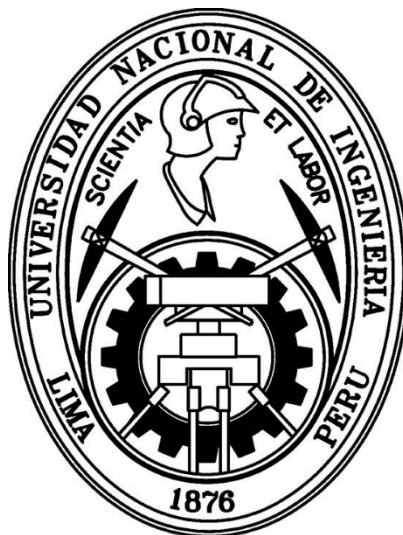


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE ZnO/CuO Y SU
EVALUACIÓN COMO SENSORES
ELECTROQUÍMICOS NO ENZIMÁTICOS DE
GLUCOSA”**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

KATHERINA CHANGANAQUI BARRIENTOS

ASESOR:

Dr. HUGO ARTURO ALARCÓN CAVERO

LIMA – PERÚ

2018

Dedicatoria:
A mis padres y abuelitas queridas

“Cuando nada es cierto, todo es posible.”

Margaret Drabble

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Grupo de Investigación de Síntesis de Materiales Avanzados (GISMA), por permitirme el acceso a su laboratorio y uso de equipos. A su vez, agradecer a mi asesor el Dr. Hugo Alarcón por aceptarme en su Grupo de investigación.

Igualmente agradecer al Ministerio de Educación (MINEDU) por el financiamiento para una movilidad internacional, la cual me permitió culminar las pruebas y caracterizaciones de mi trabajo de tesis.

De manera especial quiero dar gracias con todo cariño a mis padres por su apoyo incondicional, por preguntar sobre mis días en la universidad, entender mi tesis y motivarme a culminarla.

Agradezco al Lic. Alejandro Aranda por su apoyo voluntario, amistad y asesoría en la síntesis de los materiales.

Agradezco al Lic. Antony Bazan por sus recomendaciones, motivación y consejos en la realización del trabajo de tesis. También agradezco a la estudiante de Química, Ariana Egoavil por su ayudantía en el trabajo de laboratorio y la motivación que me causa al observar sus deseos de aprender.

Agradezco al MSc. Clemente Luyo por su apoyo con buena voluntad en los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de Rayos X (EDS), realizados en Facultad de Ciencias de la UNI.

Agradezco al Dr. José Díaz por su apoyo en el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los nanorods de ZnO, realizado en la Facultad de Ciencias de la UNI.

Agradezco al Ing. Edwar Puente de la Vega por su apoyo en las medidas de difracción de rayos X (DRX) realizados en Facultad de Ciencias de la UNI.

Agradezco al Dr. Adolfo La Rosa por su apoyo en los análisis por espectroscopia Raman realizados en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias de la UNI.

Me siento agradecida por la beca ISE, la cual me permitió participar como expositora de parte de mi trabajo de tesis en el Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica 2018 realizado en Cuzco, donde tuve la oportunidad de nutrir más los conocimientos en sensores electroquímicos y conocer mentores que me motivan a continuar la línea de la investigación científica a pesar de todos los obstáculos.

Finalmente agradezco a todos los que confiaron en mí, y de alguna forma me apoyaron en el trabajo de tesis.

RESUMEN

En el presente estudio, se desarrolla la síntesis de películas de nanorods de óxido de zinc (NRs-ZnO) recubiertas con óxido de cobre (II) (CuO). Como primera etapa se sintetizaron las películas de NRs-ZnO a partir de un baño químico a 90 °C de las semillas de ZnO, previamente electrodepositadas sobre vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Seguidamente, las películas de NRs-ZnO fueron recubiertas electroquímicamente con semillas de óxido de cobre (I) (Cu₂O) de morfología cúbica, y crecidas por un baño químico a 90 °C obteniendo NRs-ZnO/Cu₂O. Posteriormente estas, fueron tratadas térmicamente a 500 °C para producir la oxidación del Cu₂O a CuO, obteniendo las películas de NRs-ZnO/CuO. Estas películas fueron evaluadas como sensores electroquímicos no enzimáticos de glucosa y se comparó su actividad electrocatalítica con las películas también sintetizadas de Cu₂O y CuO soportadas sobre FTO.

La caracterización fisicoquímica de las películas sintetizadas se determinaron por medio de la Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), la Espectroscopía Raman y su composición química a través de la Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDS). Por otra parte, la estructura cristalográfica fue estudiada a través de la Difracción de Rayos X (DRX) y la caracterización morfológica mediante la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Las películas de Cu₂O, CuO, NRs-ZnO, NRs-ZnO/Cu₂O y NRs-ZnO/CuO, fueron caracterizadas electroquímicamente por voltamperometría cíclica (VC) frente a glucosa 2 mM en un soporte electrolítico de NaOH 100 mM, para demostrar su

potencial aplicación como sensores no enzimáticos y encontrar el material óptimo.

Los electrodos de NRs-ZnO/CuO proporcionan una gran área superficial y un sustrato de fácil uso para la oxidación de la glucosa. Como resultado, los electrodos registran una buena sensibilidad de $(317 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2})$, un rango lineal hasta 2,8 mM, un bajo límite de detección ($1,8 \text{ }\mu\text{M}$) y un tiempo de respuesta de 25 s. Adicionalmente, reportaron una excelente selectividad en presencia de diferentes especies interferentes al análisis de glucosa, tales como los iones Mg^{2+} , Ca^{2+} , L-cisteína, lactosa, fructuosa, maltosa, galactosa, cloruro de sodio, citrato de sodio, bifosfato de sodio, ácido cítrico y benzoato de sodio; las cuales no evidenciaron señales de corriente representativas en contraste a la registrada por la glucosa. Asimismo, el sensor de NRs-ZnO/CuO reportó una excelente reproducibilidad y reusabilidad, por lo que se perfila como un sistema óptimo en la detección de glucosa en muestras de sangre o de saliva.

PRÓLOGO

El propósito de elaborar un sensor electroquímico no enzimático de glucosa, llevó al presente trabajo a desarrollar películas de nanorods de óxido de zinc (NRs-ZnO) recubiertas con óxidos de cobre soportadas en vidrio conductor. Este trabajo de tesis abarca cinco capítulos.

En el Capítulo 1 se explica las generalidades, problemática de la diabetes en el Perú y el mundo y la importancia del diagnóstico y control de esta enfermedad a través de sensores de glucosa. A su vez los objetivos e hipótesis de la tesis.

Seguidamente, en el Capítulo 2 que enmarca el Fundamento teórico sobre los óxidos sintetizados, sus métodos de preparación y un estado del arte sobre los sensores electroquímicos no enzimáticos investigados en los últimos años.

En el Capítulo 3, se presenta la metodología experimental y en el Capítulo 4 se explica esquemáticamente los procesos de síntesis y técnicas de caracterización.

Los resultados fueron presentados y discutidos en el Capítulo 5, los cuales detallan la caracterización de los sensores y los estudios de la actividad electroquímica de estos sensores frente la glucosa. En los anexos se explica el fundamento de las técnicas de caracterización que se usaron en el presente trabajo.

El trabajo de investigación se realizó en el Grupo de Investigación de Materiales Avanzados (GISMA) en la Facultad de Ciencias- UNI y en los laboratorios del Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA) de la Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires (Argentina), la cual fue posible gracias al apoyo económico brindado por el Ministerio de Educación del Perú (MINEDU).

ÍNDICE DE CONTENIDOS

| | |
|--|------|
| RESUMEN | VI |
| PRÓLOGO | VIII |
| CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN | |
| 1.1 Problemática | 3 |
| 1.2 Hipótesis | 6 |
| 1.3 Objetivos | 7 |
| 1.3.1 Objetivos generales | 7 |
| 1.3.2 Objetivos específicos | 7 |
| CAPITULO 2. FUNDAMENTO TEÓRICO | |
| 2.1 Semiconductores | 8 |
| 2.2 Óxido de zinc (ZnO) | 9 |
| 2.3 Óxido de cobre (I) (Cu ₂ O) | 9 |
| 2.4 Óxido de cobre (II) (CuO) | 11 |
| 2.5 Técnicas de síntesis | 12 |
| 2.5.1 Electrodeposición | 12 |
| 2.5.2 Crecimiento por Baño químico | 16 |
| 2.6 Técnicas electroanalíticas | 16 |
| 2.6.1 Cronoamperometría | 17 |
| 2.7 Glucosa | 18 |
| 2.8 Sensores de glucosa | 19 |
| 2.9 Estado del arte | 21 |
| 2.9.1 Síntesis de los óxidos metálicos estudiados | 21 |
| 2.9.2 Sensores electroquímicos no enzimáticos | 23 |
| CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | |
| 3.1 Síntesis de nanorods de ZnO (NRs-ZnO) soportados sobre FTO | 27 |
| 3.2 Síntesis de NRs-ZnO/Cu ₂ O | 28 |

CAPITULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

| | |
|--|-----------|
| 4.1 Reactivos y equipos | 30 |
| 4.2 Procedimiento experimental | 31 |
| 4.2.1 Preparación de películas de nanorods de ZnO (NRs-ZnO) | 31 |
| 4.2.2 Electrodeposición de semillas de Cu₂O sobre las películas de NRs-ZnO | 34 |
| 4.2.3 Crecimiento de las películas de Cu₂O recubiertas sobre los NRs-ZnO | 35 |
| 4.2.4 Oxidación de las películas de NRs-ZnO/Cu₂O | 36 |
| 4.3 Caracterización y medidas electroquímicas | 37 |

CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

| | |
|---|-----------|
| 5.1 Caracterización de materiales | 39 |
| 5.1.1 Electrodeposición de las semillas de ZnO sobre FTO | 39 |
| 5.1.2 Crecimiento de nanorods de ZnO sobre las semillas de ZnO | 41 |
| 5.1.3 Recubrimiento de Cu₂O sobre los NRs-ZnO y oxidación a NRs-ZnO/CuO | 45 |
| 5.1.3.1 Voltamperometría cíclica | 45 |
| 5.1.3.2 Espectroscopía infrarroja | 46 |
| 5.1.3.3 Difracción de rayos X (DRX) | 47 |
| 5.1.3.4 Espectroscopía Raman | 53 |
| 5.1.3.5 Microscopía electrónica de barrido | 55 |
| 5.1.3.6 Espectroscopía de energía dispersiva | 56 |
| 5.2 Actividad electrocatalítica frente a la glucosa | 59 |
| 5.2.1 Voltamperometría cíclica | 59 |
| 5.2.2 Optimización del electrodo de NRs-ZnO/CuO | 65 |
| 5.2.2.1 Variación del potencial | 65 |
| 5.2.2.2 Variación de la concentración de glucosa | 66 |
| 5.2.2.3 Variación de la concentración de NaOH | 67 |
| 5.2.2.4 Detección amperométrica de la glucosa | 68 |
| 5.2.2.5 Interferentes y medidas de selectividad | 70 |
| 5.2.2.6 Reutilización y reproducibilidad | 73 |

| | |
|--|----|
| CONCLUSIONES | 75 |
| TRABAJOS A FUTURO | 77 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 78 |
| ANEXOS | 85 |
| Técnicas de caracterización | 85 |
| Voltamperometría cíclica (VC) | 85 |
| Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier | 86 |
| Espectroscopía Raman | 87 |
| Difracción de Rayos X | 88 |
| Microscopía electrónica de barrido | 89 |
| Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X | 90 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Casos de diabetes reportados en el año 2014 en el Perú ²⁶ | 4 |
| Figura 2. Estadísticas de personas afectadas por diabetes en el mundo en el 2017, según la Federación internacional de diabetes ^{28,29} | 5 |
| Figura 3. Celda unitaria de la estructura del cristal de ZnO ³⁴ | 9 |
| Figura 4. Estructura cristalina del Cu ₂ O ³¹ | 10 |
| Figura 5. Estructura de una sola vacancia de Cu en Cu ₂ O. (a) Vacante simple, (b) vacante dividida, donde las esferas claras son de Cu y las esferas oscuras de oxígeno ³⁸ | 11 |
| Figura 6. Estructura cristalina del CuO, donde las esferas azules representan a los átomos de cobre y la esferas rojas representan a los átomos de oxígeno ³⁹ | 11 |
| Figura 7. Esquema experimental para la electrodeposición. Los principales componentes son el potencióstato, electrodos, conectores y solución electrolítica ⁴² .. | 13 |
| Figura 8. Diagrama pH vs. pCu de soluciones que contienen manitol en diferentes concentraciones 0,025 M (1); 0,1M (2) y 0,15 M (3), manteniendo constante la concentración de cobre 0.05 M ⁴⁵ | 14 |
| Figura 9. Distribución de los complejos de cobre en función del pH a diferentes concentraciones de manitol (a) 0,1 M (a) y (b) 0,15 M, con una concentración fija de 0,05M de CuSO ₄ ⁴⁵ | 15 |
| Figura 10. Señal de excitación utilizada en un experimento cronoamperométrico ⁵⁰ .. | 18 |
| Figura 11. Estructura lineal y cíclica de la D-glucosa ²³ | 19 |
| Figura 12. Estructura del manitol utilizado en la electrosíntesis de Cu ₂ O en medio básico (pH≈12)..... | 28 |
| Figura 13. Esquema de la electrodeposición de semillas de ZnO sobre FTO..... | 32 |
| Figura 14. Esquema del baño químico para el crecimiento de los nanorods de ZnO sobre las semillas de ZnO..... | 33 |
| Figura 15. Diagrama de Proceso para la electrodeposición de películas de ZnO y el crecimiento de nanorods de ZnO por baño químico..... | 33 |
| Figura 16. Diagrama de proceso de síntesis de las películas de Cu ₂ O en medio básico (manitol) | 34 |
| Figura 17. Esquema de la electrodeposición de semillas de Cu ₂ O sobre los nanorods de ZnO..... | 35 |
| Figura 18. Diagrama de proceso para el crecimiento de las películas de Cu ₂ O mediante un baño químico a 90 °C..... | 36 |
| Figura 19. Esquema del baño químico para el crecimiento de Cu ₂ O sobre los nanorods ZnO..... | 36 |
| Figura 20. Película de NRs-ZnO/CuO después del tratamiento térmico de los NRs-ZnO/Cu ₂ O..... | 37 |
| Figura 21. Voltamperograma cíclico de la electrodeposición de ZnO sobre vidrio FTO..... | 39 |
| Figura 22. Cronoamperometría de la electrodeposición de ZnO sobre vidrio FTO a un potencial de -1,1 V, 180 s y electrolito soporte NaNO ₃ 0,1 M..... | 41 |
| Figura 23. Espectro IR de los nanorods de ZnO sobre FTO..... | 42 |
| Figura 24. Raman de las películas de NRs-ZnO/FTO usando un láser de 532 nm. .. | 42 |

| | |
|---|----|
| Figura 25. (a) Imagen SEM de los NRs ZnO/FTO y (b) Distribución de tamaño de partícula con ajuste logarítmico normal. | 44 |
| Figura 26. Voltamperogramas cíclicos de la electrodeposición de Cu ₂ O sobre los NRs-ZnO a una velocidad de 100 mV s ⁻¹ , a 55 °C y pH 12..... | 45 |
| Figura 27. Espectro IR comparativo de los a) NRs-ZnO, b) NRs-ZnO/semillas Cu ₂ O, c) NRs-ZnO/Cu ₂ O y d) NRs-ZnO/CuO sobre FTO..... | 48 |
| Figura 28. Difractogramas de Rayos X de los a) NRs-ZnO, b) NRs-ZnO/semillas Cu ₂ O, c) NRs-ZnO/Cu ₂ O y d) NRs-ZnO/CuO sobre FTO..... | 50 |
| Figura 29. Raman de la NRs-ZnO/Cu ₂ O usando un láser de 532 nm..... | 54 |
| Figura 30. Raman de la NRs-ZnO/CuO usando un láser de 532 nm..... | 55 |
| Figura 31. (a y b) Imagen SEM de los NRs ZnO/semillas Cu ₂ O, (c y d) NRs ZnO/Cu ₂ O y (e y f) NRs ZnO/CuO..... | 56 |
| Figura 32. Espectroscopia EDS de las películas de a) NRs-ZnO/Cu ₂ O y b) de NRs-ZnO/CuO..... | 58 |
| Figura 33. Espectroscopia EDS del corte transversal de las películas de NRs-ZnO/CuO (a) Imagen SEM del corte transversal resaltando los elementos Cu, Zn, O y Si, (b) Imagen SEM del corte transversal resaltando los elementos Cu, O y Si y (c) Espectro EDS del corte transversal..... | 59 |
| Figura 34. Voltamperogramas cíclicos para las películas estudiadas en un medio de NaOH 100 mM, en un rango de 0,1-1,0 V a una velocidad de 50 mV s ⁻¹ | 60 |
| Figura 35. Voltamperogramas cíclicos para las películas estudiadas en la presencia de glucosa 2 mM en un medio de NaOH 100 mM, en un rango de 0,1-1,0 V a una velocidad de 25 mV s ⁻¹ | 61 |
| Figura 36. Voltamperogramas cíclicos para las películas (a) FTO/Cu ₂ O y (c) FTO/CuO estudiadas con la presencia de glucosa 2 mM en un medio de NaOH 100 mM, en un rango de 0,1-1,0 V a velocidades de 10, 25, 50, 75, 100 y 150 mV s ⁻¹ . (b) Dependencia lineal de la densidad de corriente frente a la velocidad de barrido para FTO/Cu ₂ O y (d) FTO/CuO..... | 64 |
| Figura 37. Voltamperogramas cíclicos para las películas (a) NRs-ZnO/Cu ₂ O y (c) NRs-ZnO/CuO estudiadas con la presencia de glucosa 2 mM en un medio de NaOH 100 mM, en un rango de 0,1-1,0 V a velocidades de 10, 25, 50, 75, 100 y 150 mV s ⁻¹ . (b) Dependencia lineal de la densidad de corriente frente a la velocidad de barrido para NRs-ZnO/Cu ₂ O y (d) NRs-ZnO/CuO..... | 65 |
| Figura 38. Respuesta amperométrica de la película de NRs-ZnO/CuO en NaOH 100 mM con glucosa 2 μM agregada cada 50 s a diferentes potenciales aplicados. | 66 |
| Figura 39. Curvas VC de la película de NRs-ZnO/CuO en NaOH 100 mM con glucosa a diferentes concentraciones y una velocidad de 25 mV s ⁻¹ | 67 |
| Figura 40. Densidades de corriente de oxidación a diferentes concentraciones de NaOH, a un potencial aplicado de 0,65 V y 25 mV s ⁻¹ | 68 |
| Figura 41. Detección no enzimática de glucosa. (a) La respuesta amperométrica del electrodo NRs-ZnO/CuO a +0,65 V (frente a Ag / AgCl) en solución de NaOH 100 mM con diferente concentración de glucosa de 0,25 a 3,3 mM (b) Curva de calibración correspondiente de la respuesta de corriente frente a la concentración de glucosa..... | 70 |
| Figura 42. Prueba de interferentes. Respuesta amperométrica del electrodo de NRs-ZnO/CuO con la adición de 1 mM de glucosa y 0,1 mM de cada especie interferente: Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , L-cisteína, lactosa, fructuosa, maltosa y galactosa en solución de NaOH | |

| | |
|--|----|
| 100 mM a +0,65 V (frente a Ag / AgCl)..... | 71 |
| Figura 43. Prueba de interferentes. Respuesta amperométrica del electrodo de NRs-ZnO/CuO con la adición de 1 mM de glucosa y 0,1 mM de cada especie interferente: NaCl, citrato de sodio, NaH ₂ PO ₄ , ácido cítrico y benzoato de sodio en solución de NaOH 100 mM a +0,65 V (frente a Ag /AgCl)..... | 72 |
| Figura 44. Estudio de reutilización (a y b). VC para seis medidas diferentes del mismo electrodo con glucosa 2 mM en NaOH 100 mM, a una velocidad de barrido de 25 mV s ⁻¹ | 73 |
| Figura 45. Estudio de reproducibilidad (a y b). VC para cinco electrodos diferentes en con glucosa 2 mM NaOH 100 mM, a una velocidad de barrido de 25 mV s ⁻¹ | 74 |
| Figura 46. (a) Cambio del potencial en función del tiempo. (b) Curva corriente/potencial resultante en un experimento de voltamperometría cíclica ¹⁰⁴ | 85 |
| Figura 47. Vibraciones de estiramiento y flexión ¹⁰⁵ | 86 |
| Figura 48. Diferentes tipos de vibraciones de flexión ¹⁰⁵ | 87 |
| Figura 49. Origen del espectro Raman a) La radiación incidente causa excitación, hasta un nivel virtual j y una reemisión posterior de un fotón de energía baja (izquierda) o alta (a la derecha). b) El espectro Raman con emisiones de baja frecuencia (difusión de Stokes) y alta frecuencia (difusión anti-Stokes) ¹⁰⁶ | 88 |
| Figura 50. Derivación geométrica de la ley de Bragg: interferencia constructiva se produce cuando el retardo entre ondas dispersadas de planos de red adyacentes dados por AP + PC es un múltiplo entero de la longitud de onda λ ¹⁰⁶ | 89 |
| Figura 51. Modelo atómico de Bohr de un átomo de Na (Z=11) ¹⁰⁷ | 90 |

GLOSARIO

| Abreviación | Significado |
|--------------------|--|
| NRs | Nanorods |
| NRs-ZnO | Nanorods de óxido de zinc |
| Cu ₂ O | Óxido de cobre (I) |
| NPs-CuO | Nanopartículas de óxido de cobre (II) |
| CuO | Óxido de cobre (II) |
| NaOH | Hidróxido de sodio |
| PVP | Polivinil-pirrolidona |
| FTO | Óxido de estaño dopado con flúor |
| mM | Milimolar |
| mA | Miliamperio |
| mV | Milivoltios |
| dL | Decilitros |
| rGO | Óxido de grafeno reducido |
| SWCNT | Nanotubos de carbono de capa simple |
| GOD | Glucosaoxidasa |
| GDH | Glucosa deshidrogenasa |
| FAD | Dinucleótido flavina adenina |
| Ω | Ohm |
| eV | Electrón voltios |
| LOD | Límite de detección |
| RSD | Desviación estándar relativa |
| FTIR | Infrarrojo con transformada de Fourier |
| DRX | Difracción de rayos X |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| EDX | Energía dispersiva de rayos X |

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de métodos rápidos y confiables para la cuantificación de la glucosa es importante tanto en el área médica, la industria alimentaria¹, el análisis de fermentación y en la industria textil². En el área médica, la diabetes (resultante de la deficiencia de insulina y caracterizada por niveles anormales de glucosa en sangre) contribuye en gran medida a varias causas principales de muertes en todo el mundo³. Por tanto, es necesario su diagnóstico, prevención y monitoreo a través del desarrollo de sensores. El primer sensor de glucosa fue desarrollado por Clark y Lions en 1962⁴ y durante los últimos años, se han estudiado varios sensores enzimáticos para realizar reconocimiento selectivo y análisis cuantitativo de la glucosa¹. Sin embargo, aún deben superarse algunas deficiencias, incluido el complicado procedimiento de purificación enzimática y su alto costo de fabricación, la falta de estabilidad a largo plazo debido a la desnaturalización enzimática y la baja sensibilidad debido a la transferencia indirecta de electrones³¹. Recientemente se han desarrollado sensores de glucosa no enzimática. Una estrategia principal se basa en la detección electroquímica con la utilización de óxidos de metales de transición, tales como CuO ^{5,6}, Co_3O_4 ⁷, NiO ⁸, Fe_2O_3 ⁹, MnO_2 ¹⁰.

El óxido de cobre (II) es un semiconductor tipo p con una estrecha banda prohibida (1,2 eV), de bajo costo de producción^{1,6}, no tóxico^{1,6}, de alta actividad electroquímica^{1,6} y propiedades catalíticas, que lo hacen adecuado para su aplicación

en electricidad, óptica, dispositivos fotovoltaicos, catálisis heterogénea, almacenamiento magnético, detectores de gases y emisores de campo⁶. Los nanomateriales de cobre y CuO también resultan rentables, no tóxicos en algunos casos y simples de sintetizar. Son adecuados para el sensado de glucosa por su capacitancia específica¹¹, así mismo; tanto su morfología y como sus dimensiones influyen sobre sus propiedades electroquímicas¹¹.

Entre las diferentes nanoestructuras de CuO para la detección no enzimática de glucosa, están los nanocables CuO¹², nanoflores de CuO¹³, etc. A su vez, los sensores acoplados con materiales de carbono, tales como los nanotubos de carbono y el grafeno reportan mejoras de sensibilidad y conductividad, por ejemplo los rGO/nanoflores de CuO-Pt¹⁴, los GCE/grafeno/nanocubos de CuO¹⁵, las nanofibras de carbón modificado/grafeno/nanoagujas de CuO¹⁶, los nanotubos de pared simple (SWCNT)/CuO¹⁷, las esferas de carbón/ NPs-CuO¹⁸, el grafeno/CuO¹⁹, las telas de fibras de carbón/nanorods agregados tipo flores de CuO²⁰. Por otro lado, los materiales de óxido de cobre soportados sobre vidrio conductor también han sido explorados tal como, el ITO/nanofibras de CuO²¹.

