lu J. G. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. (2005).
- ¹¹ Wang G, Wei Y, Zhang W. Enzyme-free amperometric sensing of glucose using Cu-CuO nanowire composites. *Microchim Acta*. (2010). 168, 87-92.
- ¹² Fan Z. and Lu J. G. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. (2005).
- ¹³ Zhao Y. X., Li Y. P., He Z. Y. and Yan Z. F. *RSC Adv*. (2013). 3, 2178.
- ¹⁴ Thevenot D.R, Toth K., Durst R.A., Wilson G.S. *Biosensors and Bioelectronics*. (2001). 16 121.
- ¹⁵ Pravda M., Applications of Electrochemical Sensors and Detection Systems in Biomedical Analysis, in Pharmaceutical Sciences. (1998). University of Pardubice: Pardubice.
- ¹⁶ Sherarchizadeh H., Kadivar M., Ensafi A.A. Rapid nanenzymatic monitoring of glucose and fructose using a CuO/multiwalled carbón nanotube nanocomposite-modified glassy carbon electrode. *Chinese Journal of Catalysis*. (2013). 34, 1208-1215.
- ¹⁷ Battaglini F., Bartlett P. N., and Wang J. H. *Anal. Chem*. (2000). 72, 502.
- ¹⁸ Burmeister J. J. and Gerhardt G. A. *Anal. Chem*. (2001). 73, 1037.
- ¹⁹ Murthy A. S. N. and Sharma J. *Anal. Chim. Acta*. (1998). 363, 215.
- ²⁰ Kulys J., Tetianec L., and Schneider P. *Biosens. Bioelectron*. (2001). 16, 319.
- ²¹ Palmisano F., Rizzi R., Entonze D., and Zambonin P. G. *Biosens. Bioelectron*. (2000). 15, 531.
- ²² Yu J. H., Liu S. Q., and Ju H. X. *Biosens Bioelectron*. (2003). 19, 401.

-
- ²³ Vassilyev Y.B., Khazova O. A. Nikolaeva N.N. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. (1985). 196, 105.
- ²⁴ Casella I. G., Gatta M., Guascito M.R., Cataldi T.R.I. *Analytica Chimica Acta*. (1997). 357, 63.
- ²⁵ Farrell S.T., Breslin C.B. *Electrochimica Acta*. (2004). 49, 4497. 44, 5945.
- ²⁶ Zhao J., Wang F., Yu J., Hu S. *Talanta*. (2006). 70, 449.
- ²⁷ Salimi A., Roushani M. *Electrochemistry Communications*. (2005). 7, 879.
- ²⁸ Wittstock G., Strubing A., Szargan R., Werner G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. (1998). 444, 61.
- ²⁹ Aoun S.B., Bang G.S., Koga T., Nonaka Y., Sotomura T., Taniguchi I. *Electrochemistry Communications*. (2003). 5, 317.
- ³⁰ Matsumoto F., Harad M., Koura N., Uesugi S. *Electrochemistry Communications*. (2003). 5, 42.
- ³¹ Rahman M. Md., Ahammad S. A. J., Jin J. H., Ahn S. J., and Lee J. J. A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal-oxides. *Sensors*. (2010). 10, 4855-4886.
- ³² Dar. Fabrication of highly sensitive non-enzymatic glucose biosensor based on ZnO nanorods. *Sci. Adv. Mater.* (2011). 3, 901-906.
- ³³ Clark, L.C., Jr; Lyons, C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* (1962). 102, 29-45.
- ³⁴ Wang J. Glucose Biosensors: 40 Years of Advances and Challenges. *Electroanalysis*. (2001). 13, 12.
- ³⁵ Guilbault G., Lubrano G. *Anal. Chim. Acta*. (1973), 64, 439
- ³⁶ Vamvakaki V., Tsagaraki K., and Chaniotakis N. Carbon Nanofiber-Based Glucose Biosensor. *Anal. Chem.* (2006). 78, 5538-5542.