Recientemente, las nanoestructuras híbridas (combinación de dos o más nanoestructuras deseadas) evidencian mejores características y rendimiento en diversas aplicaciones. Los nanomateriales de ZnO presentan una toxicidad despreciable, buena estabilidad y ofrecen grandes ventajas para la aplicación en sensores enzimáticos y no enzimáticos en la detección de biomoléculas^{3, 22}. Estos nanomateriales presentan una alta velocidad de transferencia de electrones, además de ser un semiconductor tipo *n*, el cual presenta una banda de energía de 3,4 eV, lo que

lo convierte en un buen material para la conducción de electrones²². Las nanoestructuras de ZnO ofrecen un área superficial grande para la modificación con nanoestructuras y el desarrollo de sensores de glucosa eficientes³.

En este sentido, el presente trabajo aborda el desarrollo de un sensor híbrido de NRs-ZnO/CuO para la detección de glucosa, el que conforme al análisis físico y electroquímico registra alta sensibilidad, selectividad, reproducibilidad y reusabilidad.

1.1 Problemática

La diabetes es una enfermedad crónica que tiene devastadoras consecuencias humanas, sociales y económicas. Esta enfermedad se puede dividir en tres tipos principales: La diabetes tipo I que depende de la insulina (diabetes mellitus insulino dependiente o diabetes juvenil), causada por la producción deficiente de insulina en el cuerpo y generalmente se manifiesta entre los jóvenes. La diabetes tipo II, no depende de la insulina y es causada por la resistencia a la insulina, una afección en la que los órganos desarrollan una falla para responder adecuadamente a la insulina. La diabetes tipo II se denomina diabetes de inicio en adultos y representa más del 95% de todos los casos. La diabetes gestacional ocurre cuando las mujeres embarazadas, por lo general sin un historial previo de diabetes, desarrollan un alto nivel de glucosa en sangre²³.

La diabetes afecta a 1 millón 400 mil peruanos mayores de 15 años y solo la mitad conoce su diagnóstico²⁴. De acuerdo a las últimas cifras emitidas en el 2016 por la Encuesta Demográfica y de Salud Familiar (ENDES) y el Ministerio de Salud, la

diabetes se posiciona como la séptima causa de mortalidad en el Perú²⁵. A su vez, el Ministerio de Salud reportó en el 2014, 113,962 casos de diabetes, de los cuales las ciudades con más casos fueron Lima, La Libertad y Piura²⁶. Perudiab, el primer estudio nacional de la prevalencia de diabetes –realizado por el grupo farmacéutico Sanofi–, reveló que siete de cada 100 peruanos han sido diagnosticados con diabetes. Además informaron que otros dos millones de personas padecen los síntomas de una prediabetes y, sin embargo, no lo saben²⁷.



Figura 1. Casos de diabetes reportados en el año 2014 en el Perú²⁶.

Según la Federación internacional de diabetes²⁸, en el 2017, aproximadamente 425 millones de adultos (20-79 años) viven con diabetes y en el 2045 aumentará a 629 millones de adultos. El 79% de los adultos con diabetes viven en países de bajos y medianos ingresos y según sus estadísticas, 1 de cada 2 personas (212 millones) con diabetes no fueron diagnosticadas. La diabetes ha causado 4 millones de muertes.



Figura 2. Estadísticas de personas afectadas por diabetes en el mundo en el 2017, según la Federación internacional de diabetes^{28,29}.

Por estos motivos, son requeridos el diagnóstico y la prevención de la diabetes mediante el control de los niveles de glucosa en la sangre.

Esta problemática mundial, ha motivado desde hace muchos años a los investigadores a desarrollar sensores enzimáticos y no enzimáticos, para la detección de glucosa en la sangre. La desventaja de los sensores enzimáticos es la inestabilidad intrínseca de las enzimas³⁰, además, el uso de enzimas sigue siendo costoso, lo que impide una aplicación más amplia de biosensores enzimáticos en los países en desarrollo³⁰. De este modo se plantea el desarrollo de sensores no enzimáticos con buena sensibilidad, reproducibilidad, selectividad y más económicos. El trabajo de tesis propone un sensor electroquímico no enzimático a partir de nanoestructuras de ZnO/CuO soportadas sobre vidrio conductor, como una alternativa más económica y estable a los sensores enzimáticos del mercado.

1.2 Hipótesis

El uso de sistemas híbridos como sensores electroquímicos no enzimáticos puede ser una alternativa viable a sus contrapartes, los sensores enzimáticos. Por ende, se propone el desarrollo del sistema híbrido de nanorods de ZnO recubiertas con CuO (NRs-ZnO/CuO) soportadas sobre vidrio conductor con la intención de realzar el carácter redox del CuO frente a la glucosa al ser integrado en un sistema nanoestructurado, tal como los NRs-ZnO. Esto debido a que los NRs-ZnO proveen una mayor área superficial de contacto y promueven la transferencia electrónica en la interface electrodo-electrolito durante la detección del analito en estudio, la glucosa.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos generales:

- Sintetizar y caracterizar películas de NRs-ZnO/CuO y evaluar su aplicación como sensor electroquímico no enzimático de glucosa.

1.3.2 Objetivos específicos:

- Sintetizar las películas de Cu₂O, CuO, NRs-ZnO (NRs-ZnO), NRs-ZnO/Cu₂O y NRs-ZnO/CuO y caracterizarlas por las técnicas de Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Raman, la Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDS) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Determinar la electrooxidación de la glucosa por voltamperometría cíclica usando películas de Cu₂O, CuO, nanorods de ZnO (NRs-ZnO), NRs-ZnO/Cu₂O y NRs-ZnO/CuO y encontrar el sensor óptimo.
- Determinar mediante medidas amperométricas el rango lineal y sensibilidad de las películas de NRs-ZnO/CuO frente a la detección de glucosa.
- Determinar la reusabilidad y reproducibilidad de las películas de NRs-ZnO/CuO mediante voltamperometría cíclica en presencia de glucosa.
- Determinar la selectividad de las películas de NRs-ZnO/CuO a partir de medidas amperométricas con glucosa y diversas especies interferentes.

Capítulo 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Semiconductores

Un semiconductor generalmente se define como un material con resistividad eléctrica en el rango de 10^{-2} - $10^9 \Omega \text{ cm}$. Alternativamente, se puede definir como un material cuya brecha energética se encuentra entre cero y alrededor de 2,5 electrón voltios (eV)³¹. Los materiales con banda prohibida cero son metales o semimetales, mientras que aquellos con una brecha de energía mayor a 3 eV son más comúnmente conocidos como aislantes³¹.

Los semiconductores se dividen en dos categorías: semiconductores intrínsecos y extrínsecos. La conducción intrínseca se define como el comportamiento semiconductor resultante de la estructura de un elemento puro. Por el contrario, la conducción extrínseca se origina a partir de la presencia de dopantes o impurezas, para los cuales el límite arbitrario de un intervalo de banda prohibida de 2,5 eV no cuenta³². Las partículas nanocristalinas semiconductoras han despertado considerable interés en los últimos años debido a sus interesantes propiedades, como una gran relación superficie/ volumen, mayor actividad, propiedades electrónicas especiales y propiedades ópticas únicas en comparación con las de los materiales masivos³³.

2.2 Óxido de zinc (ZnO)

El ZnO es un semiconductor (Grupo II-VI) intrínseco tipo n, con un ancho de banda de 3,37 eV, posee propiedades ópticas, eléctricas y químicas excepcionales²². Tiene una estructura tipo wurtzita hexagonal, que es termodinámicamente estable en condiciones ambientales, y se puede considerar como un número de planos alternados compuestos por iones de O^{2-} y Zn^{2+} combinados cuatro veces alternativamente a lo largo del eje c, como se muestra en la Figura 3³⁴.

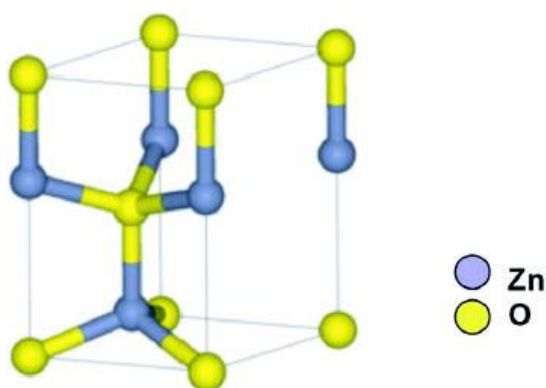


Figura 3. Celda unitaria de la estructura del cristal de ZnO³⁴.

2.3 Óxido de cobre (I) (Cu₂O)

El Cu₂O es no tóxico, ampliamente abundante y relativamente barato de producir³⁵. El óxido cuproso Cu₂O tiene una estructura cristalina cubica (tipo cuprita) donde cada átomo de oxígeno está coordinado a 4 átomos de cobre y cada átomo de cobre a 2 átomos de oxígeno³⁶ como se observa en la Figura 4:

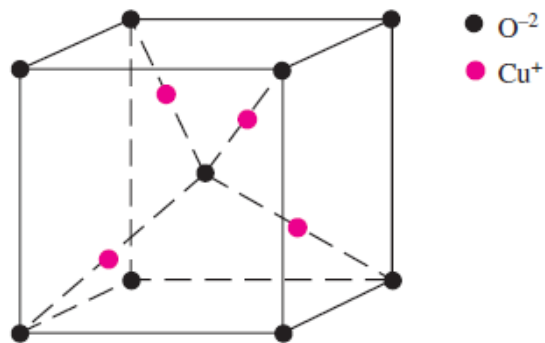


Figura 4. Estructura cristalina del Cu_2O ³⁷.

Es un semiconductor tipo *p* con un band gap entre 2-2,2 eV resultante de las vacancias de Cu^+ , a causa de la alta concentración de OH^- en soluciones alcalinas, que forman un nivel aceptor de 0,4 eV por encima de la banda de valencia³⁷. Las vacancias resultan de dos maneras diferentes: la vacancia simple y la vacancia dividida. Aunque la estructura de vacantes simples es más estable, ambas estructuras son posibles debido a la pequeña diferencia de energía de solo 0,06 eV. En la estructura de vacantes simples, falta un átomo de cobre, dejando atrás dos átomos de oxígeno con solo tres enlaces³⁸ (Figura 5a). En la estructura de vacantes divididas, falta un átomo de cobre, dejando una vacante, que es ocupada por un átomo de cobre vecino que se mueve ligeramente hacia la vacante y se une a los dos átomos de oxígeno que quedan con solo tres enlaces. Esto da como resultado un átomo de cobre unido a cuatro átomos de oxígeno, que es precisamente la estructura del cobre en Cu_2O completamente oxidado. La vacante dividida se muestra en la Figura 5b³⁸.

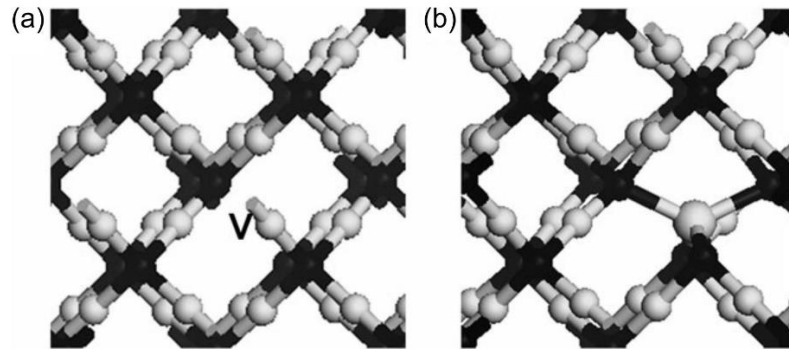


Figura 5. Estructura de una sola vacancia de Cu en Cu_2O . (a) Vacante simple, (b) vacante dividida, donde las esferas claras son de Cu y las esferas oscuras de oxígeno³⁸.

2.4 Óxido de cobre (II) (CuO)

El óxido de cobre (II) (CuO), tiene una estructura cristalina monoclinica (tipo tenorita) donde cada átomo de oxígeno está coordinado a 2 átomos de cobre y cada átomo de cobre está coordinado a 4 átomos de oxígeno, según la Figura 6³⁹.

Es un semiconductor tipo p con un ancho de banda entre 1,2-2,4 eV, que presenta un amplio rango de absorción que va desde la región visible hasta el infrarrojo cercano, lo que garantiza su actividad catalítica⁴⁰.

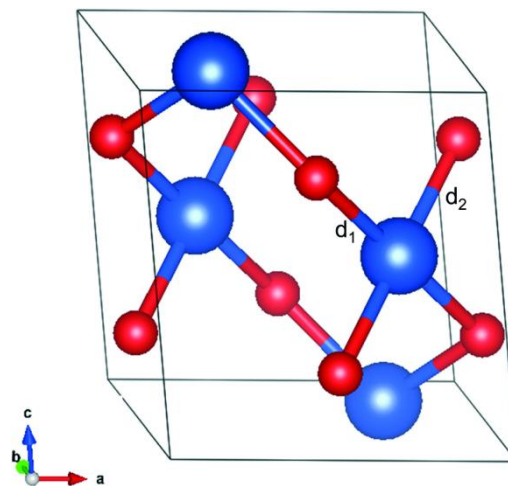


Figura 6. Estructura cristalina del CuO , donde las esferas azules representan a los átomos de cobre y la esferas rojas representan a los átomos de oxígeno³⁹.

2.5 Técnicas de síntesis

2.5.1 Electrodeposición

La electrodeposición es un proceso electroquímico que permite la preparación de recubrimientos sobre la superficie de materiales conductores⁴¹. Los electrodepositos se forman por la acción de una corriente eléctrica que pasa en una celda electroquímica (Figura 7), un dispositivo que consiste en dos electrodos conductores o semiconductores y un electrodo de referencia sumergidos en un electrolito. Estos electrodos son el electrodo de trabajo (cátodo), donde se realiza la electrodeposición; el contraelectrodo (ánodo), necesario para completar el circuito eléctrico y el electrodo de referencia que tiene un potencial fijo y estable para el electrodo de trabajo⁴¹. Los electrolitos para la electrodeposición son generalmente soluciones acuosas que contienen iones positivos y negativos, elaborados a partir de la disolución de sales metálicas. La corriente iónica que fluye entre los dos electrodos conductores en presencia de un voltaje externo es debido al movimiento de las especies cargadas, a través de la migración y la difusión, hacia las superficies de los electrodos polarizados⁴¹.

Por otra parte, en la superficie de los electrodos, el mecanismo de conducción debe cambiar de iónico a electrónico mediante un proceso interfacial que es mediado por la ocurrencia de reacciones redox en la interface electrodo-electrolito⁴¹.

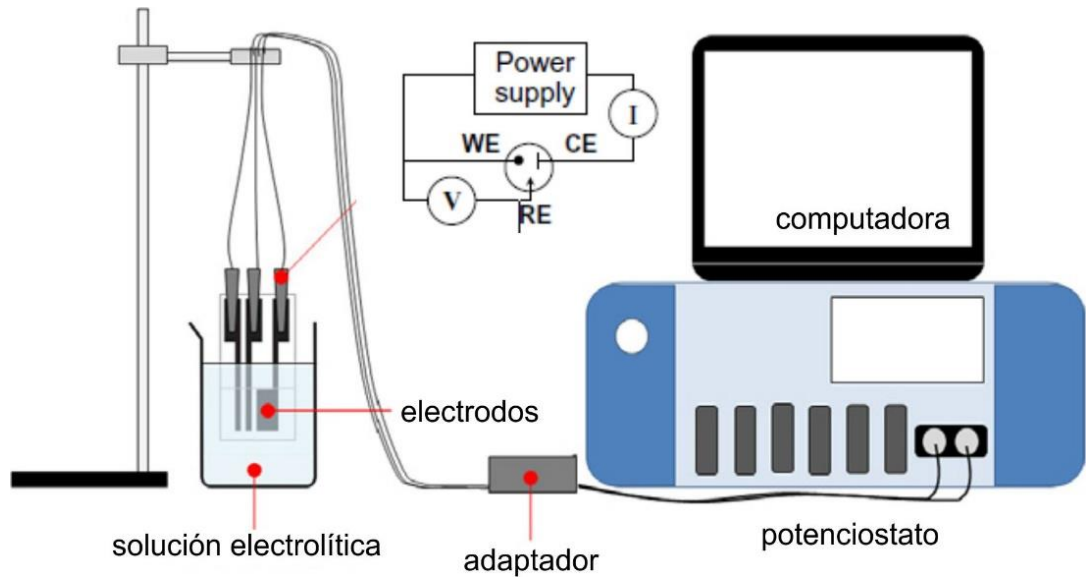


Figura 7. Esquema experimental para la electrodeposición. Los principales componentes son el potencióstato, electrodos, conectores y solución electrolítica⁴².

La electrodeposición es un proceso simple y de baja energía en comparación con otros métodos de síntesis. La electrodeposición es un método adecuado para la síntesis de películas delgadas de óxidos metálicos, dado que permite la obtención de sistemas de gran área superficial con un bajo costo de aplicación y mediante el uso de bajas temperaturas, lo cual permite un fácil control del espesor de la película⁴³. En este método de síntesis, la película de óxido metálico es depositada, por la aplicación de una diferencia de potencial, sobre un sustrato conductor, tal como, el óxido de estaño dopado con indio (ITO), SnO_2 dopado con flúor (FTO), In_2O_3 , Cd_2SnO_4 , etc⁴⁴, y de los cuales es ampliamente reportado el estudio de películas delgadas de ZnO y Cu_2O ⁴³.

Otra de las ventajas de este método de síntesis, se centra en el desarrollo de matrices de nanoestructuras en una dimensión (1D), verticales, independientes y densas, tal como los NRs-ZnO. Contrariamente, existe la necesidad de un sustrato conductor en la aplicación de esta técnica lo cual limita la gama de materiales que se pueden usar y desarrollar³².

Específicamente, la electrodeposición de una película de Cu_2O requiere, previamente, la formación de complejos lo suficientemente estables de Cu (II) para prevenir la formación de Cu(OH)_2 . Dado que el producto de solubilidad de Cu (OH)_2 es del orden de 10^{-18} , la concentración de iones Cu (II) libres (no complejados) en el intervalo de pH 11-14 no puede exceder de 10^{-12} - 10^{-18} M, respectivamente⁴⁵.

De acuerdo a investigaciones realizadas en recubrimientos por “electroless” de cobre⁴⁵, se encontró una alta estabilidad de complejos de Cu -manitol al aumentar la relación molar manitol: cobre, lo que provoca que se obtengan concentraciones muy bajas de Cu(II) libre. Según la Figura 8 (Línea 3), una relación molar manitol: cobre (3:1) evita la formación de Cu(OH)_2 , sin embargo si la relación disminuye (Línea 1), la concentración de Cu (II) aumenta y favorece la zona del Cu(OH)_2 , un producto no deseado en la electrosíntesis. Por lo tanto, el presente trabajo postula el uso de una relación manitol:cobre (5:1) para evitar la formación de Cu(OH)_2 .

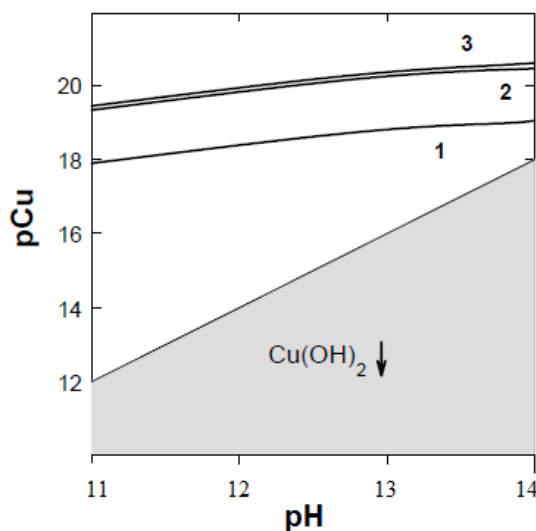


Figura 8. Diagrama pH vs. pCu de soluciones que contienen manitol en diferentes concentraciones 0,025 M (1); 0,1M (2) y 0,15 M (3), manteniendo constante la concentración de cobre 0,05 M⁴⁵.

Dependiendo del pH de la solución se pueden formar los complejos Cu_2Man , $\text{Cu}(\text{Man})(\text{OH})_2^{-2}$, $\text{Cu}(\text{Man})_2(\text{OH})_2^{-4}$. El complejo más estable es la especie dinuclear Cu_2Man a pH menores a 13,5⁴⁵ (Figura 9), por tanto este complejo está presente en la electrosíntesis, ya que el pH de trabajo es cercano a 12.

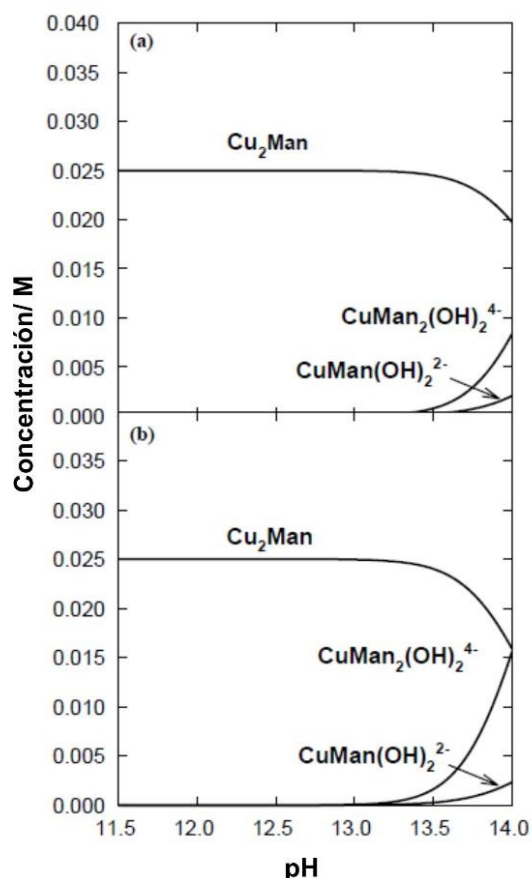
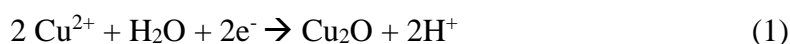


Figura 9. Distribución de los complejos de cobre en función del pH a diferentes concentraciones de manitol (a) 0,1 M (a) y (b) 0,15 M, con una concentración fija de 0,05M de CuSO_4 ⁴⁵.

La formación del óxido de cobre (I), a partir de la reducción del complejo de $\text{Cu}(\text{II})$, en un rango de potencial determinado, se da a través de la siguiente reacción⁴⁶:



Según Wijesundera et al., los productos formados a partir de una solución precursora de acetato de cobre (II) y por la aplicación de una variación de potencial entre -200 mV y -900 mV vs SCE, presentan que la formación de Cu_2O policristalino se da entre

-200 mV y -300 mV. A partir de -400 mV ocurre la electrodeposición de Cu^0 y Cu_2O simultáneamente y por encima de -700 mV se obtiene la reducción total a Cu metálico⁴⁷.

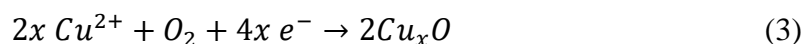
A su vez, el Cu_2O tipo *p* preparado por la técnica de electrodeposición, ofrece control sobre la estequiometría y el espesor del recubrimiento³⁷.

2.5.2 Crecimiento por baño químico

En la síntesis de crecimiento de películas de Cu_2O ⁴⁸, el aumento de pH en la solución de crecimiento, que consiste en CuSO_4 y sulfito de sodio, produce un precipitado verde, que impide el crecimiento homogéneo. Por tanto al disminuir el pH, el crecimiento es lento y el grosor disminuye⁴⁸. A un pH de 7,2; el crecimiento de Cu_2O resulta óptimo. La reacción esperada es⁴⁸:



Se producen electrones a partir de la producción de $\text{S}_2\text{O}_6^{-2}$, los cuales son utilizados en la formación de Cu_2O (ecuación 3). Esta producción de electrones se incrementa con la temperatura ($T=90^\circ\text{C}$) y la concentración de los reactivos.



Es importante destacar que el baño químico a temperaturas controladas permite obtener nanoestructuras controlables con buena reproducibilidad y un proceso de síntesis rentable para dispositivos de detección de glucosa³.

2.6 Técnicas electroanalíticas

Las técnicas electroanalíticas están relacionadas con la interacción entre la electricidad y química, es decir, las medidas eléctricas, como la corriente, el potencial

o la carga y su relación con los parámetros químicos. Estas medidas, usadas con fines analíticos, han encontrado una amplia gama de aplicaciones, incluida la supervisión medioambiental, industrial, control de calidad o análisis biomédico⁴⁹. Una de las técnicas electroanalíticas es la potenciostática, que se encarga del estudio de los procesos de transferencia de carga en la interfaz electrodo-solución, y se basan en situaciones dinámicas (no de corriente cero). Las técnicas potenciostáticas pueden medir cualquier especie química que sea electroactiva, es decir, que pueda reducirse u oxidarse. El conocimiento de la reactividad del grupo funcional en un compuesto dado se puede usar para predecir su electroactividad⁴⁹.

2.6.1 Cronoamperometría

En la cronoamperometría se registra la corriente que fluye por el electrodo utilizado, en función del tiempo, tras llevar a cabo el salto de potencial. El experimento básico consiste en mantener el potencial aplicado en el valor E_s hasta el final del experimento (Figura 10)⁵⁰.

El paso de E_i a E_s provoca la aparición de una elevada corriente instantánea como resultado del proceso de reducción que crea un gradiente de concentración, que produce, a su vez, un flujo neto de la especie oxidada a la superficie del electrodo. El flujo de la corriente es proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo y a medida que se agota la especie oxidada disminuye la pendiente del perfil de concentración en la superficie con respecto al tiempo, y del mismo modo ocurre con la corriente⁵⁰.

De hecho, la corriente decae a valores cercanos a cero a medida que aumenta el tiempo. Para un electrodo plano, esta dependencia corriente-tiempo viene definida por

la ecuación de Cottrell⁵⁰:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2}C_{Ox}^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (4)$$

Donde $i(t)$ viene expresado en A, el área del electrodo en cm^2 , C_{Ox}^* en $mol.cm^{-3}$ y D_{Ox} en $cm^2.s^{-1}$. Es decir, la corriente es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

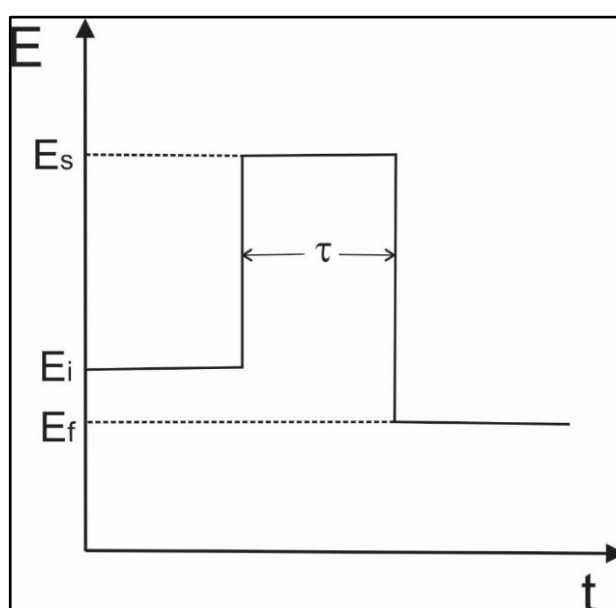


Figura 10. Señal de excitación utilizada en un experimento cronoamperométrico⁵⁰.

2.7 Glucosa

En los seres humanos, la D-glucosa es vital por su papel en la homeostasis metabólica; actúa como una fuente de energía cuando es absorbida por las células humanas y se descompone (glucólisis). La glucosa mantiene el funcionamiento corporal cuando se consume o mediante la formación de otros sacáridos esenciales a través de la biosíntesis. En el cuerpo humano, además de existir en forma libre, la glucosa puede unirse covalentemente a los lípidos (glicolípidos) y proteínas (glicoproteínas) y otras moléculas biológicas como glicoconjugados, que son

componentes fundamentales para la construcción de membranas celulares y que están principalmente involucrados en el mecanismo de reconocimiento intercelular²³. La estructura de la glucosa se representa según la Figura 11.

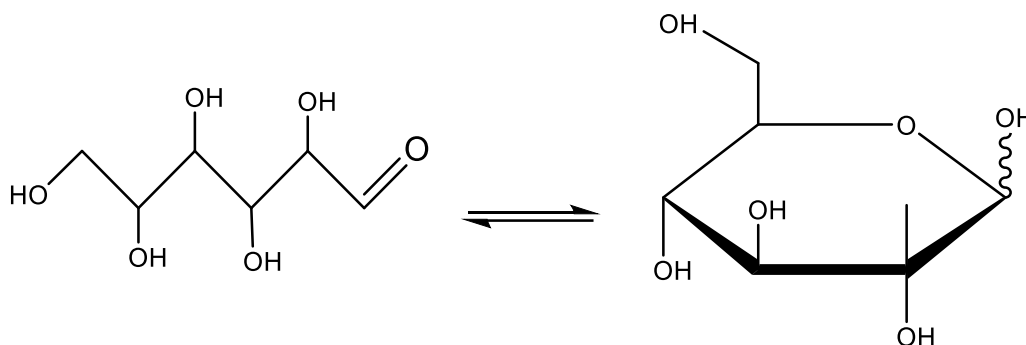


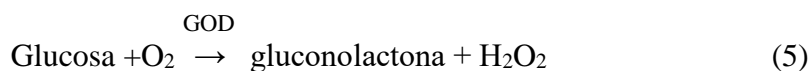
Figura 11. Estructura lineal y cíclica de la D-glucosa²³.

2.8 Sensores de glucosa

En la actualidad, existen muchas alternativas para medir la concentración de glucosa, como las técnicas ópticas, incluida la espectroscopía infrarroja⁵¹ y detección fluorescente⁵², también están los biosensores por adsorción de resonancia plasmónica⁵³, la detección capacitiva⁵⁴, etc. Entre estas técnicas, los métodos electroquímicos se han convertido en una excelente alternativa por su simplicidad, confiabilidad, selectividad, sensibilidad, bajo límite de detección, bajo costo, compatibilidad para la miniaturización y facilidad de uso¹⁶.

Entre los sensores actuales, el autocontrol de la glucosa en sangre se basa en métodos de detección electroquímica a base de proteínas como la glucosa oxidasa (GOD) y glucosa deshidrogenasa (GDH)¹². La GOD requiere de un cofactor redox como el dinucleótido flavina adenina (FAD) que sirve como aceptor de electrones inicial y se reduce a FADH₂, que se regenera al reaccionar con oxígeno, lo que

conduce a la formación de peróxido de hidrógeno, dada la siguiente ecuación⁵⁵:



La detección electroquímica por esta vía es mediante las medidas de consumo de oxígeno y la cantidad de peróxido de hidrógeno producido, que dependen en gran medida de la concentración de oxígeno disuelto¹². Para evitar esto, se han propuesto mediadores artificiales (por ejemplo, derivados de ferroceno, ferricianuro, etc.) que minimizan la interferencia de la variación de la concentración de oxígeno en la sangre y transfieren electrones rápidamente entre el GOD y el electrodo^{12,56}. A pesar de esto, el sistema no está completamente libre del efecto del oxígeno porque el mediador de electrones siempre compete con el oxígeno disuelto en la solución. Por lo tanto, los proveedores de sensores de glucosa comúnmente advierten que los pacientes diabéticos sometidos a terapia de oxígeno pueden arrojar resultados muy bajos usando tiras reactivas basadas en GOD. Una solución es usar GDH en reemplazo de la GOD, ya que la reacción enzimática de GDH es independiente del oxígeno disuelto.

La detección electroquímica de glucosa a base de sensores no enzimáticos, también es una alternativa y no es un interés reciente. Se han realizado estudios para la monitorización a largo plazo de la glucosa⁵⁷ y ha atraído la atención los sensores basados en metal u óxido de metal y su mejora en la sensibilidad y la relación señal / ruido (SNR)¹⁶. Por tanto elegir el catalizador correcto para la actividad electroquímica directa es el paso clave en la síntesis de sensores de glucosa no enzimáticos¹⁴.

2.9 Estado del arte

2.9.1 Síntesis de los óxidos metálicos estudiados

El ZnO, es uno de los semiconductores que ha atraído más atención debido a sus aplicaciones en electrónica, optoelectrónica, dispositivos electromecánicos, fotocatalisis, celdas solares, materiales emisores de luz ultravioleta, etc. Este óxido ha sido sintetizado por una amplia gama de técnicas, tales como métodos químicos, deposición física de vapor, proceso hidrotérmico, etc⁵⁸. Entre estas rutas de síntesis, el proceso hidrotermal es más fácil y económico para la fabricación a gran escala de la nanoestructura ZnO⁵⁹.

El Cu₂O es un material considerado como uno de los más prometedores para la aplicación fotovoltaica debido a su alto coeficiente de absorción en la región visible⁵⁸. Las síntesis de películas de Cu₂O se han reportado mediante oxidaciones térmicas de Cu metálico⁶⁰, deposición por pulverización catódica y pirólisis por pulverización⁶¹, etc. a altas temperaturas.

Entre las síntesis de películas delgadas de Cu₂O a partir de técnicas electroquímicas se reportan la electrodeposición de Cu₂O en una solución alcalina de un complejo Cu-ácido láctico⁴⁴. Fujiwara et al.⁶², prepararon películas de Cu₂O formando complejos con CuSO₄ y agentes acomplejantes como el ácido tartárico, ácido láctico, ácido oxálico y ácido málico en medio básico sobre soportes de titanio, ITO/vidrio y placas de Pt.

De Jongh et al., reportó la electrodeposición a partir de una solución de Cu₂SO₄ 0,02 M y ácido láctico 0,34 M en agua, el Cu₂O solo se depositó en un rango de potencial entre -0,1V y -0,6V a pH 9. Para potenciales negativos fuera de este rango,

se forma el Cu metálico. La morfología de los cristales de Cu_2O puede estar influenciada por el pH y la temperatura. A alta temperatura, se forman grandes cristales de tamaño micrométrico, mientras que a baja temperatura se forman pequeños cristales³⁷. En la Tabla 1 se muestra los reportes de electrodeposiciones de Cu_2O .

Tabla 1. Tabla resumen de la síntesis de Cu_2O por la técnica de electrodeposición.

| Películas | Síntesis de películas de Cu_2O por electrodeposición | Referencia |
|--|--|---|
| FTO/ Cu_2O , FTO/ TiO_2 / Cu_2O | Electrodeposición de capas de Cu_2O sobre vidrio conductor por reducción de una solución básica de lactato de Cu(II) | De Jongh et al. (1999) ³⁷ |
| ITO/ Cu_2O | Electrodeposición de películas de Cu_2O por método galvanostático a partir de un baño alcalino de CuSO_4 , ácido láctico y NaOH a una temperatura de 60°C | Georgieva et al. (2001) ⁴⁴ |
| ITO/ Cu_2O , Ti/ Cu_2O Pt/ Cu_2O | Formación de películas de Cu_2O a partir de complejos con CuSO_4 y ácido tartárico, ácido láctico, ácido oxálico y ácido málico en medio básico sobre soportes de titanio, ITO/vidrio y placas de Pt a una temperatura de 80°C. | Fujiwara et al. (2004) ⁶² |
| Ti/ Cu_2O | Electrodeposición de películas de Cu_2O y Cu, a partir de un baño de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y acetato de sodio | Wijesundera et al. (2006) ⁶² |
| | Síntesis de películas de Cu_2O por baño químico | |
| ITO/ Cu_2O | Baño químico usando una solución de CuSO_4 y Na_2SO_3 calentadas entre 70 y 80°C, a un pH de 7,2 y tiempo entre 20 min y 3 h. | Muhibbullah et al. (2010) ⁴⁸ |
| | Síntesis de películas de ZnO/CuO | |
| ITO/ ZnO/CuO | Co-electrodeposición catódica sobre ITO en un baño de ZnNO_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a 65°C y un rango de pH entre 4 y 6. | Wei et al. (2010) ⁴⁶ |
| ITO/NRs- $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ | Síntesis de semillas de ZnO por electrodeposición y su crecimiento por método hidrotermal con hexametilentetramina 90 °C por 6 h. Recubrimiento de los NRs-ZnO por spin coating con NPs de Cu_2O -Cu. | Lakehal et al. (2014) ⁵⁸ |

| | | |
|------------------------------------|---|----------------------------------|
| ITO/NRs-ZnO/Cu ₂ O | Electrodeposición de ZnO sobre ITO. El Cu ₂ O se electrodepositó a partir de una solución alcalina de CuSO ₄ con citrato tribásico de sodio a pH 11, 60 °C y un potencial de -0,4 V por 20 min. | Li et al. (2014) ⁶³ |
| espuma de Ni/ZnO/Cu ₂ O | Síntesis por electrodeposición usando CuSO ₄ , ZnNO ₃ y ácido láctico a un pH de 8,5, temperatura de 85 °C y tiempos de 30, 50 y 70 min. | Hong et al. (2016) ⁶⁴ |

2.9.2 Sensores electroquímicos no enzimáticos

Los sensores no enzimáticos proporcionan una alternativa para sensores de glucosa más económicos y estables. Entre ellos, se han investigado sustratos de metales nobles como Pt, Au y Pd, así como aleaciones de Pt, Pd, Pb, Rh¹⁴ y electrodos modificados con Cu, Ni Bi, Ag y Hg⁶⁵. Sin embargo, la utilidad de detección de estos electrodos es muy limitada debido a inconvenientes tales como baja sensibilidad, baja selectividad, altos costos y/o el efecto de envenenamiento de iones cloruro¹⁴. Los nanomateriales de Cu son inestables para el electroanálisis debido a su facilidad de oxidación en el aire⁶⁵.

Por el contrario, los óxidos metálicos o metales nanoestructurados tales como CuO^{5,6}, Co₃O₄⁷, NiO⁸, Fe₂O₃⁹, MnO₂¹⁰, se reportan con una mayor estabilidad para el electroanálisis. Entre ellos sobresalen los óxidos de cobre, debido a su estrecha banda prohibida, estabilidad y aplicabilidad en la detección de glucosa⁶⁵.

Por lo general, los sensores de glucosa reportados se utilizan para medir glucosa en muestras de sangre. El rango de glucosa en sangre para personas sanas es de 3,6 mM a 7,5 mM (65 mg/dL-135 mg/dL), mientras que para las personas diabéticas es de 1,1 mM a 20,8 mM (20 mg / dL-350 mg/dL). Se espera que la vía no invasiva para la monitorización continua de glucosa elimine el dolor y la incomodidad asociados con

los dispositivos implantables. La saliva es un candidato relativamente bueno para la determinación no invasiva de glucosa; sin embargo, la concentración de glucosa en saliva es muy baja, usualmente de 30 a 80 μM , obviamente inferior al límite de detección de sangre normal de los glúcidos, lo que inspira a explotar los sensores de glucosa con límite de detección inferior.

Ahmad et al.³, reportaron películas de nanorods ZnO/CuO sobre vidrio FTO como sensores de glucosa. Las películas se obtuvieron por la deposición de semillas de ZnO sobre FTO, por la técnica de *sputtering* y crecidas por el método hidrotérmal. El recubrimiento de CuO, se realizó por inmersión de una solución precursora de Cu (II) y posterior tratamiento térmico. Los sensores exhibieron una alta sensibilidad de 2961,7 $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$, rango lineal hasta 8,45 mM, bajo límite de detección (0,40 μM) y corto tiempo de respuesta (< 2 s), junto con excelente reproducibilidad, repetibilidad, estabilidad, selectividad y aplicabilidad para la detección de glucosa en muestras de suero humano.

En la Tabla 2 se muestra un resumen de las investigaciones de distintos materiales aplicados como sensores electroquímicos no enzimáticos, en los últimos seis años.

Tabla 2. Tabla resumen de sensores electroquímicos no enzimáticos

| Electrodo | Rango lineal | Sensibilidad ($\mu\text{A cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$) | Potencial (vs. Ag/AgCl) | Tiempo de respuesta | Límite de detección (μM) | Referencia |
|---|--|--|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|---|
| ITO/nanofibras de CuO | hasta 1,3 mM | 873 | 0,48 V | N.E | 0,040 | Liu et al. (2012) ²¹ |
| GCE/grafeno/nano híbridos de Cu ₂ O | 0,1-1,1 mM | N.E | 0.45 | N.E | 1,2 | Qian et al (2012) ¹⁹ |
| GCE/grafeno/Ni(OH) ₂ | 1 μM – 10 μM 10 μM – 10 mM | 494 328 | 0,45 V | 2 s | 0,6 | Qiao et al. (2012) ⁶⁶ |
| GCE/MWNTs/ Pt-M (M = Ru y Sn) | 5 mM – 100 mM 30 mM – 100 mM | 0,81 $\mu\text{A mM}^{-1}$ 0,81 $\mu\text{A mM}^{-1}$ | N.E | N.E | 500 300 | Kwon et al. (2012) ⁶⁷ |
| GCE/nanoalambres de Cu/Nafion | hasta 3 mM | 420,3 | 0,6 V | N.E | 0,035 | Zhang et al. (2012) ⁶⁸ |
| GCE/microesferas de CuO | 0,8–6,5 mM | 709 | 0,35 V | < 7 s | N.E | Priya et al.(2012) ⁶⁹ |
| GCE/grafeno/nano cubos de CuO | 0,002–4 mM | 1360 | 0,55 V | < 5 s | 0.7 | Luo et al. (2012) ¹⁵ |
| ITO/ nanofibras de CuO | hasta 1,3 mM | 873 | 0,48 V | N.E | 0,040 | Liu et al. (2012) ²¹ |
| FTO/ microfibras de CuO | 0,2mM - 0,6 mM | 2321 | 0,4 V | N.E | 0,002 | Cao et al.(2012) ⁵ |
| ITO/SWCNT/CuO | 0,05 μM –1,3 mM | 1623 | 0,45 V (vs SCE) | 1-2 s | 0,05 | Dung et al. (2013) ¹⁷ |
| GCE/NFs carbón/grafeno/nanoaguja de CuO | 1-5,3 mM | 912,7 | 0,60 V | < 2 s | 0,1 | Ye et al. (2013) ¹⁶ |
| Ti/NTs-TiO ₂ /Ni-Cu | hasta 3,2 mM | 1590,9 | 0,6 V | N.E | 5 | Li et al. (2013) ⁷⁰ |
| espuma de Ni/microesferas de Co ₃ O ₄ | 0,005-12 mM | 1140 | 0,55 V | N.E | 0,15 | Guo et al. (2013) ⁷¹ |
| Si/ Ag/NPs de CuO | 0,05–18,45 mM | 2762.5 | 0,60 V | < 2 s | ~0,5 | Ahmad et al. (2013) ⁶ |
| vidrio/Au/nano hojas de CuO | 0,5–10 mM | 520 | 0,5 V | N.E | 0,1 | Ibupoto et al. (2013) ¹¹ |
| SPE/rGO/Pt-CuO | Hasta 12mM | 3577 | 0,6 V | N.E | 0,01 | Dhara et al. (2014) ¹⁴ |
| ITO/NFs-CuO/Ag | 0,0005–0,55 mM | 1347 | 0,5 V | <3 | 0,0517 | Zheng et al. (2014) ⁷² |
| FTO/NRs-ZnO/NPs-Cu | 0,005-1,1 mM | 609,8 $\mu\text{A mM}^{-1}$ | 0,7 V | < 3 s | 0,3 | Zhang et al. (2014) ²² |
| Cu/nanolambres de CuO | – | 648,2 | 0,55 V | < 5 s | 2 | Zhang et al. (2014) ¹² |
| FTO/nano compuesto de ZnO-CuO | 0,00047–1,60 mM | 3066,4 | 0,7 V | 5,5 s | 0,21 | Zhou et al. (2014) ⁷³ |
| MWCNTs /NPs-Fe ₃ O ₄ | 0,5–7 mM | 238,7 | -0,5 V | N.E | 15 | Masoomi-Godarzi et al. (2014) ⁷⁴ |
| GCE/SWNCTs/nanoalambres de CuO | 1-34 mM | 2191,3 | 0,6 V | 1-2 s | 45,6 nM | Bao et al. (2015) ⁷⁵ |
| | 1 mM-2,67 mM | 761,5 | | | | |
| espuma de cobre / nanoalambres de CuO | 0,001–18.8 mM | 2217,4 | 0,35 V | - | 0,3 | Li et al. (2015) ⁷⁶ |

| | | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------|---------|--------|-------|-------|--|
| GCE/grafeno/nanocintas de CuO | 0,5-6,5 μ M | N.E | 0,55 V | 5 s | 0,05 | Muralikrishna et al. (2015) ² |
| Cu/nanoalambre de CuO | hasta 4 mM | 1943 | 0,50 V | < 2 s | 4 | Li et al. (2015) ⁷⁷ |
| GCE/grafeno/Cu ₂ O | 0,01 mM -3,0 mM | 1330,05 | 0,50 V | < 3 s | 0,36 | Yazid et al. (2016) ⁷⁸ |
| espuma de Cu/nanoespinas de CuO | 0,0002 mM–2 mM | 5984,26 | 0,50 V | < 5 s | 0,275 | Lu et al. (2016) ⁷⁹ |
| tela de carbón (CC)/nanohojas de CuO | hasta 1 mM | 4902 | 0,55 V | < 3 s | 1 | Zhong et al (2016) ¹ |
| tela de carbón (CC)/nanocables de CuO | hasta 1,12 mM | 2973,2 | | | | |
| FTO/rGO/NWs de Cu | hasta 11 mM | 1625 | 0,58 V | < 2 s | 0,2 | Ju et al. (2016) ⁸⁰ |
| FTO/NRs-ZnO/CuO | 0,001-8,45 mM | 2961,7 | 0,62 V | 2 s | 0,40 | Ahmad et al. (2017) ³ |
| Carbón aglomerado@Cu poroso | hasta 3,33 mM | 614,3 | 0,55 V | < 6 s | 0,29 | Going et al. (2018) ⁸¹ |
| Este trabajo | 0,25-2,8 mM | 317 | 0,65 V | 25 s | 1,8 | este trabajo |

*N.E: No especifica.

Capítulo 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de nanorods de ZnO (NRs-ZnO) soportados sobre FTO

Basándose en las investigaciones de Berruet et al.⁸² y las investigaciones previas del Grupo de investigación GISMA⁸³. Primero se preparó las semillas de ZnO sobre vidrio conductor (FTO: óxido de estaño dopado con flúor) por método electroquímico, mediante la técnica de cronoamperometría a un potencial de -1,1 V vs Ag/AgCl y tiempo de 180 s. Berruet et al., empleó tiempos de electrodeposición entre 180-300 s, en este caso se trabajó con 180 s para obtener una menor densidad de semillas. Se realizó un tratamiento térmico a 380 °C por 2 h. Se evaluó el potencial de formación del ZnO, mediante la técnica de voltamperometría cíclica para su posterior electrodeposición por cronoamperometría.

A partir de lo reportado por Rodríguez et al.⁸⁴, se realizó el crecimiento de las semillas de ZnO para obtener estructuras tipo nanorods, a partir de un baño químico a 90°C. Rodríguez et al.⁸⁴, llevaron a cabo el crecimiento entre 1 y 9 h, con diferencias en el diámetro de los rods para cada tiempo de crecimiento. Las muestras con 1 h fueron más delgadas y con menor diámetro que las de 9 h. En esta investigación, el baño químico se realizó en un tiempo de 75 min, con el fin de obtener rods con menor diámetro⁸³.

Los nanorods de ZnO se caracterizaron por espectroscopía infrarroja, para evidenciar los modos vibracionales del enlace Zn-O, así como por espectroscopía Raman para

verificar las bandas relacionadas a los modos de simetría activos para el ZnO. La estructura cristalina se estudió por difracción de rayos X. La formación de los nanorods de ZnO y su diámetro se evidenció en la imagen dada por la microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.2 Síntesis de NRs-ZnO/Cu₂O

En la síntesis de óxido de cobre (I), el manitol acompleja al cobre (Cu⁺²), ya que este es un polialcohol con varios grupos oxigenados que pueden enlazarse al ion cúprico (Cu⁺²) a pH mayores a 12 (mejor desprotonación del grupo R-OH)⁴⁵. La estructura del manitol se muestra en la Figura 12.

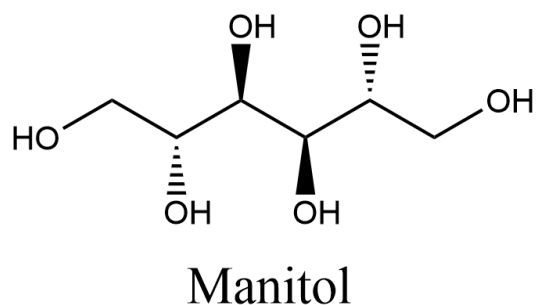


Figura 12. Estructura del manitol utilizado en la electrosíntesis de Cu₂O en medio básico (pH≈12).

La temperatura de electrodeposición fue de 55 °C, ya que a esta temperatura la difusión del complejo hacia el electrodo aumenta y también favorece la formación del óxido de cobre (I) in-situ.

Para el crecimiento del Cu₂O por baño químico, se trabajó basándose en la investigación de Muhibbullah et al⁴⁸., donde depositan el Cu₂O por baño químico usando CuSO₄ y sulfito de sodio (Na₂SO₃) en un rango de temperatura entre 70-85°C y un tiempo que oscila entre 20 min y 3 h. En este trabajo, la temperatura fue de 90 °C y tiempo 90 min, con el fin de obtener estructuras de Cu₂O con menor tamaño.

Las películas de NRs-ZnO/Cu₂O y NRs-ZnO/CuO se caracterizaron por espectroscopía infrarroja, para evidenciar los modos vibracionales del enlace O-Cu-O y Cu-O, por espectroscopía Raman para verificar las bandas relacionadas a los modos de simetría activos para el Cu₂O y CuO. La estructura cristalina se estudió por difracción de rayos X. La morfología y su diámetro se evidenciaron en la imagen dada por la microscopía electrónica de barrido (SEM) y su composición química por la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. La caracterización electroquímica por voltamperometría se realizó con un Potenciostato/galvanostato marca Autolab M204.