-
- ³⁷ Liu Y., Teng H., Hou H., You T. Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode. *Biosensors and Bioelectronics*. (2009). 24, 3329–3334.
- ³⁸ Dar G. N., Umar A, Zaidi S. A., Baskoutas S., Kim S. H., Abaker M., Al-Hajry A., and Al-Sayari S. A. Fabrication of Highly Sensitive Non-Enzymatic Glucose Biosensor Based on ZnO Nanorods. *Science of Advanced Materials*. (2011). 3, 901–906.
- ³⁹ Wang W., Li Z., Zheng W., Yang J., Zhang H., Ce Wang. Electrospun palladium (IV)-doped copper oxide composite nanofibers for non-enzymatic glucose sensors. *Electrochemistry Communications*. (2009). 11, 1811–1814.
- ⁴⁰ Wang W., Zhang L., Tong S., Li X., Song W. Three-dimensional network films of electrospun copper oxide nanofibers for glucose determination. *Biosensors and Bioelectronics*. (2009). 25, 708–714.
- ⁴¹ Cao F, Gong J. Nonenzymatic glucose sensor based on CuO microfibers composed of CuO nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*. (2012). 723, 39– 44.
- ⁴² Zhang J., Zhu X., Dong H., Zhang X., Wang W., Chen Z. *In situ* growth cupric oxide nanoparticles on carbon nanofibers for sensitive nonenzymatic sensing of glucose. *Electrochimica Acta*. (2013). 105, 433– 438.
- ⁴³ Ibupoto Z. H., Khun K., Beni V., Liu X., and Willander M. Synthesis of Novel CuO Nanosheets and Their Non-Enzymatic Glucose Sensing Applications. *Sensors*. (2013). 13, 7926-7938; doi:10.3390/s130607926.
- ⁴⁴ Huang F., Zhong Y., Chen J., Li S., Li Y., Wang F. and Shuqing F. Nonenzymatic glucose sensor based on three different CuO nanomaterials. *Anal. Methods*. (2013). 5, 3050-3055.

-
- ⁴⁵ Zheng B., Liu G., Yao A., Xiao Y., Du J., Guo Y., Xiao D., Hu Q., Choi M. M.F. A sensitive AgNPs/CuO nanofibers non-enzymatic glucose sensor based on electrospinning technology. *Sensors and Actuators B*. (2014). 195, 431–438.
- ⁴⁶ Kumar S., Cheng H., Chen S, Wang S. Preparation and characterization of copper nanoparticles/zinc oxide composite modified electrode and its application to glucose sensing. *Materials Science and Engineering*. (2010). 30, 86–91.
- ⁴⁷ Wu J. and Yin F. Easy fabrication of a sensitive non enzymatic glucose sensor based on electrospinning CuO-ZnO nanocomposites. *Taylor & Francis Group*. (2013). 147, 47–58.
- ⁴⁸ Kelarakis A, Yoon K, Somani R, Sics I, Chen XM, Hsiao BS, et al. Relationship between structure and dynamic mechanical properties of a carbon nanofiber reinforced elastomeric nanocomposite. *Polymer*. (2006). 47(19):6797–807.
- ⁴⁹ Radovic LR, Rodríguez-Reinoso F. Carbon materials in catalysis. In: Thrower PA, editor. *Chemistry and physics of carbon*, (1997). 25, 243–358.
- ⁵⁰ Rodríguez R. F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. (1998). 36:159–75.
- ⁵¹ Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl Catal A*. (2003). 253:337–58.
- ⁵² Subramanian V, Zhu H, Wei B. High rate reversibility anode materials of lithium batteries from vapor-grown carbon nanofibers. *J Phys Chem B*. (2006). 110:7178–83.
- ⁵³ Webster TJ, Waid MC, McKenzie JL, Price RL, Ejiogor JU. Nanobiotechnology: carbon nanofibers as improved neural and orthopaedic implants. *Nanotechnology*. (2004). 15:48–54.