Capítulo 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos y equipos

Los reactivos y materiales usados en las síntesis se muestran en las Tablas 3 y 4, respectivamente:

Tabla 3. Reactivos utilizados en la síntesis de las películas

| Reactivos | Marca |
|---|---------------|
| Cu(SO₄).5H₂O | Riedel-deHaën |
| Sulfito de sodio (Na₂SO₃) | Merck |
| Cu(CH₃COO)₂.H₂O | Merck |
| Manitol (C₆H₁₄O₆) | Merck |
| KOH | Riedel-deHaën |
| Polivinilpirrolidona (PVP) | Sigma-Aldrich |
| D-Glucosa | Sigma-Aldrich |
| lactosa, fructuosa, maltosa y galactosa | Sigma-Aldrich |
| MgCl₂, CaCl₂, NaCl | Merck |
| L-cisteína | Sigma-Aldrich |
| ácido cítrico citrato de sodio y benzoato de sodio | Merck |
| Bifosfato de sodio (NaH₂PO₄) | Sigma-Aldrich |

Tabla 4. Materiales utilizados en la síntesis de las películas

| Material | Marca |
|--|-------------------|
| Vidrio (FTO) Resistencia: 7 Ω /sq Espesor: 2,2 mm | TEC7 Dyesol |
| Electrodo de referencia Ag/AgCl (NaCl 3 M). | BASi MF-2052 |
| Contraelectrodo de Platino (Pt) | Fisher Scientific |
| Frascos de Borosilicato (100 mL) | Boeco |

4.2 Procedimiento experimental

Los procesos experimentales realizados se describen a continuación:

4.2.1 Preparación de películas de nanorods de ZnO soportados en FTO (NRs-ZnO)

Para la síntesis de semillas de ZnO, se preparó una solución de acetato dihidratado de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,1 M, NaNO_3 0,1 M y polivinil-pirrolidona (PVP) 4 g L⁻¹, la cual fue electrodepositada en una celda electroquímica de tres electrodos, compuesta por un electrodo de referencia de (Ag/AgCl, 3 M), un electrodo de trabajo (vidrio FTO, 2,5 cm x 2,0 cm) y un contraelectrodo de platino (Pt) usando un Potenciostato- galvanostato Autolab M204. El proceso electroquímico se llevó a cabo a una temperatura de 70 °C, a un potencial constante de -1,1 V y durante 180 s. Después se realizó un tratamiento térmico durante 2 h a 380 °C. El esquema de la electrodeposición de ZnO se muestra en la Figura 13.

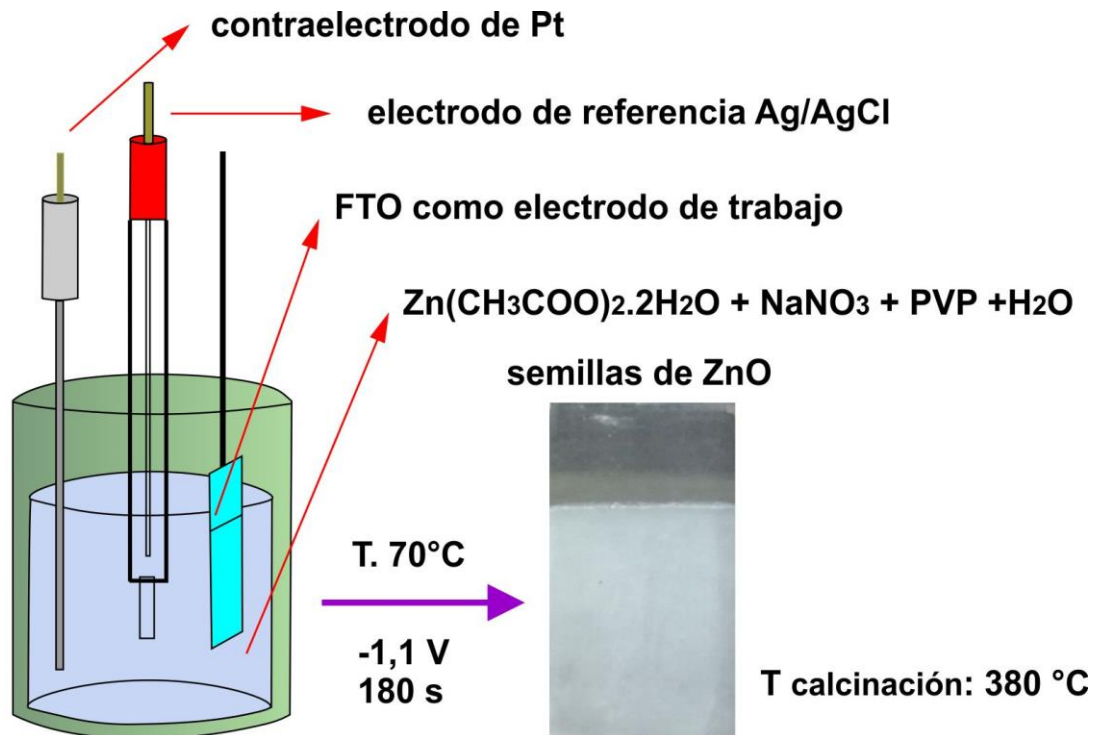


Figura 13. Esquema de la electrodeposición de semillas de ZnO sobre FTO.

Luego se llevó a cabo el crecimiento de los nanorods a partir de un baño químico utilizando una solución de crecimiento, la cual fue preparada a partir de la mezcla de 150 mL de NaOH 2,1 M y 200 mL de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,15 M, en agitación por 10 minutos; seguida de la adición de 50 mL de agua destilada, bajo agitación constante durante 3 horas. Después de este periodo, el precipitado formado, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, fue filtrado al vacío y la solución obtenida fue utilizada inmediatamente en el baño químico. Para lo cual, se utilizaron frascos de vidrio Pyrex® con 80 mL de la solución de crecimiento y en los cuales se sumergieron los vidrios FTO con semillas ZnO electrodepositadas, para luego tratarlas térmicamente a 90°C durante 75 min. Luego de este tiempo se observó la formación de una película blanca debido a la formación de los nanorods de ZnO. En la Figura 14 se muestra el esquema para crecimiento de nanorods de ZnO.

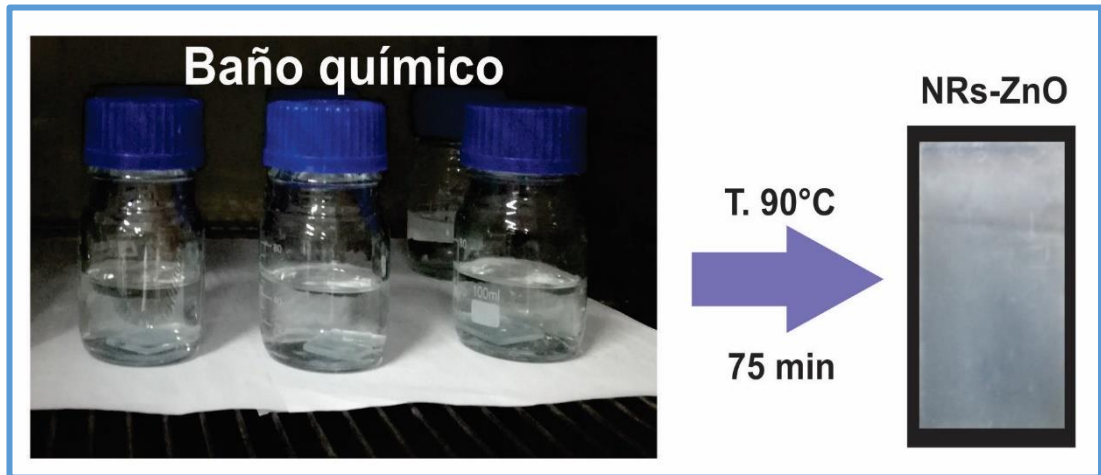


Figura 14. Esquema del baño químico para el crecimiento de los nanorods de ZnO sobre las semillas de ZnO.

El diagrama de proceso para la electrodeposición de películas de ZnO y el crecimiento nanorods de ZnO depositadas sobre vidrio conductor FTO, se presenta en la Figura 15.

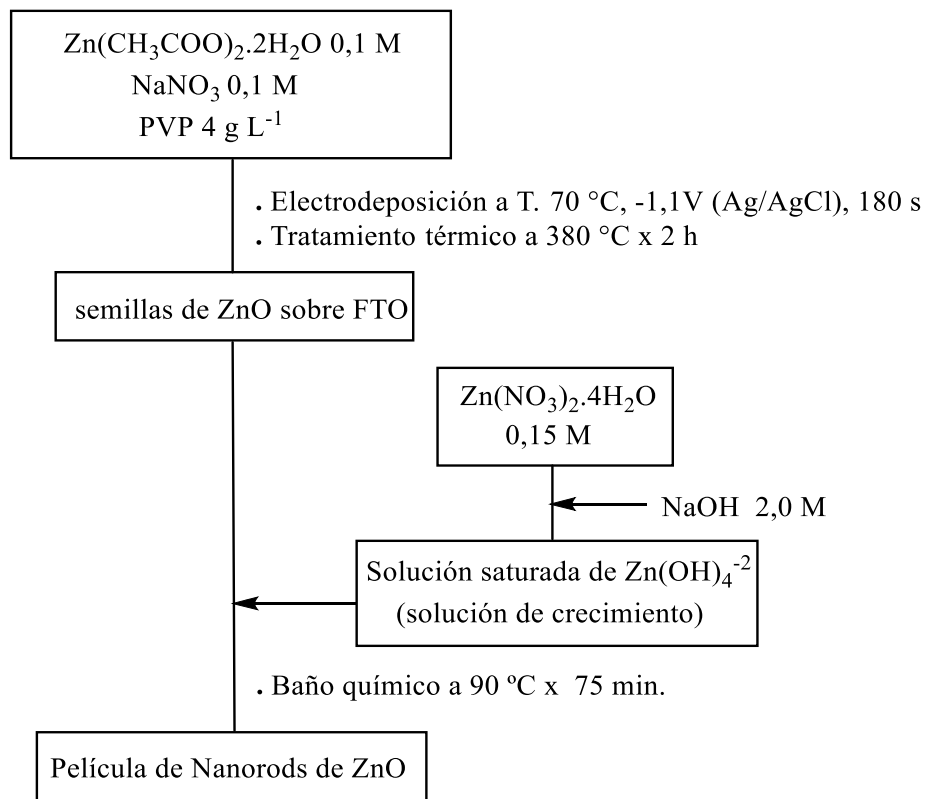


Figura 15. Diagrama de Proceso para la electrodeposición de películas de ZnO y el crecimiento de nanorods de ZnO por baño químico.

4.2.2 Electrodeposición de semillas de Cu_2O sobre las películas de NRs-ZnO

La electrodeposición de las semillas de Cu_2O se llevó a cabo utilizando una solución electrolítica de acetato monohidratado de cobre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,02 M y manitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) 0,1 M, a un pH de 12 ajustado con KOH. La temperatura de trabajo fue de 55°C . Se realizó una voltamperometría cíclica para obtener el pico de formación de Cu_2O que resultó -0,4 V, el cual se utilizó para la electrodeposición por cronoamperometría a 600 s. El diagrama de proceso se detalla en la Figura 16 y su representación esquemática en la Figura 17.

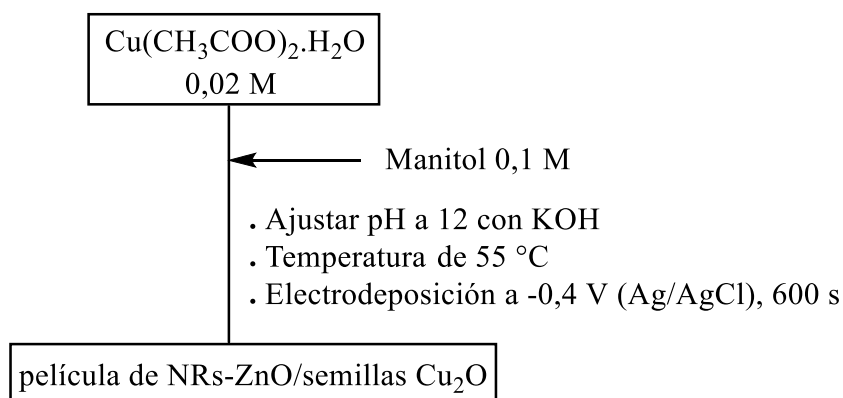


Figura 16. Diagrama de proceso de síntesis de las películas de Cu_2O en medio básico (manitol)

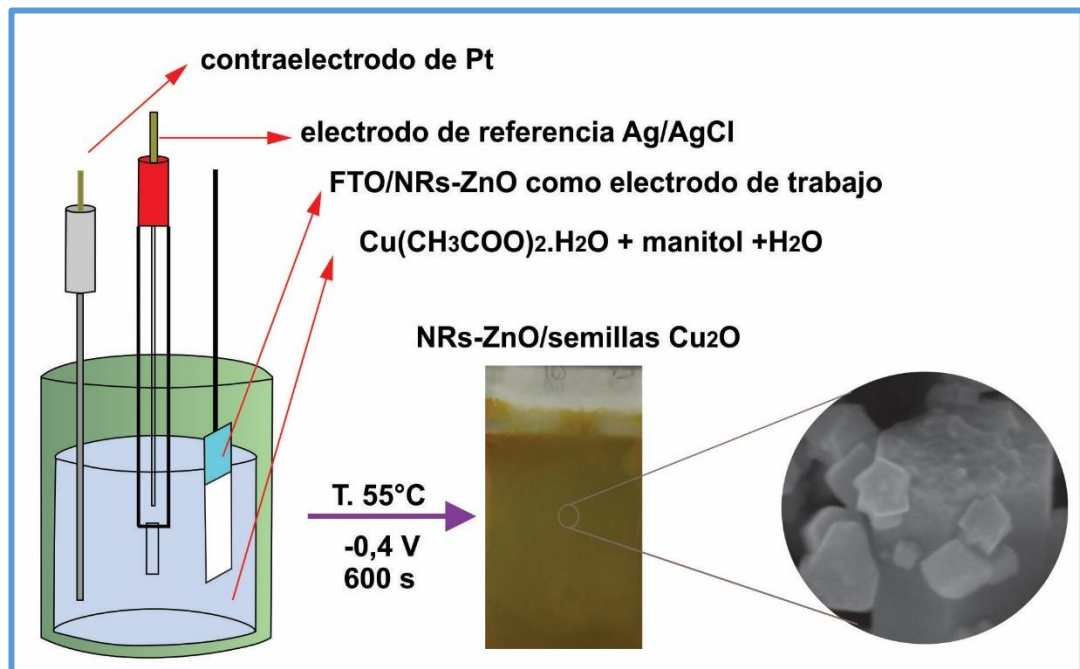


Figura 17. Esquema de la electrodeposición de semillas de Cu_2O sobre los nanorods de ZnO .

4.2.3 Crecimiento de las películas de Cu_2O recubiertas sobre NRs-ZnO

El crecimiento se hizo mediante un baño químico a 90°C durante 120 minutos sobre las semillas depositadas de Cu_2O , a partir de una solución de crecimiento obtenida de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) $0,04\text{ M}$ y sulfito de sodio (Na_2SO_3) $0,20\text{ M}$. La solución de crecimiento se mantiene a un pH de $7,2$ y es agitado previamente por 3 h , luego es filtrada para su uso en el baño químico. El tiempo del baño químico fue de 90 min , a una temperatura de 90°C . Las películas se secaron al aire, para obtener las películas de NRs-ZnO/ Cu_2O . El diagrama de proceso se detalla en la Figura 18 y su representación esquemática en la Figura 19.

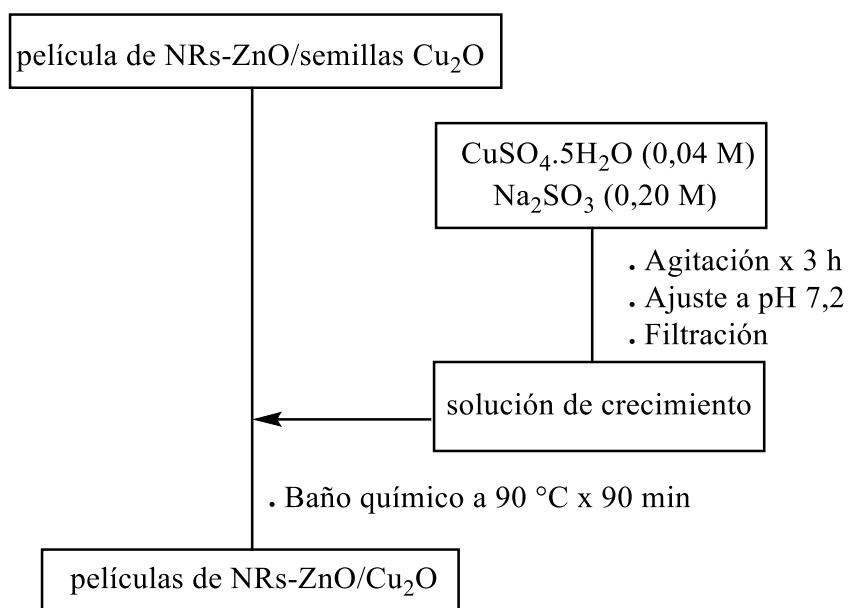


Figura 18. Diagrama de proceso para el crecimiento de las películas de Cu_2O mediante un baño químico a 90 °C.

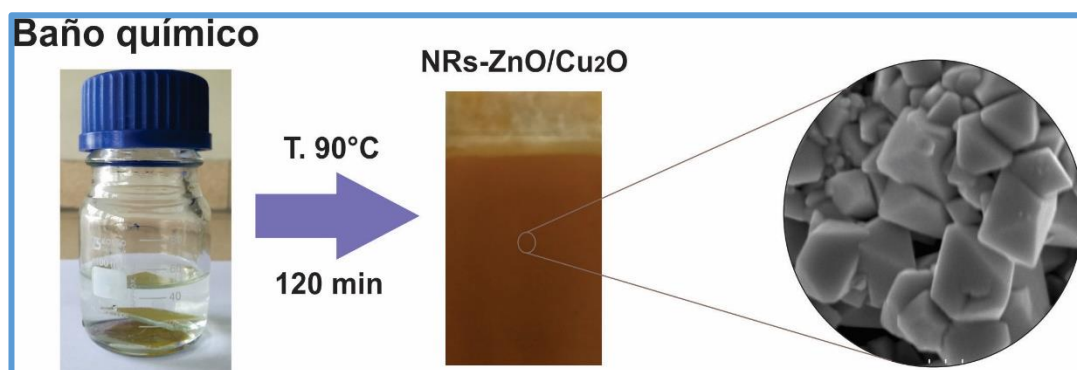


Figura 19. Esquema del baño químico para el crecimiento de Cu_2O sobre los nanorods ZnO.

4.2.4 Oxidación de las películas de NRs-ZnO/ Cu_2O

Las películas de NRs-ZnO/ Cu_2O fueron tratadas térmicamente a una temperatura de 450°C por un tiempo de 2 h, para transfórmalas a NRs-ZnO/ CuO . Las películas de NRs-ZnO/ CuO se muestran en la Figura 20.

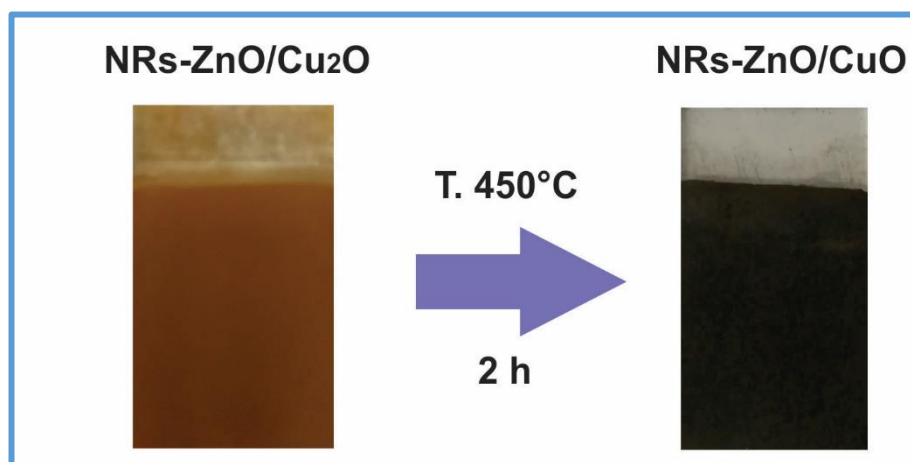


Figura 20. Película de NRs-ZnO/CuO después del tratamiento térmico de los NRs-ZnO/Cu₂O.

4.3 Caracterización y medidas electroquímicas

Las películas sintetizadas fueron analizadas usando un espectrofotómetro infrarrojo con Transformada de Fourier IR Prestige 21 Shimadzu como parte del análisis estructural. Se realizó el análisis Raman usando un espectrómetro Raman Xplora Scientific Horiba con un haz láser de 532 nm. El análisis de DRX se realizó con un difractómetro de rayos X Bruker D8 ADVANCE – Eco con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) de 10° a 80° para verificar la fase estructural y cristalina de las nanoestructuras.

El análisis morfológico de las nanoestructuras se llevó a cabo a través de un Microscopio electrónico de barrido de efecto de campo (FE-SEM), Carl Zeiss AG - SUPRA 40 con un detector EDX-MAX, Oxford Instrument.

Las medidas voltamperométricas (VC) y amperométricas (I-t) para la caracterización de las películas y detección de glucosa se realizaron con un Potenciostato galvanostato Autolab M204 en un sistema de tres electrodos con un electrodo de referencia de Ag/AgCl/3 M KCl, un alambre de platino como contraelectrodo y las películas estudiadas como electrodo de trabajo.

Las mediciones de detección amperométrica de glucosa se realizaron bajo agitación magnética, temperatura ambiente y una solución de NaOH 100 mM como electrolito soporte.

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Caracterización de materiales

5.1.1 Electrodeposición de las semillas de ZnO sobre FTO

Mediante voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de -1,3V a 0,0V a una velocidad de 50 mV s^{-1} , temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y un electrolito soporte de NaNO_3 0,1 M (Figura 21), se registró un pico de reducción a -1,1 V para la electrodeposición de ZnO ^{82,85,86,87}.

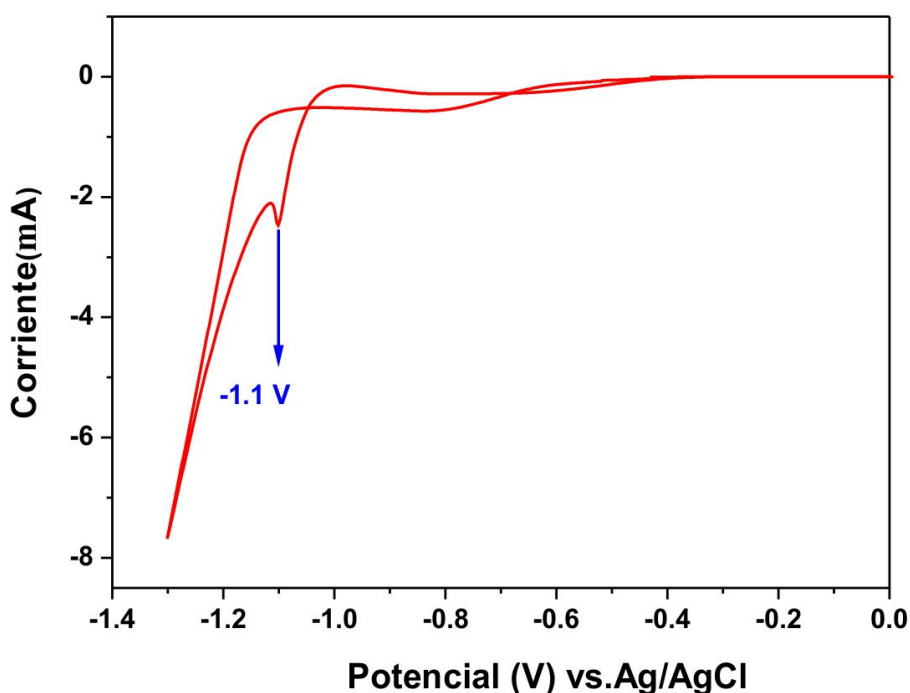
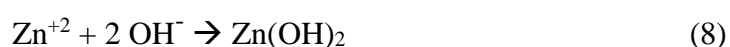
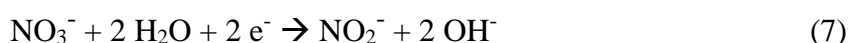


Figura 21. Voltamperograma cíclico de la electrodeposición de ZnO sobre vidrio FTO (2,5 cm x 2,0 cm) a 50 mV s^{-1} , $70 \text{ }^\circ\text{C}$, electrolito soporte NaNO_3 0,1 M.

La electrodeposición de ZnO se basa en la generación de OH^- en la superficie del electrodo de trabajo mediante reducción catódica de precursores tales como O_2 ,

NO_3^- o H_2O_2 en solución acuosa de iones de zinc⁸⁸. En este trabajo, los iones nitrato provenientes del NaNO_3 pueden actuar como precursores de oxígeno.

El mecanismo más estudiado involucra una transferencia de electrones, como resultado de las siguientes reacciones^{82,85,86,87}:



La reacción global corresponde a:



Bajo un potencial de -1,1 V, se produce la reducción de iones nitrato (NO_3^-) generando iones hidroxilo (OH^-) cerca del cátodo (ecuación 7), los cuales reaccionan con los iones zinc (Zn^{2+}) formando inmediatamente el hidróxido de zinc Zn(OH)_2 (ecuación 8) y posteriormente su deshidratación espontánea en ZnO (ecuación 9) a una temperatura de 70 °C⁸⁸.

Tras este análisis, la electrodeposición de las semillas de ZnO se llevó a cabo mediante cronoamperometría, a un potencial constante de -1,1 V, durante 180 s y a una temperatura de 70 °C, seguido de un tratamiento térmico a 380 °C durante 2 h, para solo mejorar la adherencia de las semillas sobre el sustrato⁸², ya que sin calcinación se evidencian los picos de difracción de sólo el ZnO ⁸³.

En la Figura 22, se observa que la corriente crece debido al inicio de la nucleación sobre la superficie del electrodo. Luego la corriente llega a su máximo valor y decae hasta tener una corriente constante y comenzar el proceso de crecimiento⁸⁹.

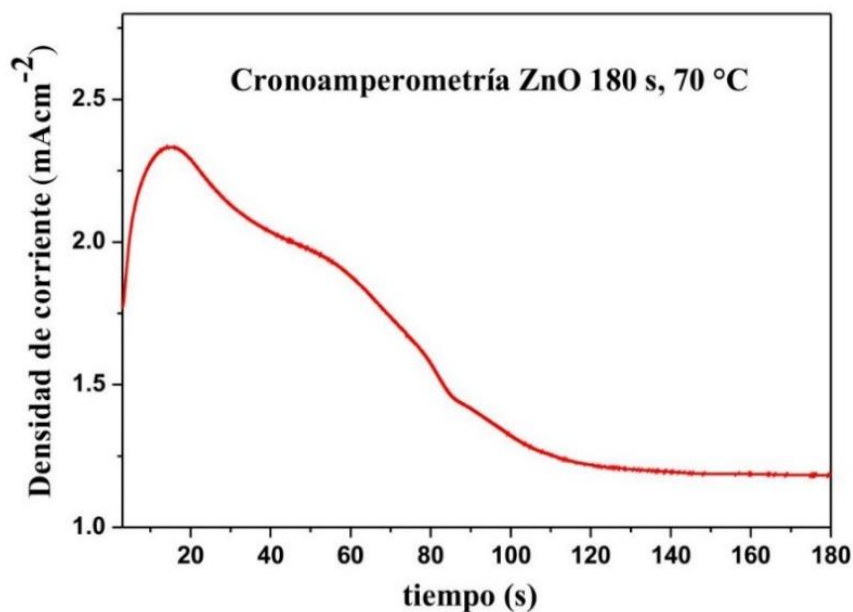


Figura 22. Cronoamperometría de la electrodeposición de ZnO sobre vidrio FTO a un potencial de -1,1 V, 180 s y electrolito soporte NaNO₃ 0,1 M.

5.1.2 Crecimiento de nanorods de ZnO sobre las semillas de ZnO, por baño químico

Los NRs-ZnO se caracterizaron con espectroscopia Infrarroja. En la Figura 23 se muestra el espectro FTIR de las películas de nanorods de ZnO, evidenciando dos picos a 478 y 586 cm⁻¹ relacionados a los modos de tensión de ZnO⁹⁰.

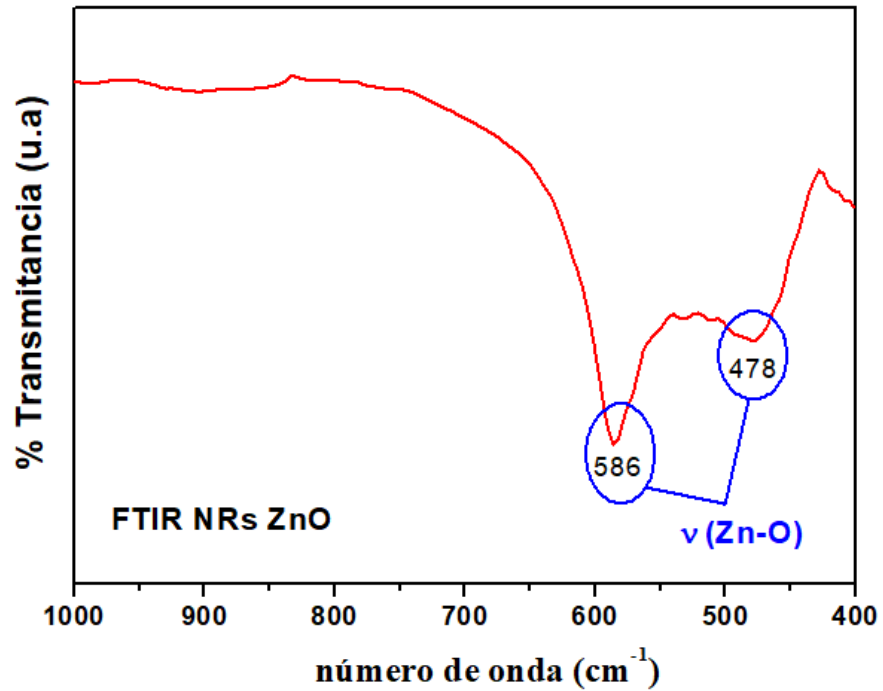


Figura 23. Espectro IR de los nanorods de ZnO sobre FTO.

Los NRs-ZnO también se caracterizaron por espectroscopia Raman mostrando su espectro en la Figura 24 y sus modos de simetría se detallan en la Tabla 5.

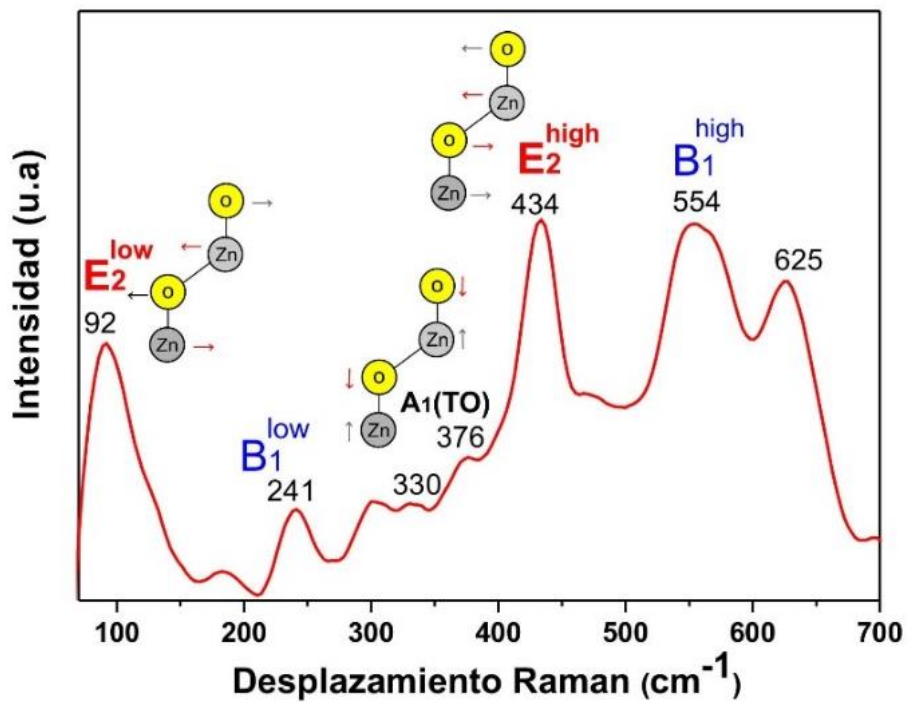


Figura 24. Raman de las películas de NRs-ZnO/FTO usando un láser de 532 nm.

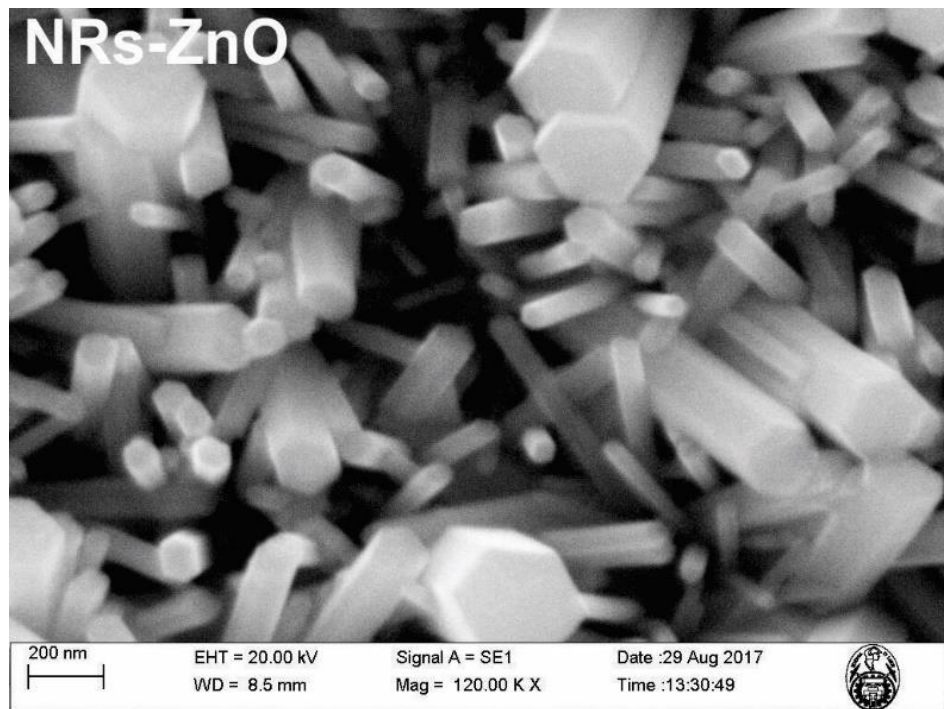
Tabla 5. Bandas experimentales y referenciales del espectro Raman de los NRs-ZnO.

| Bandas experimentales (cm ⁻¹) | Bandas referenciales NRs ZnO (cm ⁻¹) | Modos de simetría | Referencias |
|---|--|--|-------------|
| 92 | 100.5 | E ₂ ^(low) | 91 |
| 241 | 270 | B ₁ ^(low) | 91,92 |
| 330 | 332 | [E ₂ ^(high) -E ₂ ^(low)] | 93 |
| 376 | 376 | A ₁ (TO) | 94 |
| 434 | 439 | E ₂ ^(high) | 91,93 |
| 554 | 540-580 | B ₁ ^(high) | 91,92 |
| 625 | 646 | TA +B ₁ (high) | 91 |

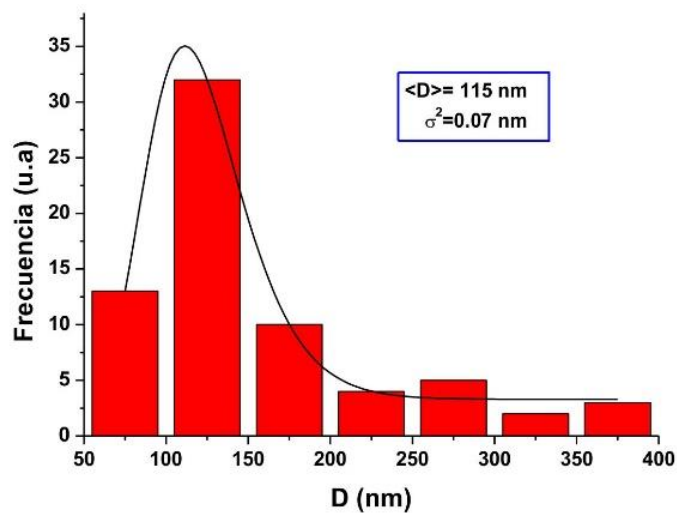
Los grupos teóricos predicen que el ZnO pertenece al grupo espacial C_{6v}⁴ que indican los modos de los fonones cercanos al centro de la zona de Brillouin igual a A₁+ 2 B₁+ E₁+ 2E₂⁹⁵. Los modos polares A₁ y E₁ se dividen en modos ópticos transversal (TO) y longitudinal (LO), ambos modos activos en Raman e infrarrojo. Los modos E₂ no son polares y sólo son activos en Raman. Los modos B₁ son silenciosos en Raman e infrarrojo^{95,94}.

Se observa un pico a 92 cm⁻¹ que corresponde al modo de fonón E₂^{low} de ZnO y se atribuye a las vibraciones de la red de los átomos de zinc⁹¹. El otro modo vibracional de fonón no polar E₂^(high) se observa a 439 cm⁻¹ y está relacionado con la vibración de la red de los átomos de oxígeno y se utiliza para caracterizar la fase wurtzita de ZnO y su deformación⁹¹. El pico observado a 241 cm⁻¹ se puede atribuir al modo “silencioso” B₁^(low) de ZnO⁹¹. El pico a 376 cm⁻¹ se asigna al modo A₁ (TO) de los nanorods de ZnO y el pico a 330 cm⁻¹ se asocia al modo [E₂^(high)-E₂^(low)] del ZnO hexagonal.

La imagen SEM en la Figura 25, evidencia la formación de nanorods de ZnO con diferentes tamaños y forma hexagonal, demostrando que las semillas de ZnO son los sitios de nucleación en los que los nanorods de ZnO pueden crecer de manera alineada y entrecruzada con una alta densidad.



(a)



(b)

Figura 25. (a) Imagen SEM de los NRs ZnO/FTO y (b) Distribución de tamaño de partícula con ajuste logarítmico normal.

Los diámetros de los nanorods se calcularon usando el programa ImageJ y mediante la gráfica del histograma con ajuste lognormal se obtuvo el diámetro medio, resultando 115 nm (Figura 25b).

5.1.3 Recubrimiento de Cu_2O sobre FTO/NRs-ZnO y oxidación a NRs-ZnO/ CuO

5.1.3.1 Voltamperometría cíclica

Los voltamperogramas cíclicos para el recubrimiento de Cu_2O sobre los NRs-ZnO, se presentan en la Figura 26, los cuales evidencian dos zonas de reducción a $-0,4$ V que corresponde a la formación de Cu_2O y a otra a $-0,8$ V^{37,63} correspondiente a la reducción a cobre metálico (Cu^0)⁴⁷.

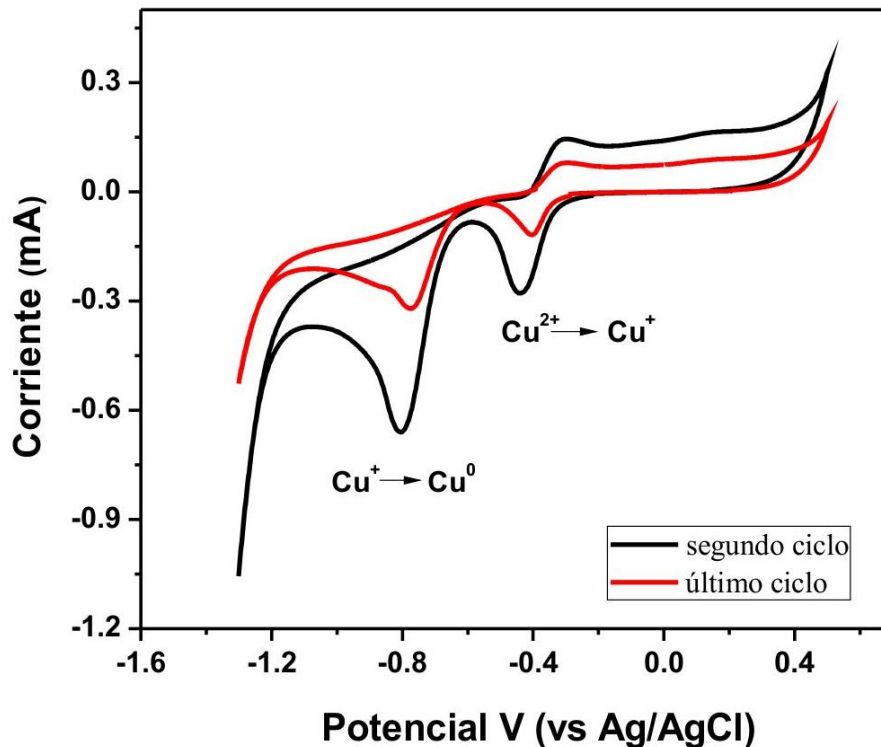


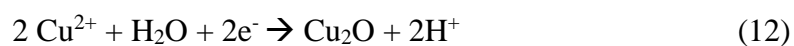
Figura 26. Voltamperogramas cíclicos de la electrodeposición de Cu_2O sobre los NRs-ZnO a una velocidad de 100 mV s^{-1} , a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ y pH 12.

En el voltamperograma del último ciclo la intensidad de corriente disminuye con respecto al del segundo ciclo, debido a que en el último ciclo existen más capas de Cu_2O formado sobre la superficie del sustrato. A partir de esta voltamperograma se obtienen películas de NRs-ZnO recubiertas con una mezcla de Cu° y Cu_2O . Por esta razón, la electrodeposición del Cu_2O por cronoamperometría se realiza a un potencial de -0,4 V.

La electrodeposición de una película de Cu_2O requiere, previamente, la formación de complejos lo suficientemente estables de Cu (II) para prevenir la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, detallado en la sección 2.5.1. La previa formación del complejo Cu^{2+} -Manitol evita la formación del $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Dependiendo del pH de la solución, se pueden formar los complejos Cu_2Man , $\text{Cu}(\text{Man})(\text{OH})_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{Man})_2(\text{OH})_2^{4-}$. El complejo más estable es la especie dinuclear Cu_2Man a pH menores a 13,5⁴⁵ (Figura 9), por tanto este complejo está presente en la electrosíntesis, ya que el pH de trabajo es cercano a 12. La reacción está dada por⁴⁵:



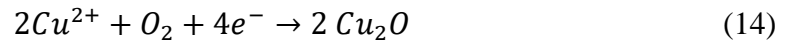
La formación del óxido de cobre (I), se da a partir de la reducción del complejo de Cu(II), a un potencial de -0,4 V, a través de la siguiente reacción⁴⁶:



Para el crecimiento por baño químico del Cu_2O , los electrones necesarios para la reducción del Cu^{2+} y formación del Cu_2O , se obtienen a partir de la producción de ditionato ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$), provenientes del sulfito de sodio, a través de la siguiente reacción⁴⁸:



Esta producción de electrones se incrementa con la temperatura ($T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la reacción de formación de Cu_2O , está dada por⁴⁸:



5.1.3.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos de todas las películas sintetizadas, se detallan en la Figura 27, donde las películas de NRs-ZnO/ Cu_2O presentan bandas a 611 y 644 cm^{-1} atribuidos a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Cu-O-Cu del Cu_2O ^{96,97}. El rango entre 600- 650 cm^{-1} corresponde a la presencia de Cu_2O ^{96,98}. Después del tratamiento térmico a 450 $^{\circ}\text{C}$ de las películas de NRs-ZnO/ Cu_2O , se observan dos bandas características del CuO a 474 y 519 cm^{-1} , corroborando la obtención de películas de NRs-ZnO/CuO.

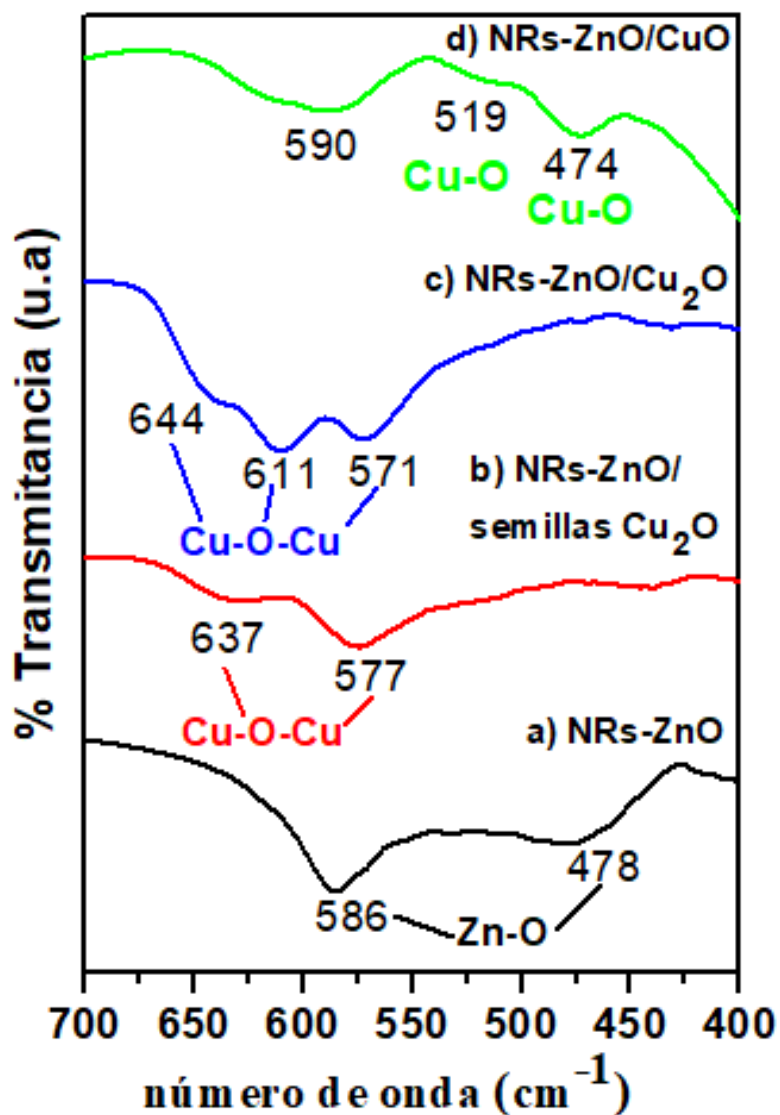


Figura 27. Espectro IR comparativo de los a) NRs-ZnO, b) NRs-ZnO/semillas Cu_2O , c) NRs-ZnO/ Cu_2O y d) NRs-ZnO/CuO sobre FTO.

5.1.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó una gráfica comparativa representando los difractogramas de las películas estudiadas (Figura 28). El plano preferencial para las películas de NRs-ZnO/ Cu_2O de acuerdo al difractograma de rayos X, es de la cara (111) correspondiente al ángulo 2θ de $36,68^\circ$, que coincide con la literatura⁴⁸ y presenta una morfología cúbica con puntas piramidales. Las películas de NRs-ZnO/ Cu_2O

también evidencian picos de difracción a $29,8^\circ$; $42,52^\circ$ y $73,55^\circ$ asignado al plano (110), (200) y (311) del Cu_2O y los picos a $54,85^\circ$ y $61,59^\circ$ asignados a los planos (020) y (11-3) del CuO monoclinico, lo que significa que no se obtiene solo una estructura de Cu_2O sino una mezcla de fases con CuO . Se mantienen los planos (100), (002) y (101) correspondientes a la estructura de ZnO hexagonal tipo wurtzita, en los picos de difracción a $32,16^\circ$; $34,79^\circ$ y $38,08$, respectivamente.

Las películas de NRs- ZnO/CuO presentaron picos de difracción a $31,85^\circ$; $35,57^\circ$; $38,8^\circ$; $48,9$; $54,64$; $58,40$; $61,57$; $65,58$; $66,36$; $68,03$ y $75,15$ correspondientes a los planos (110), (002), (111), (-202), (020), (202), (11-3), (113), (31-1), (11-3) y (311) del CuO monoclinico, corroborados con la bibliografía anexada a la Tabla 2. Los planos (002) y (111) corresponden a los planos preferenciales del CuO . Los picos de difracción para los planos (100), (002) y (101) de la estructura de ZnO , se mantienen y para todas las películas, el pico más grande corresponde al plano preferencial (002) orientado al c-axial de los nanorods de ZnO . La Tabla 6 detalla los planos correspondientes a las estructuras de ZnO , Cu_2O y CuO para las películas sintetizadas.