-
- ⁵⁴ Rzepka M, Bauer E, Reichenauer G, Schliermann T, Bernhardt B, Bohmhammel K, et al. Hydrogen storage capacity of catalytically grown carbon nanofibers. *J Phys Chem B*. (2005). 109:149, 79–89.
- ⁵⁵ Baker SE, Tse KY, Lee CS, Hamers RJ. Fabrication and characterization of vertically aligned carbon nanofiber electrodes for biosensing applications. *Diam Relat Mater*. (2006). 15:433–9.
- ⁵⁶ Fujita S., Kim S.-W., Ueda M., and Fujita S., *J. Cryst. Growth*. (2004). 272, 138
- ⁵⁷ Ramakrishna S, Fujihara K, Teo W-E, Lim TC, Ma Z. An introduction to electrospinning and nanofibers. *Singapore: World Scientific Publishing*. (2005).
- ⁵⁸ Pham QP, Sharma U, Mikos AG. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. *Tissue Eng*. (2006). 12, 1197-211.
- ⁵⁹ Griffiths. P, de Hasseth. J. A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2en ed. Wiley-Blackwell. (2007). ISBN. 0-471-19404-2.
- ⁶⁰ Wade. L.G, Jr. *Química organica*. 5^a ed. Person, Prentice Hall. (2004). ISBN. 84-205-4102-8.
- ⁶¹ Zur Ehrung von Manfred von Ardenne, von Ardenne, Manfred. «Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen, (en alemán). *Zeitschrift für Physik*. (1938). 109 (9–10), 553–572., von Ardenne, Manfred. «Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung» (en alemán). *Zeitschrift für technische Physik*. (1938). 19, 407–416.
- ⁶² *Aplicación de Química Inorgánica. Parte II. Técnicas estructurales. 5º curso, 2004/2005.*

-
- ⁶³ Bozzula and Bartlerr. Electron microscopy. Principles and tecniques for biologists. Jones and Bartlett Publishers. London, UK. (1997). pp. 2- 36.
- ⁶⁴ Donald. R. Askeland. Ciencia e ingenieria de los materiales. 3^a ed. *Ciencias internacional Thomson*. ISBN 0-534-93423-4.
- ⁶⁵ Nataraj S.K., Yang K.S., Aminabhavi T.M. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review. *Progress in Polymer Science*. (2012). 37, 487– 513
- ⁶⁶ Baruah S., Thanachayanont C., and Dutta J. Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers. *Science and Technology of Advancedmaterials*. (2008). 9, 025009.
- ⁶⁷ Wiley, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2 edition). (18-12-2000). ISBN 0471043729.
- ⁶⁸ Ahmad M., Pan C., Luo Z., and Zhu J. Single ZnO Nanofiber-Based Highly Sensitive Amperometric Glucose Biosensor. (2010). *J. Phys. Chem. C*. 114, 9308–9313.
- ⁶⁹ Liu Y, Teng H., Hou H., You T. Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode. (2009). *Biosensors and Bioelectronics*. 24, 3329–3334.
- ⁷⁰ Guozhong C. Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, properties and applications. (2004). Edit. *Imperial College Press*.
- ⁷¹ Mu J., Shao C., Guo Z., Zhang Z., Zhang M., Zhang P., Chen B. and Lui Y. High Photocatalytic Activity of ZnO-Carbon Nanofiber Heteroarchitectures. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. (2011). 3, 590–596.
- ⁷² Litvinov IA, Radimon NP, Lukyanova LM, BitGevorgizov YY, Kasatochkin VI. Scanning electron microscope study of the structure of carbonized poliacrylonitrile fiber. *Mech Compos Mater*. (1971). 6,1009-12

-
- ⁷³ Song C, Wang T, Qiu Y, Qiu J, Cheng H. Effect of carbonization atmosphere on the structure changes of PAN carbon membranes. *J Porous Mater.* (2009). 16,197–203.
- ⁷⁴ Bansal RC, Donnet JB. Polymer reactions. Oxford: Pergamon Press. (1990). 501–20.
- ⁷⁵ Sazanov YN, Nud'ga LA, Novoselova AV, Ugolkov VL, Fedorova GN, Kulikova EM, Gribov AV. Carbonization of polyacrylonitrile composites with nitrogen-containing cellulose derivatives. *Russ J App Chem.* (2004).77:639–44.
- ⁷⁶ Baruah S. and Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials.* (2009). 10, 18
- ⁷⁷ Vishwanathan R. and Gupta R. B. *J Supercritical Fluids.* (2003). 27, 187.
- ⁷⁸ Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science.* (2014). 60, 208–337
- ⁷⁹ Ben G. S, Sanjay K. B. Solid State Electronic Devices. *Prentice Hall.* Sixth Edition.