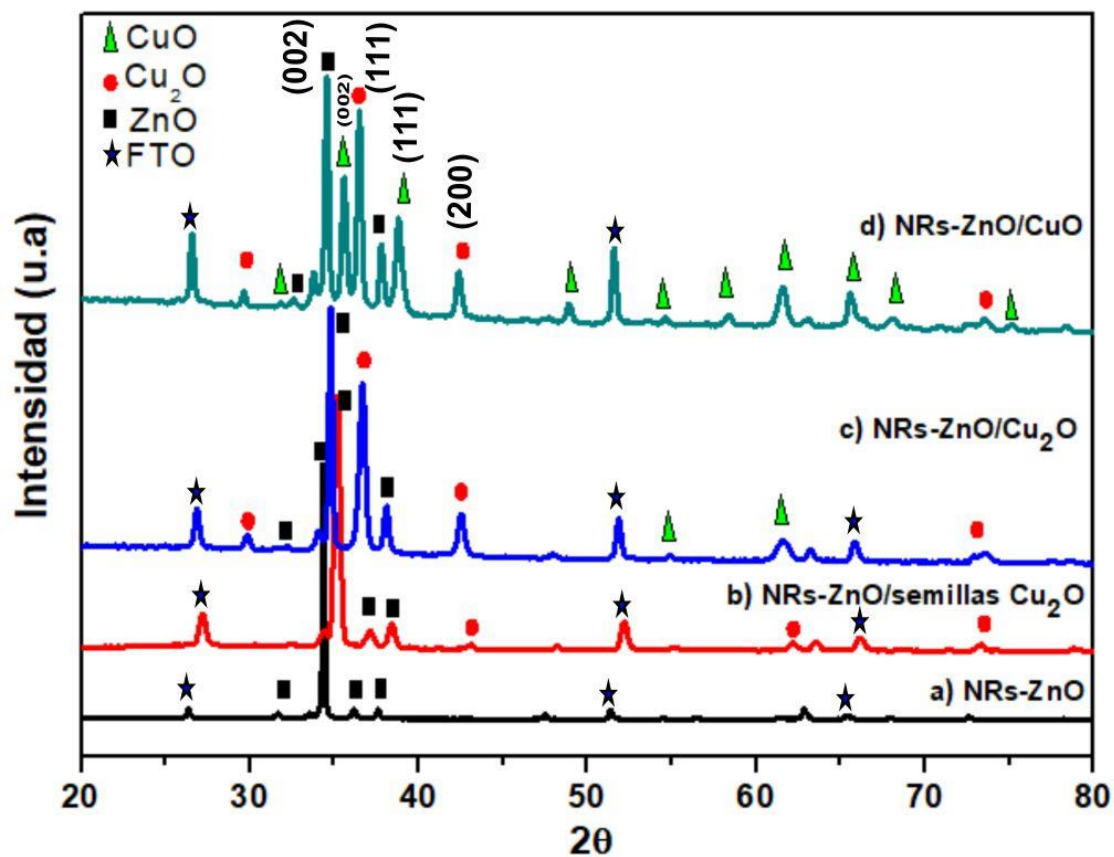


Figura 28. Difractogramas de Rayos X de los a) NRs-ZnO, b) NRs-ZnO/semillas Cu₂O, c) NRs-ZnO/Cu₂O y d) NRs-ZnO/CuO sobre FTO.

Tabla 6. Ángulo y plano correspondiente del DRX de las películas estudiadas.

| Película | 2 θ | Plano | Compuesto | Referencia |
|---|------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| NRs-ZnO | 31,66 | 100 | ZnO | 22,63 |
| | 34,3 | 002 | ZnO | 22,63 |
| | 36,17 | 101 | ZnO | 22 |
| | 37,57 | 101 | ZnO | 3 |
| NRs-ZnO/ semillas Cu ₂ O | 32,44° | 100 | ZnO | 3 |
| | 35,18° | 002 | ZnO | 3,63 |
| | 37,12° | 101 | ZnO | 3,63 |
| | 43,12° | 200 | Cu ₂ O | 19,47,99,100 |
| | 62,13° | 220 | Cu ₂ O | 19, 47,99 |
| | 73,32 | 311 | Cu ₂ O | 19, 47,99,100,101 |
| NRs- ZnO/Cu ₂ O | 29,8° | 110 | Cu ₂ O | 47,99,100 |
| | 32,16° | 100 | ZnO | 3 |
| | 34,79° | 002 | ZnO | 3,63 |
| | 36,68° | 111 | Cu ₂ O | 19,47,99,100 |
| | 38,08° | 101 | ZnO | 3,63 |
| | 42,52° | 200 | Cu ₂ O | 19,47,99,100 |
| | 54,85° | 020 | CuO | 101 |
| | 61,59° | 220 | CuO | 99 |
| 73,55 | 311 | Cu ₂ O | 19, 47,99,100,101 | |
| NRs- ZnO/CuO | 29,6 | 110 | Cu ₂ O | 47,99,100 |
| | 31,85° | 110 | CuO | 2 |
| | 32,6° | 100 | ZnO | 3 |
| | 34,56 | 002 | ZnO | 3,63 |
| | 35,57 | 002 | CuO | 2 |
| | 36,48 | 111 | Cu ₂ O | 19,47,99,100 |
| | 38,8 | 111 | CuO | 1,2,101 |
| | 42,36 | 200 | Cu ₂ O | 19,47,99,100 |
| | 48,9 | - 202 | CuO | 1,3,101 |
| | 54,64 | 020 | CuO | 101 |
| | 58,40 | 202 | CuO | 2,3,101 |
| | 61,57 | 11-3 | CuO | 99 |
| | 65,58 | 113 | CuO | 2 |
| | 66,36 | 31-1 | CuO | 1 |
| | 68,03 | 11-3 | CuO | 1 |
| 73,53 | 311 | Cu ₂ O | 19, 47,99,100,101 | |
| 75,15 | 311 | CuO | 1 | |

El tamaño promedio de la cristalita se estima de acuerdo a la fórmula Debye-Scherrer¹⁰²:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (14)$$

donde la constante K se toma como 0,94; λ es la longitud de onda de rayos X de la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$); β es la anchura a mitad de altura del pico de difracción correspondiente a 2θ . A partir de esta ecuación, los tamaños de cristalitas calculados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Diámetro de las cristalitas para las películas estudiadas.

| Película | Estructura | 2θ | β | $d_{\text{cristalita}}$ (nm) |
|---------------------------|-------------------|-----------|---------|---------------------------------|
| NRs-ZnO | NRs-ZnO | 34,3 | 0.228 | 38 |
| NRs-ZnO/Cu ₂ O | NRs-ZnO | 34,79 | 0.276 | 32 |
| | Cu ₂ O | 36,68 | 0,442 | 20 |
| NRs-ZnO/CuO | NRs-ZnO | 34,56 | 0,307 | 28 |
| | Cu ₂ O | 36,48 | 0,555 | 16 |
| | CuO | 35,57 | 0,3751 | 23 |

El diámetro de la cristalita para los nanorods de ZnO resultó de 38 nm usando el plano preferencial (002), el cual es similar a los diámetros de las películas ya recubiertas con los óxidos de cobre. El diámetro de cristalita para el Cu₂O en las películas de NRs-ZnO/Cu₂O resultó de 20 nm para el plano preferencial (111) y en las películas de NRs-ZnO/CuO se evidencia la presencia de Cu₂O con un tamaño de cristalita de 16 nm y de 23 nm para el CuO, a partir de su plano preferencial (002).

5.1.3.4 Espectroscopía Raman

Los análisis estructurales de las películas se llevaron a cabo por espectroscopía Raman en el rango de 50-700 cm^{-1} medidos a temperatura ambiente. Esta técnica es una herramienta para verificar el tipo de estructura y es una prueba cualitativa de la presencia de defectos reticulares en sólidos.

El Cu_2O pertenece al grupo espacial O_h^4 y presenta seis modos de fonón óptico en el centro de zona, que se clasifican como: $\Gamma = F_{2g} + 2F_{1u} + F_{2u} + E_u + A_{2u}$ ¹⁰³. De estos, el modo vibratorio F_{2g} es activo por Raman y los dos modos F_{1u} son activos al infrarrojo para un cristal de Cu_2O perfecto. Sin embargo, los defectos presentes (incluidos los defectos en sitio de oxígeno y cobre) en una red cristalina pueden activar los modos “silenciosos”¹⁰³. Además, los procesos de multifotón también se pueden observar en los espectros Raman¹⁰³.

Para las películas de NRs-ZnO/ Cu_2O , según el espectro de la Figura 29, se observaron bandas a 136, 185, 204, 400, 502 y 604 cm^{-1} pertenecientes a los modos vibracionales del Cu_2O corroborados con la literatura¹⁰³. La banda a 502 cm^{-1} se asigna al modo F_{2g} , dos modos activos al IR (F_{1u}) a 136 y 604 cm^{-1} y un sobretono $2E_u$ a 204 cm^{-1} . El modo a 400 cm^{-1} se debe a un proceso de multifonón. También se observa una banda débil a 296 cm^{-1} , que corresponde al modo A_g de CuO .

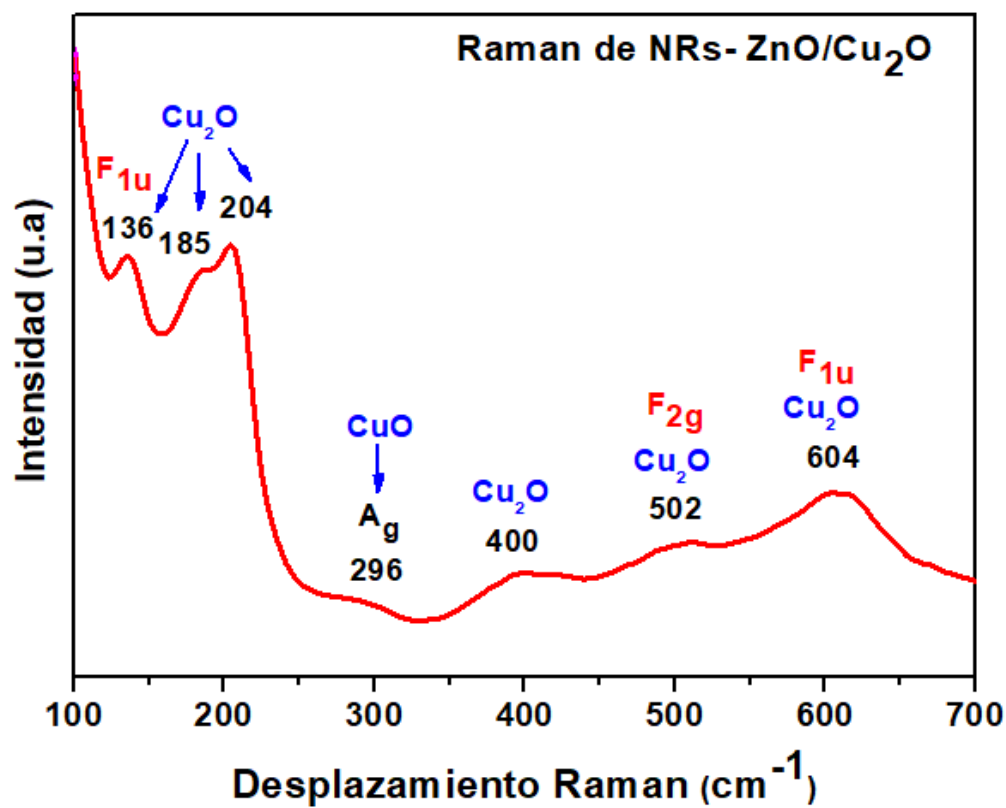


Figura 29. Raman de la NRs-ZnO/Cu₂O usando un láser de 532 nm.

El CuO pertenece al grupo espacial C_{2h}^6 , existen nueve modos fonónicos en el centro de zona con simetrías $4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$; solo tres modos $A_g + 2B_g$ son activos al Raman^{104,33}. Para las películas de NRs-ZnO/CuO, el espectro Raman presenta las bandas características al CuO tipo tenorita, a 273 (modo A_g), 319 (modo B_g), 561 y 605 (modo B_g) cm^{-1} , detalladas en la Figura 30 y corroboradas con la literatura.

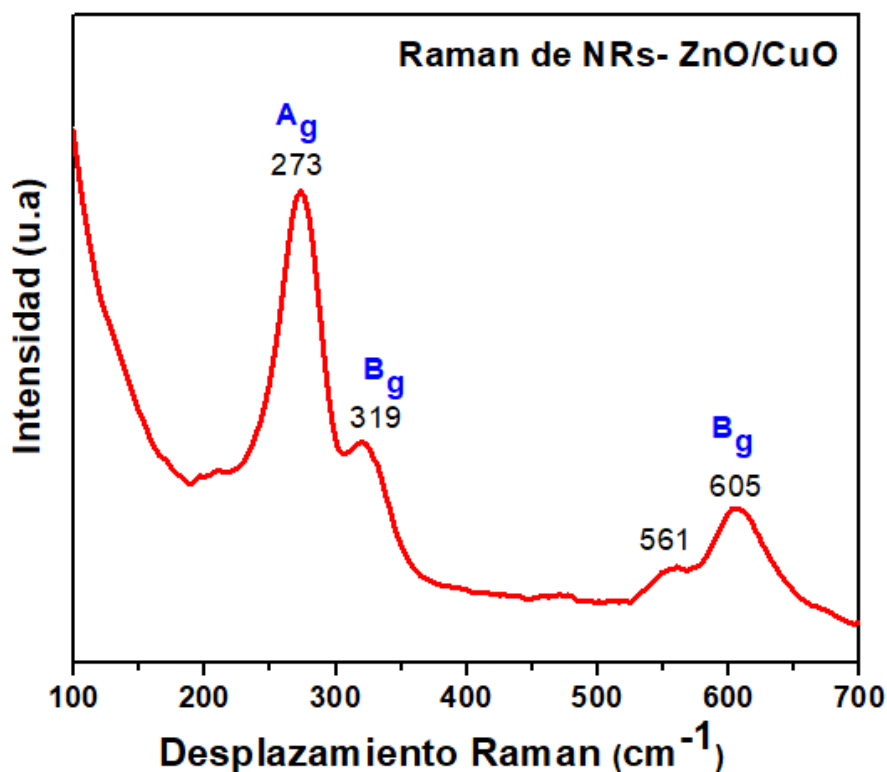


Figura 30. Raman de la NRs-ZnO/CuO usando un láser de 532 nm.

5.1.3.5 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de la película de NRs ZnO/Cu₂O se evidencia en las imágenes de la Figura 31 a y b, que se encuentran en forma de cubos de cuatro caras con tamaños entre 60 y 120 nm. Después del tratamiento hidrotérmal, la película de NRs ZnO/Cu₂O según la Figura 31 c y d muestran estructuras con forma de pirámides y tamaños entre 165 nm y 240 nm. Esta morfología indica un crecimiento orientado a lo largo del eje (111), que es consistente con los datos de DRX de la Figura 28, donde se favorece la orientación (111). Después del tratamiento térmico de las películas de NRs ZnO/Cu₂O, el Cu₂O se oxida a CuO, y según la imagen SEM de la Figura 31 e y f, las pirámides se aglomeran y aumentan su tamaño entre 220 y 236 nm.

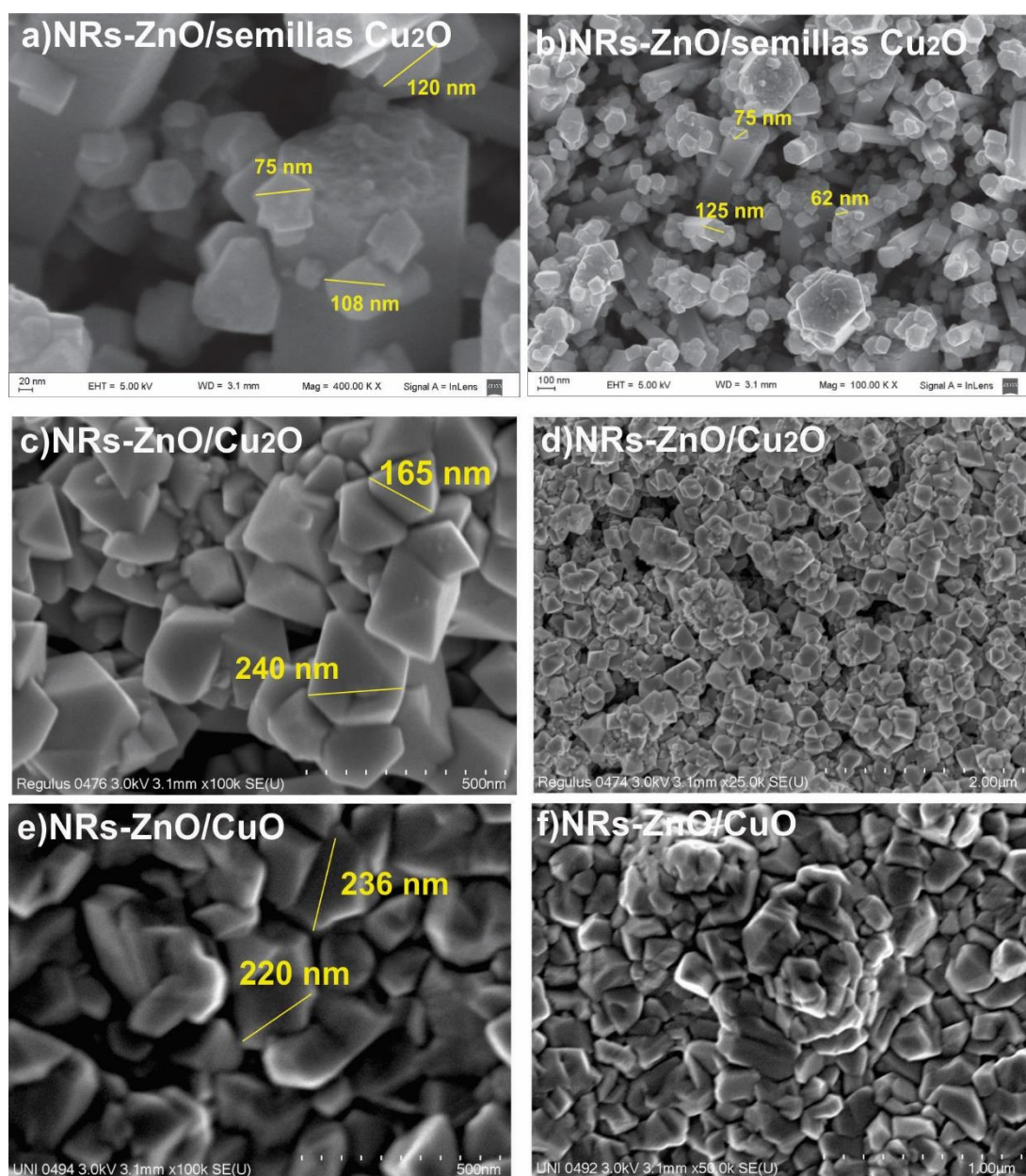


Figura 31. (a y b) Imagen SEM de los NRs ZnO/semillas Cu_2O , (c y d) NRs ZnO/ Cu_2O y (e y f) NRs ZnO/ CuO

5.1.3.6 Espectroscopía de energía dispersiva

De acuerdo al espectro EDS de la Figura 32a, el porcentaje atómico de cobre y oxígeno en la película de NRs ZnO/ Cu_2O es de 44,3 % y 27,2 % respectivamente, obteniendo una relación atómica Cu/O de 1,6. La relación teórica para el Cu_2O es 2. Sin embargo, en el EDS de esta película se evidencia un porcentaje atómico de

1,04 % de azufre, debido al ion sulfato (SO_4^{-2}) proveniente de la solución precursora para el crecimiento de Cu_2O ; por tanto hay un exceso de oxígeno y si se resta este porcentaje la relación Cu/O quedaría en 1,92. Esta relación atómica demuestra la formación de Cu_2O y su recubrimiento superficial total sobre los nanorods de ZnO, ya que la presencia de Zn y O adicional no están presentes.

Para el caso de las películas de NRs ZnO/CuO, según el espectro EDS de la Figura 32b, el porcentaje de cobre es de 37,7% y 39,3% para el oxígeno, demostrando una relación atómica Cu/O de (1:1) propia del CuO. El exceso de oxígeno se compensa con la presencia de SO_4^{-2} . Por tanto se evidencia la formación de CuO, que recubre superficialmente a los nanorods de ZnO y que la película de NRs ZnO/ Cu_2O fue oxidada con el tratamiento térmico a 450 °C. Estos resultados se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados del porcentaje de EDS y relación atómica de las películas.

| | Película | |
|---|----------------------------|---------|
| | ZnO/ Cu_2O | ZnO/CuO |
| % Cobre | 44,3 % | 37,7 % |
| % Oxígeno | 27,2 % | 39,3 % |
| % Azufre | 1,04 % | 0,22 % |
| Relación experimental Cu/O restando al SO_4^{-2} | 1: 1,92 | 1:0,98 |
| Relación teórica Cu/O | 1:2 | 1:1 |

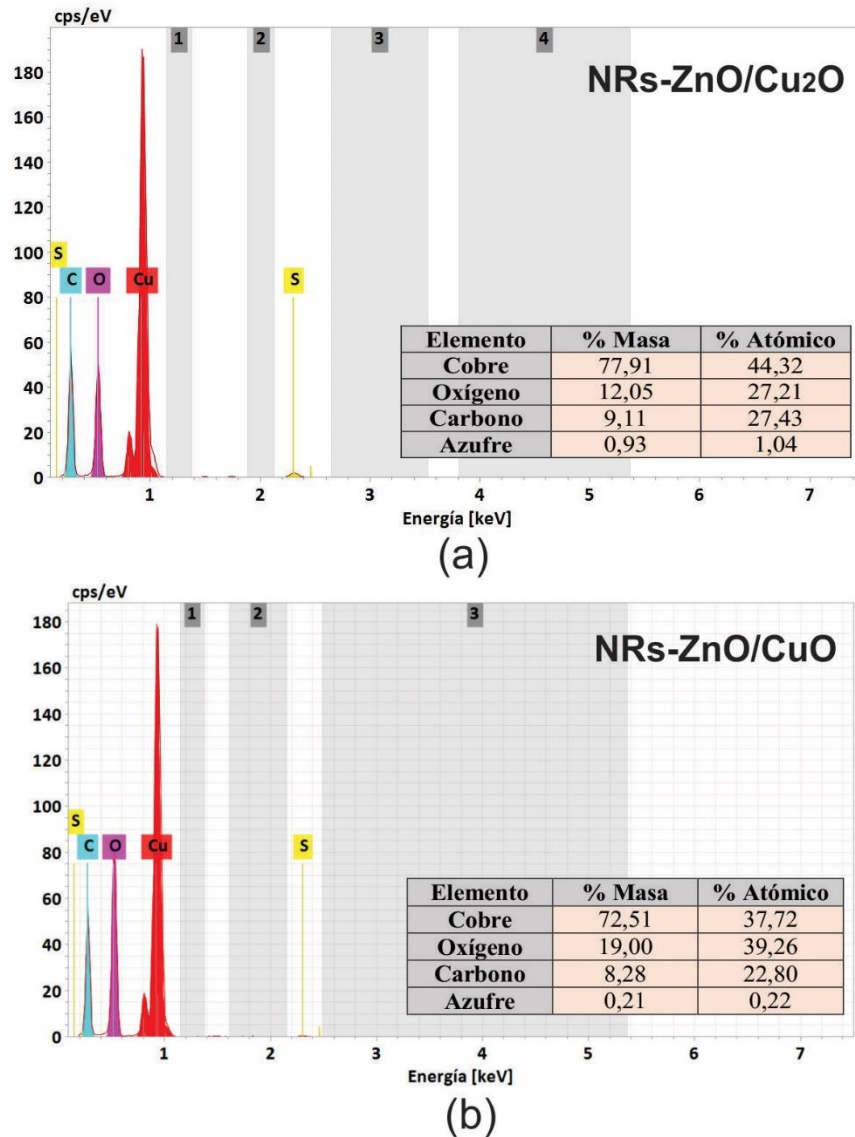


Figura 32. Espectroscopia EDS de las películas de a) NRs-ZnO/Cu₂O y b) de NRs-ZnO/CuO

Con el fin de evidenciar la presencia de ZnO en las películas de NRs-ZnO/CuO, se realizó un corte transversal, y se caracterizó por EDS. Según la imagen de la Figura 33a, la película presenta una mayor proporción de Cu, Zn y O. El Zn se encuentra encima del vidrio FTO y el Cu recubre los nanorods tanto en su superficie como en sus bordes como se evidencia en la Figura 33b, en la que se quitó el Zn con una opción del programa del EDS, para mejorar la visibilidad de la presencia de Cu en la película.

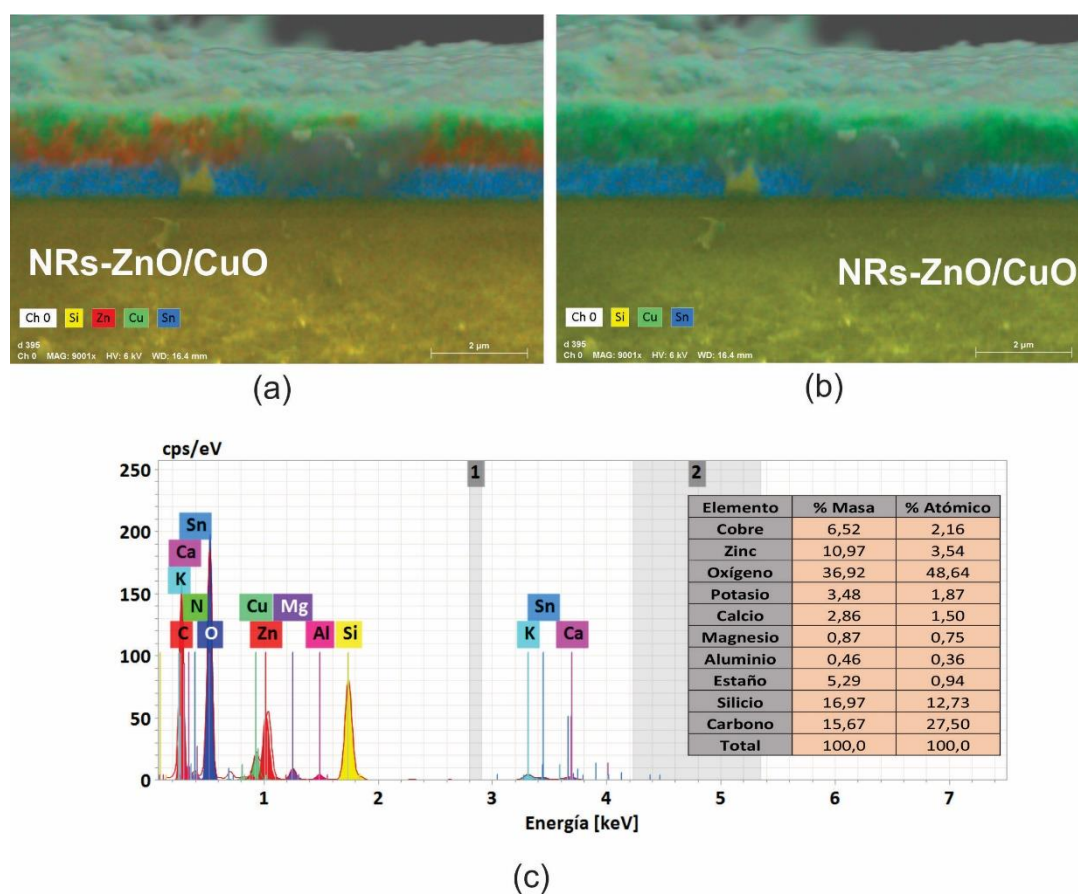


Figura 33. Espectroscopia EDS del corte transversal de las películas de NRs-ZnO/CuO (a) Imagen SEM del corte transversal resaltando los elementos Cu, Zn, O y Si, (b) Imagen SEM del corte transversal resaltando los elementos Cu, O y Si y (c) Espectro EDS del corte transversal.

5.2 Actividad electrocatalítica frente a la glucosa

5.2.1 Voltamperometría cíclica

A partir de la gráfica de voltamperometría cíclica (Figura 34) en un rango de 0,1-1,0 V, para los distintos electrodos en un medio de NaOH 100 mM, se puede observar que no hay presencia de algún pico de oxidación con el blanco de la solución de NaOH como electrolito soporte. La densidad de corriente presentada en el voltamperograma, corresponde a un área utilizada de 5 cm².

Se resalta que en los sensores no enzimáticos, el pH del medio juega un papel vital en la actividad electrocatalítica de los catalizadores hacia la glucosa. Muralikrishna et al.², investigaron distintos medios de NaOH, tampones de fosfato y carbonato a una concentración fija de glucosa, demostrando que el NaOH tiene mejor respuesta amperométrica comparada con los otros medios fisiológicos, debido a que utilizando NaOH se obtiene la forma aniónica de glucosa en mayor concentración.

Las películas con Cu₂O y CuO presentan un amplio pico de reducción a 0,58; 0,57 y 0,54 V respectivamente, que corresponde a la dupla redox Cu^{II}/Cu^{III} similar a lo reportado en la literatura, con valores entre 0,53 V y 0,6 V^{2,65}.

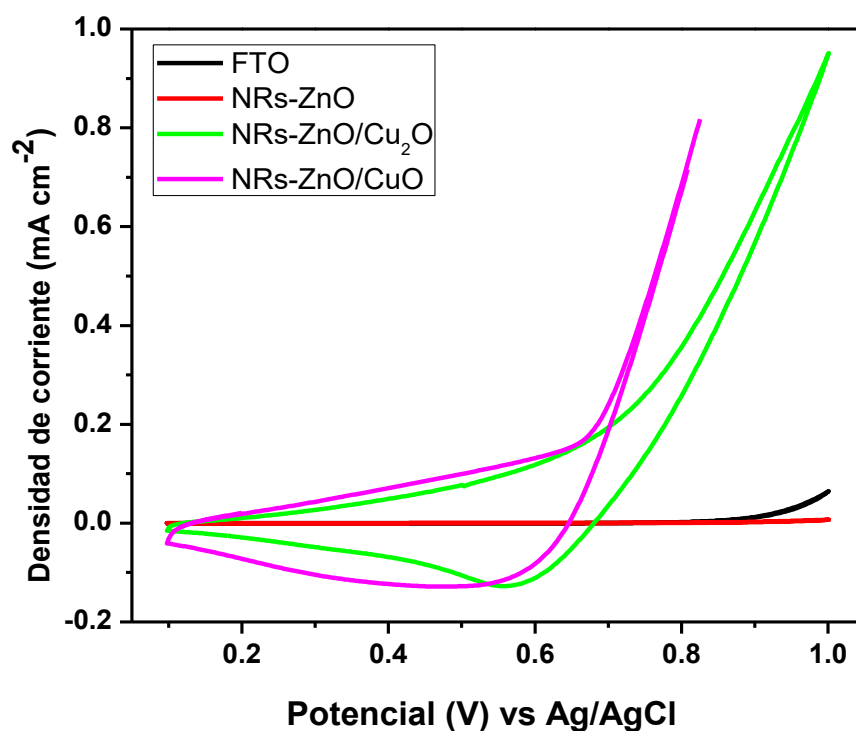


Figura 34. Voltamperogramas cíclicos para las películas estudiadas en un medio de NaOH 100 mM, en un rango de 0,1-1,0 V a una velocidad de 50 mV s⁻¹.

Se realizó una voltamperometría cíclica VC para examinar el comportamiento electrocatalítico de los diferentes electrodos a la misma concentración de glucosa de 2 mM en solución alcalina de NaOH 100 mM en el rango de 0,1 V a 1,0 V a una velocidad de 25 mV s^{-1} (Figura 35). El voltamperograma no muestra picos redox para la película de FTO y de NRs-ZnO. Sin embargo, se observa un aumento de corriente a partir 0,3 V para las películas que contienen los óxidos de cobre y un pico de oxidación que varía entre +0,5 y 0,65 V, que corresponde a la oxidación de la glucosa. Los resultados se resumen en la Tabla 9.

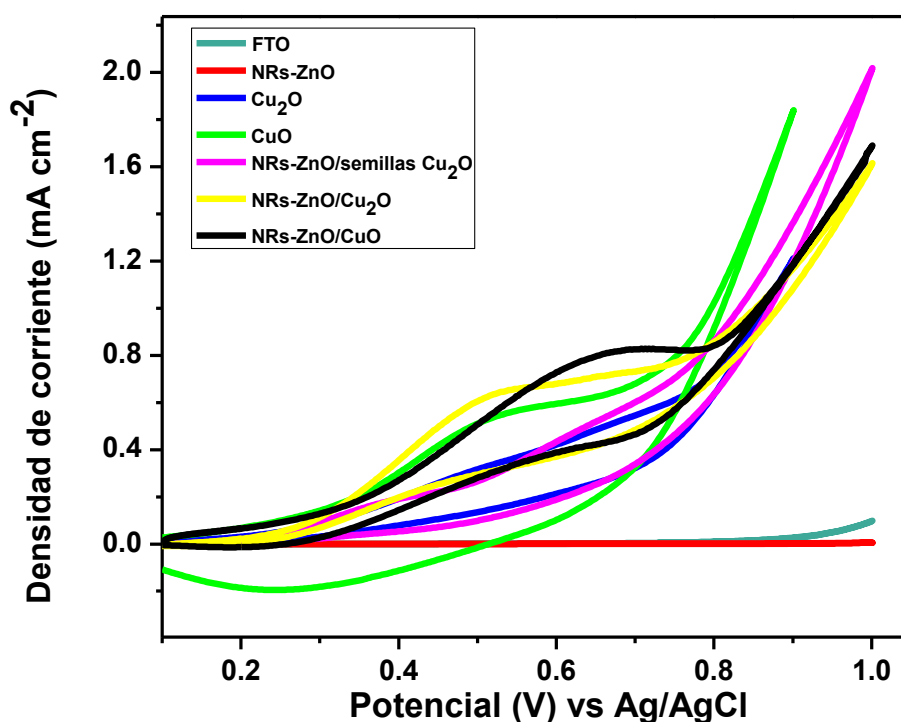


Figura 35. Voltamperogramas cíclicos para las películas estudiadas en la presencia de glucosa 2 mM en un medio de NaOH 100 mM, en un rango de 0,1-1,0 V a una velocidad de 25 mV s^{-1} .

Tabla 9. Potencial y densidad de corriente de oxidación de glucosa frente a las películas estudiadas.

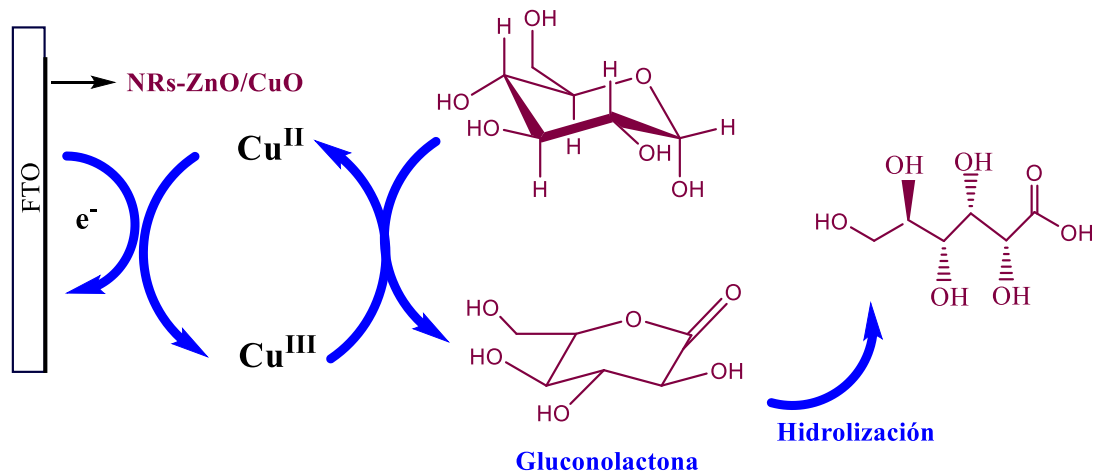
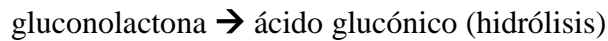
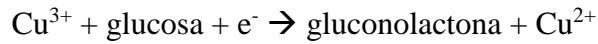
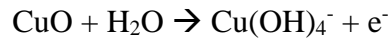
| Película | Potencial de pico anódico (V, Ag/AgCl) | Densidad de corriente (mA cm⁻²) |
|--|---|---|
| Cu₂O | 0,55 | 0,37 |
| CuO | 0,51 | 0,53 |
| NRs-ZnO/ semillas Cu₂O | 0,58 | 0,43 |
| NRs-ZnO/Cu₂O | 0,53 | 0,64 |
| NRs-ZnO/CuO | 0,65 | 0,75 |

Esto demuestra que las estructuras de Cu₂O y CuO mejoran significativamente el rendimiento del electrodo de NRs-ZnO y aumenta la electrooxidación de la glucosa. En el voltamperograma comparativo, las películas de NRs-ZnO/Cu₂O presentan el pico de oxidación a un menor potencial con respecto a las películas de NRs-ZnO/CuO con una diferencia de 0,12 V, sin embargo estas últimas tienen una mayor densidad de corriente (0,75 mA cm⁻²) que las estructuras con Cu₂O (0,64 mA cm⁻²), lo que indica una fuerte oxidación electrocatalítica de la glucosa, y además presentan una mayor estabilidad electroquímica.

Las películas con base de nanorods de ZnO presentan mayor señal de corriente que solo las estructuras de óxido de cobre sobre FTO. La diferencia de densidad de corriente entre la película de NRs-ZnO/CuO y la de CuO es de 0,22 mA cm⁻², la cual demuestra que la presencia de NRs-ZnO, como base, mejora la respuesta de corriente en la electrooxidación de glucosa, debido a una mayor transferencia de electrones entre los óxidos de cobre y el electrodo en un ambiente alcalino.

El mecanismo para la electrooxidación de la glucosa en medio alcalino por el CuO se ilustra en el Esquema 1. En la primera etapa, el CuO se oxida a especies Cu^{III} como CuOOH o [Cu(OH)₄]⁻ y estas son las que oxidan a la glucosa a ácido glucónico

hidrolizado^{3,16}. Las reacciones son las siguientes:



Esquema 1. Mecanismo para la electrooxidación de la glucosa por $\text{CuO}^{3,16}$.

Con el fin de obtener una mejor comprensión del proceso de oxidación, se investigó la respuesta voltamperométrica (VC) en función de la velocidad de barrido en un rango de 10 a 150 mV s^{-1} en presencia de glucosa 2 mM en solución de NaOH 100 mM. En las Figura 36 y 37, se evidencia una respuesta lineal ($R^2 > 0,99$) y un aumento de la corriente anódica (I_p) con respecto a las velocidades de barrido para las películas de FTO/ Cu_2O , FTO/ CuO , NRs-ZnO/ Cu_2O y NRs-ZnO/ CuO , indicando que el proceso está controlado por la difusión¹. De las gráficas también se obtiene que a velocidades más altas, las corrientes capacitivas solapan la señal de oxidación de la glucosa y que a velocidades más bajas la respuesta electroquímica mejora, es decir, la velocidad con la que llegan las especies electroactivas al electrodo es más lenta que la velocidad de transferencia de carga. Por lo tanto, se puede decir que el proceso está controlado por

la difusión o transporte de masa. Además, cada una de las películas tienen un diferente potencial de oxidación de glucosa (E_a) y la película con mayor señal de densidad de corriente es la de NRs-ZnO/CuO. Por esta razón, esta película fue utilizada en las medidas amperométricas para la detección de glucosa.

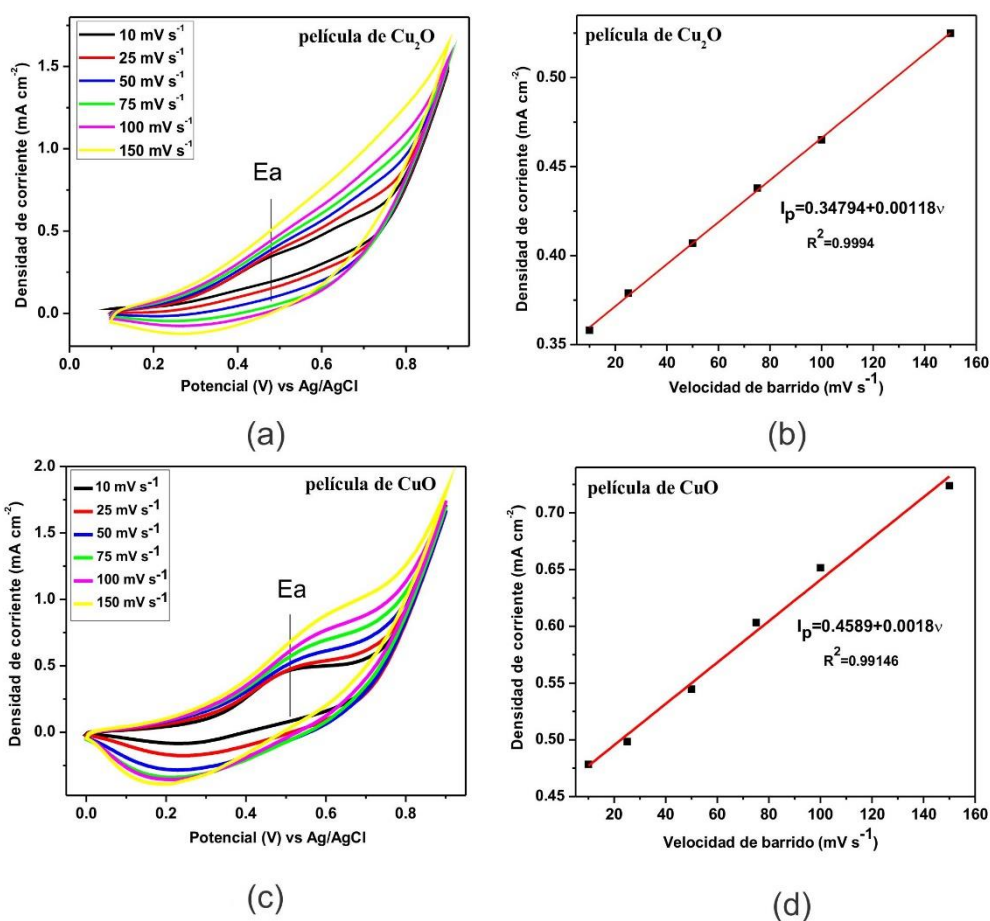


Figura 36. Voltamperogramas cíclicos para las películas (a) FTO/ Cu_2O y (c) FTO/ CuO estudiadas con la presencia de glucosa 2 mM en un medio de NaOH 100 mM, en un rango de 0,1-1,0 V a velocidades de 10, 25, 50, 75, 100 y 150 mV s^{-1} . (b) Dependencia lineal de la densidad de corriente frente a la velocidad de barrido para FTO/ Cu_2O y (d) FTO/ CuO .

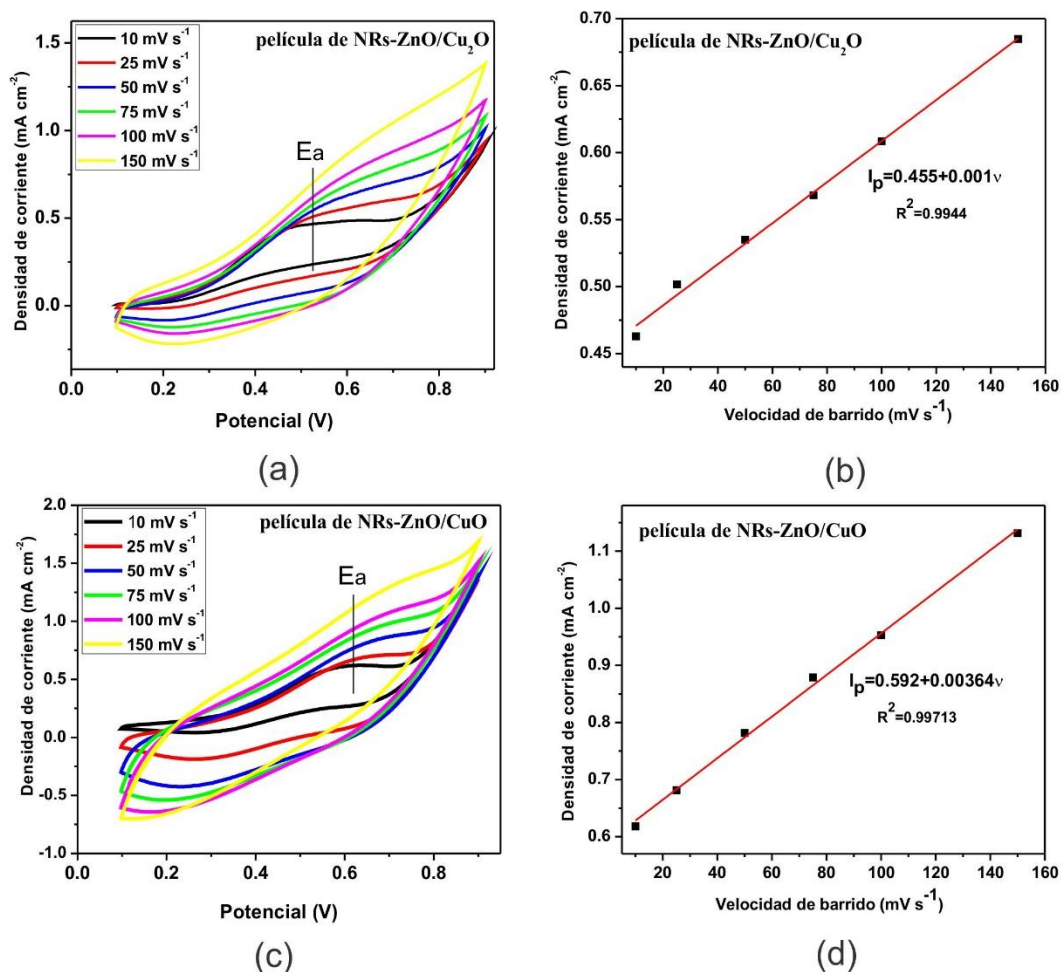


Figura 37. Voltamperogramas cíclicos para las películas (a) NRs-ZnO/Cu₂O y (c) NRs-ZnO/CuO estudiadas con la presencia de glucosa 2 mM en un medio de NaOH 100 mM, en un rango de 0,1-1,0 V a velocidades de 10, 25, 50, 75, 100 y 150 mV s⁻¹. (b) Dependencia lineal de la densidad de corriente frente a la velocidad de barrido para NRs-ZnO/Cu₂O y (d) NRs-ZnO/CuO.

5.2.2 Optimización del electrodo de NRs-ZnO/CuO

5.2.2.1 Variación del potencial

Con el fin de obtener una óptima respuesta amperométrica frente a la glucosa, se estudió el efecto de diferentes potenciales aplicados entre 0,4 V y 0,75 V, frente a adiciones sucesivas de glucosa 2 μM (4 veces) cada 50 s, a una solución de 50 ml de NaOH 100 mM contenida en la celda electroquímica (Figura 38). La gráfica evidencia

que la respuesta del sensor se encuentra influenciada por el potencial aplicado, aumentando la corriente con el aumento del potencial. De esta forma se eligió el potencial a 0,65 V como el potencial óptimo, ya que presenta una menor señal/ruido y una mayor densidad de corriente.

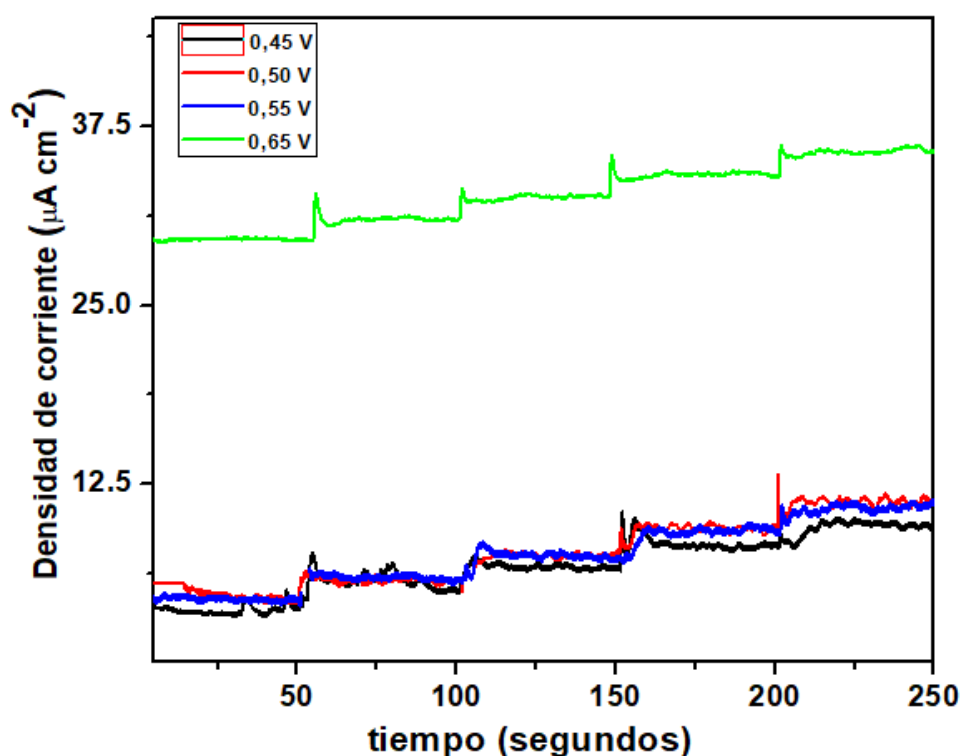


Figura 38. Respuesta amperométrica de la película de NRs-ZnO/CuO en NaOH 100 mM con glucosa 2 μM agregada cada 50 s a diferentes potenciales aplicados.

5.2.2.2 Variación de la concentración de glucosa

La respuesta de la densidad de corriente máxima aumenta con el incremento de glucosa desde 0 ~ 3 mM en un medio de NaOH 100 mM (Figura 39). Esto indica que a medida que aumenta la concentración de glucosa hay una mejor señal y respuesta.

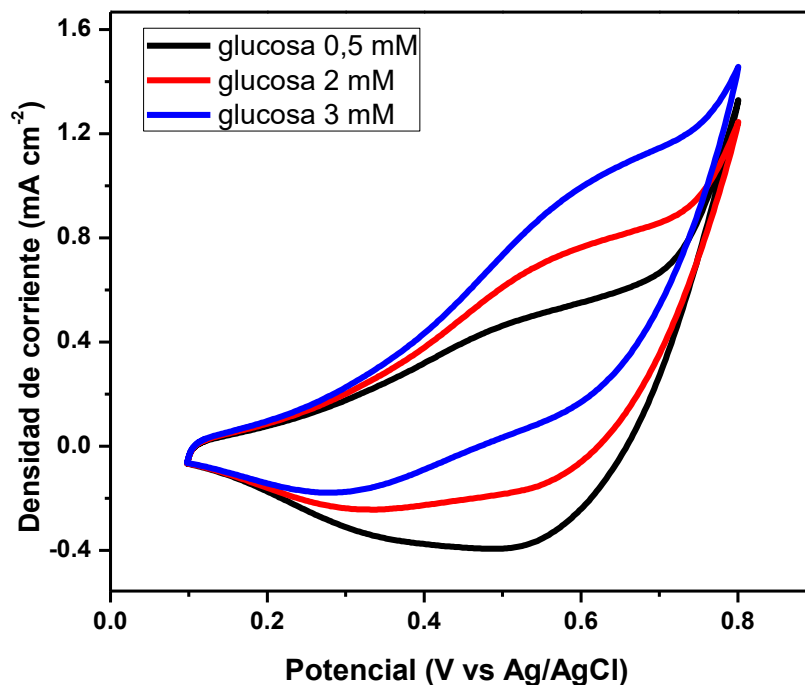


Figura 39. Curvas VC de la película de NRs-ZnO/CuO en NaOH 100 mM con glucosa a diferentes concentraciones y una velocidad de 25 mV s^{-1} .

5.2.2.3 Variación de la concentración de NaOH

De forma similar, usando el electrodo de NRs-ZnO/CuO y aumentando la concentración de NaOH, la respuesta de corriente frente a la electrooxidación de glucosa, aumenta hasta la concentración de 150 mM ocasionada por la mayor presencia de radicales hidroxilo al mismo potencial de trabajo. Luego la señal de corriente disminuye hasta que alcanza los 300 mM y la densidad de corriente no cambia hasta la concentración de 500 mM. (Figura 40). Por tanto, se escogió la concentración de 100 mM de NaOH, como electrolito alcalino, ya tiene una alta señal de corriente y además es una concentración intermedia entre la de 50 y 150 mM que son las que también presentan buena señal.

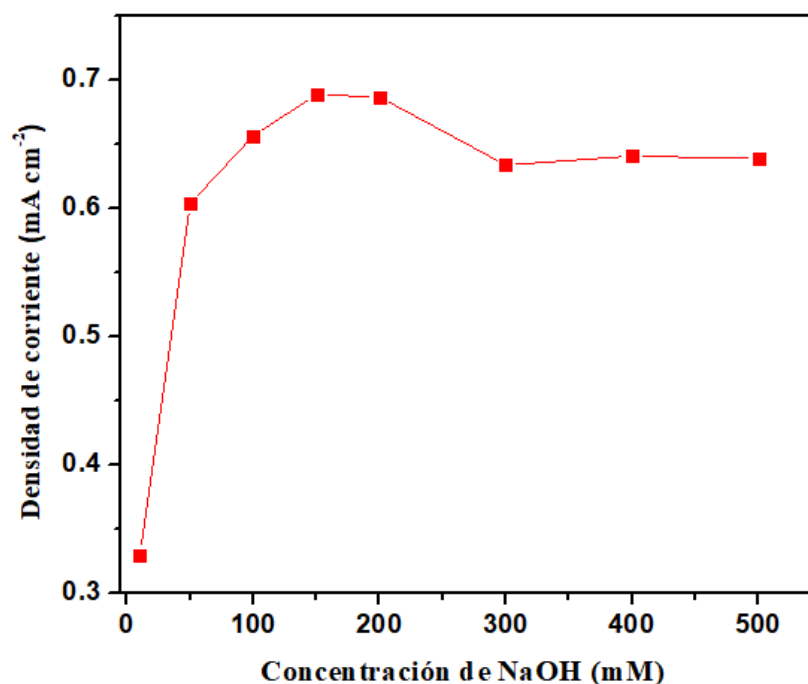


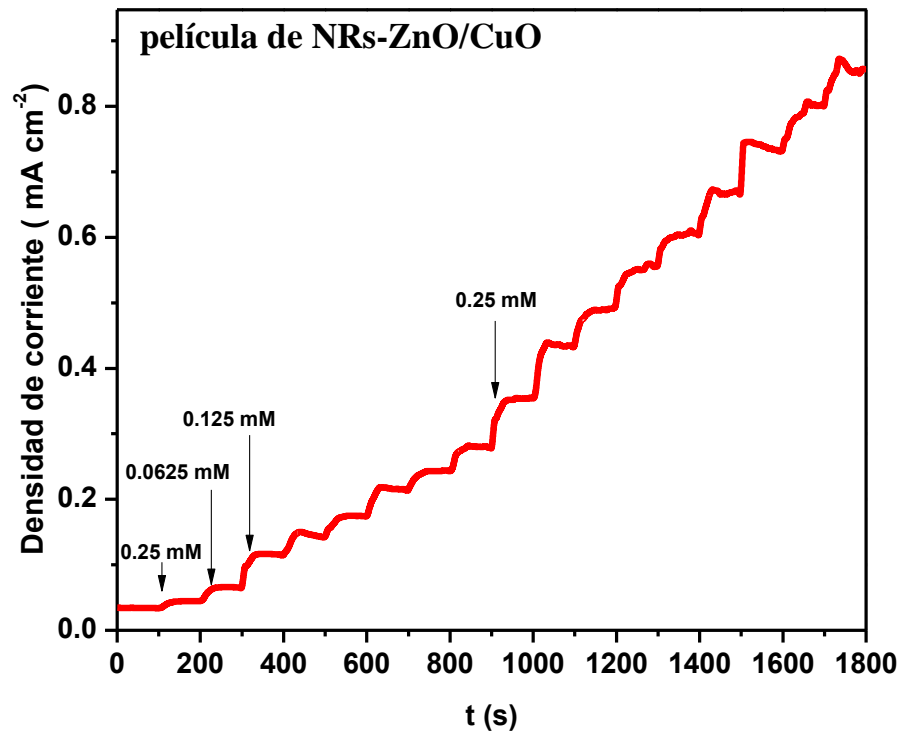
Figura 40. Densidades de corriente de oxidación a diferentes concentraciones de NaOH, a un potencial aplicado de 0,65 V y 25 mV s⁻¹.

5.2.2.4 Detección amperométrica de la glucosa

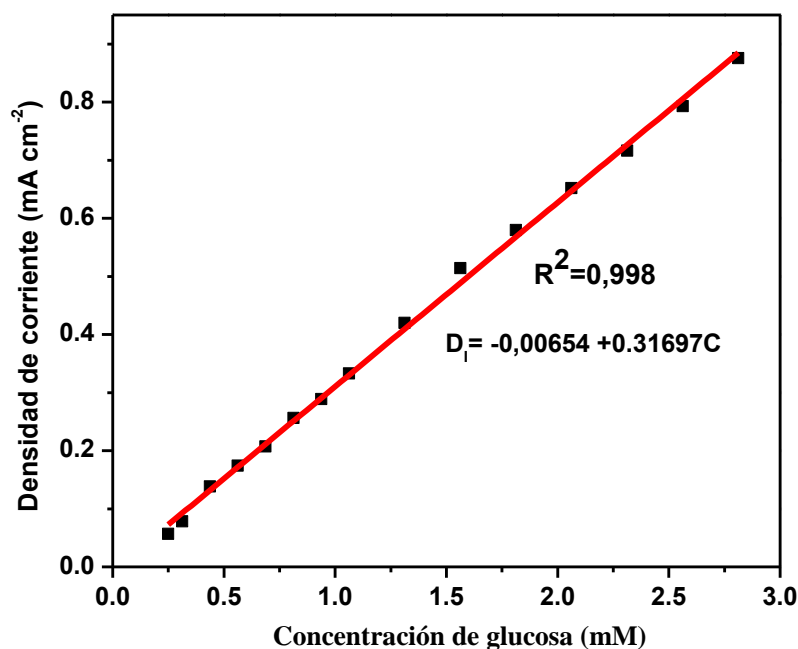
Después de la optimización de las condiciones, se estudió la respuesta amperométrica de la glucosa con el electrodo de NRs-ZnO/CuO a partir de adiciones sucesivas de glucosa en un rango de concentración de 0,25 a 3,3 mM en medio de NaOH 100 mM a un potencial de +0,65 V (Ag/AgCl) (Figura 41). Tras la adición de glucosa, la respuesta de corriente alcanzó un estado estable en un tiempo de aproximadamente 25 s. La curva alcanzó la saturación a una concentración de glucosa de 3 mM, por esto la curva lineal se graficó hasta 2,8 mM.

La corriente de respuesta se incrementó linealmente con el aumento de la concentración de glucosa frente a un amplio rango entre 0,25 a 2,8 mM con una pendiente de 0,31697 mA cm⁻² mM⁻¹, la cual representa la sensibilidad y el coeficiente de correlación resultó de 0,998 como se muestra en la Figura 41b. Se obtuvo un bajo límite de detección (LOD) de 1,8 μM (S / N = 3). El sensor propuesto muestra un

límite de detección y sensibilidad comparables con los sensores de glucosa no enzimáticos informados en estudios anteriores (Tabla 2).



(a)



(b)

Figura 41. Detección no enzimática de glucosa. (a) La respuesta amperométrica del electrodo NRs-ZnO/CuO a +0,65 V (frente a Ag / AgCl) en solución de NaOH 100 mM con diferente concentración de glucosa de 0,25 a 3,3 mM (b) Curva de calibración correspondiente de la respuesta de corriente frente a la concentración de glucosa.

En general, el rendimiento de detección del sensor electroquímico se atribuye a los nanorods de ZnO (NRs-ZnO) soportados en FTO que ofrece una gran área superficial para la modificación con Cu₂O y su posterior oxidación a CuO, resultando una transferencia electrónica rápida durante la oxidación de glucosa.

5.2.2.5 Interferentes y medidas de selectividad

La selectividad es un aspecto muy importante para la detección no enzimática de glucosa ya que especies fácilmente oxidables puede coexistir con la glucosa¹². Para evaluar la selectividad de las películas de NRs-ZnO/CuO se realizaron medidas cronoamperométricas para la glucosa y otros interferentes. Esto debido, a que existen especies que coexisten junto a la glucosa como iones cloruro, ácido ascórbico, ácido

úrico, dopamina y pueden actuar como interferentes. La concentración de glucosa en la sangre humana es de aproximadamente 30 veces más alto que el de los interferentes comunes¹¹.

La Figura 42 ilustra que las adiciones sucesivas de 0,1 mM de iones Mg^{2+} , iones Ca^{2+} , L-cisteína, lactosa, fructosa, maltosa y galactosa evidencian señales de corriente inferiores frente a las señales de las adiciones al inicio y final de 1 mM de glucosa en NaOH 100 mM. Las respuestas de corriente de los interferentes solo variaron entre 1 y 10 % comparando con la glucosa (100 %), lo que indica una buena selectividad frente a la presencia de otros carbohidratos, iones y L-cisteína (Tabla 10).

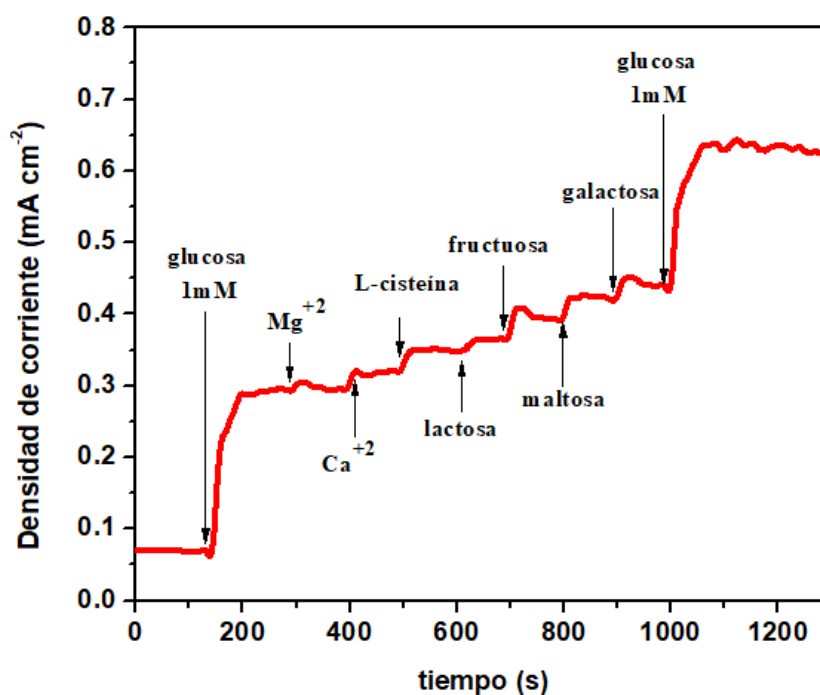


Figura 42. Prueba de interferentes. Respuesta amperométrica del electrodo de NRs-ZnO/CuO con la adición de 1 mM de glucosa y 0,1 mM de cada especie interferente: Mg^{2+} , Ca^{2+} , L-cisteína, lactosa, fructuosa, maltosa y galactosa en solución de NaOH 100 mM a +0,65 V (frente a Ag / AgCl).

Tabla 10. Respuesta amperométrica de los sensores frente a varios interferentes a 0,65 V con 1mM de glucosa en 100 mM de NaOH.

| Interferente | Respuesta de densidad de corriente ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | % Respuesta con respecto a la glucosa* |
|------------------|--|--|
| Mg^{2+} | 3 | 1,3 |
| Ca^{+2} | 21,6 | 9,4 |
| L-cisteína | 24,16 | 10,5 |
| lactosa | 16,82 | 7,3 |
| fructuosa | 23,57 | 10,2 |
| manosa | 23,72 | 10,3 |
| galactosa | 19,9 | 8,6 |

* La respuesta de 1 mM de glucosa fue de $230 \mu\text{A cm}^{-2}$.

La señal de corriente tampoco se altera con otras especies oxidables como el cloruro de sodio, citrato de sodio, bifosfato de sodio (NaH_2PO_4), ácido cítrico y benzoato de sodio a concentraciones de 0,1 mM (Figura 43). Las señales son insignificantes comparadas con la señal de glucosa 1 mM.

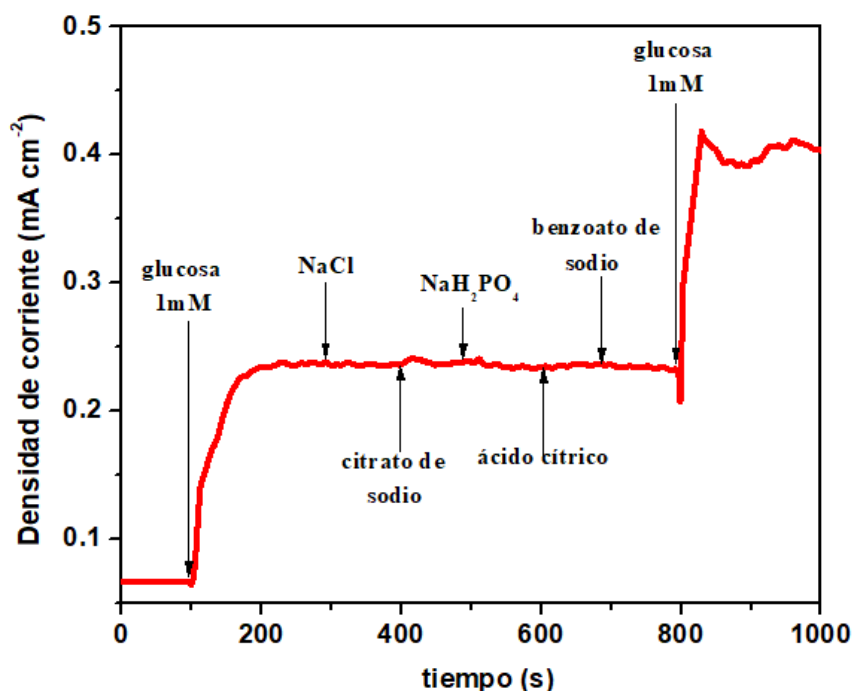


Figura 43. Prueba de interferentes. Respuesta amperométrica del electrodo de NRs-ZnO/CuO con la adición de 1 mM de glucosa y 0,1 mM de cada especie interferente: NaCl, citrato de sodio, NaH_2PO_4 , ácido cítrico y benzoato de sodio en solución de NaOH 100 mM a +0,65 V (frente a Ag /AgCl).

Por lo tanto, el comportamiento del sensor no enzimático propuesto utilizando las películas de NRs-ZnO/CuO a un potencial de 0,65 V (Ag/AgCl), mostró una respuesta selectiva para la detección de glucosa en medio de NaOH 100 mM en presencia de interferentes comunes. Los resultados obtenidos del sensor de glucosa presentado son comparables con los reportados con otros sensores de glucosa no enzimáticos.

5.2.2.6 Reutilización y reproducibilidad

La reutilización y reproducibilidad son también parámetros importantes para medir la eficiencia de los sensores. En este caso, para medir la reutilización se analizaron seis medidas voltamperométricas del mismo electrodo de NRs-ZnO/CuO para detectar 2 mM de glucosa en NaOH 100 mM a una velocidad de 25 mV s⁻¹ (Figura 44). Se obtuvieron similares respuestas de corriente con una desviación estándar relativa (RSD) de 3,21 % y una conservación del 97% de la respuesta original de la densidad de corriente; indicando una excelente reutilización del sensor.

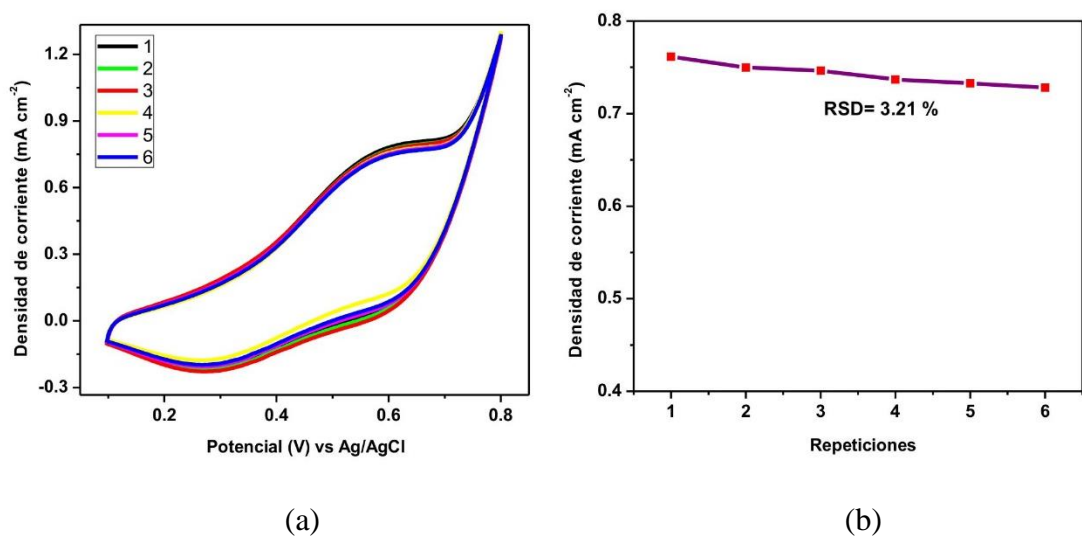


Figura 44. Estudio de reutilización (a y b). VC para seis medidas diferentes del mismo electrodo con glucosa 2 mM en NaOH 100 mM, a una velocidad de barrido de 25 mV s⁻¹.

También se analizaron cinco electrodos diferentes con las mismas condiciones anteriores y se obtuvo un RSD de 3,07 % (Figura 45). Esto confirma que el electrodo exhibe excelente reproducibilidad.

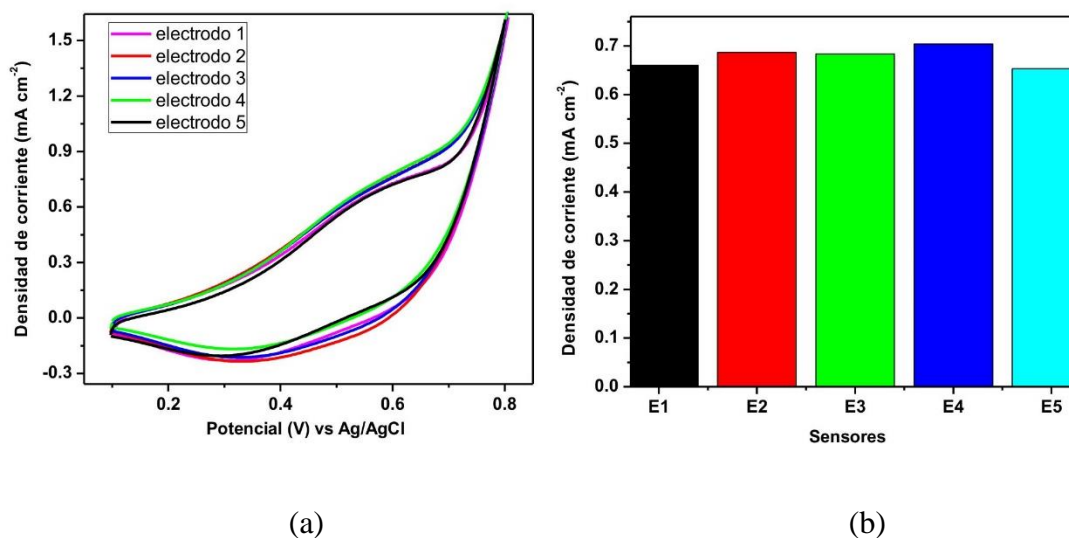


Figura 45. Estudio de reproducibilidad (a y b). VC para cinco electrodos diferentes en con glucosa 2 mM NaOH 100 mM, a una velocidad de barrido de 25 mV s⁻¹.

CONCLUSIONES

Los NRs-ZnO sintetizados por baño químico a partir de semillas de ZnO electrodepositadas sobre vidrio conductor FTO, ofrecen una buena transferencia iónica, mejor difusión debido a su área superficial grande. Adicionalmente al ser recubiertas con estructuras cúbicas de Cu₂O (NRs-ZnO/Cu₂O) sintetizadas por electrodeposición y su posterior crecimiento por baño químico, incrementó la detección de la glucosa en medio alcalino.

Por otra parte, al oxidar las películas de NRs-ZnO/Cu₂O a través de un tratamiento térmico a 450 °C, se obtuvieron estructuras de CuO sobre los NRs-ZnO, resultando una óptima detección de glucosa, presumiblemente a un incremento de la superficie, la cual proporciona más sitios electroactivos y mejora el transporte de iones desde el electrolito a la superficie del electrodo. Además, las películas de NRs-ZnO/CuO evidenciaron mayor densidad de corriente en la detección de glucosa 2 mM en medio de NaOH 100 mM, frente a las películas de NRs-ZnO/Cu₂O, Cu₂O y CuO. Así mismo, la detección de glucosa es propia de la presencia de los óxidos de cobre dado sus propiedades catalíticas, ya que con los NRs-ZnO no se evidencia señal de corriente y oxidación de la glucosa.

Por tanto, estos materiales híbridos ofrecen un área superficial grande, debido a la presencia de NRs-ZnO, que sumado a la modificación con CuO mejora la actividad electroquímica para la detección electroquímica de glucosa.

El sensor basado en las películas de NRs-ZnO/CuO evidenció una buena sensibilidad

(0,31697 mA cm⁻² mM⁻¹) con un rango lineal entre 0,25 mM y 2,8 mM, un límite de detección de 1,0 μM, buena selectividad y reproducibilidad. Por tanto es un potencial material en la aplicación de sensores no enzimática de glucosa en sangre.

TRABAJOS A FUTURO

- Caracterizar superficialmente las películas por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
- Realizar las medidas de detección de glucosa en muestras reales en sangre o saliva.
- Realizar pruebas de estabilidad de las películas de NRs-ZnO/CuO.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zhong, Y., Shi, T., Liu, Z., Cheng, S., Huang, Y., Tao, X., Liao, G. & Tang, Z. Ultrasensitive non-enzymatic glucose sensors based on different copper oxide nanostructures by in-situ growth. *Sensors Actuators, B Chem.* **236**, 326–333 (2016).
2. Muralikrishna, S., Sureshkumar, K., Yan, Z., Fernandez, C. & Ramakrishnappa, T. Non-enzymatic amperometric determination of glucose by CuO nanobelt graphene composite modified glassy carbon electrode. *J. Braz. Chem. Soc.* **26**, 1632–1641 (2015).
3. Ahmad, R., Tripathy, N., Ahn, M. S., Bhat, K. S., Mahmoudi, T., Wang, Y., Yoo, J. Y., Kwon, D. W., Yang, H. Y. & Hahn, Y. B. Highly Efficient Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on CuO Modified Vertically-Grown ZnO Nanorods on Electrode. *Sci. Rep.* **7**, (2017).
4. Clark, L. C. & Lyons, C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **102**, 29–45 (1962).
5. Cao, F. & Gong, J. Nonenzymatic glucose sensor based on CuO microfibers composed of CuO nanoparticles. *Anal. Chim. Acta* **723**, 39–44 (2012).
6. Ahmad, R., Vaseem, M., Tripathy, N. & Hahn, Y. B. Wide linear-range detecting nonenzymatic glucose biosensor based on CuO nanoparticles inkjet-printed on electrodes. *Anal. Chem.* **85**, 10448–10454 (2013).
7. Hoa, L. T., Chung, J. S. & Hur, S. H. A highly sensitive enzyme-free glucose sensor based on Co₃O₄ nanoflowers and 3D graphene oxide hydrogel fabricated via hydrothermal synthesis. *Sensors Actuators B Chem.* **223**, 76–82 (2016).
8. Prasad, R. & Bhat, B. R. Multi-wall carbon nanotube–NiO nanoparticle composite as enzyme-free electrochemical glucose sensor. *Sensors Actuators B Chem.* **220**, 81–90 (2015).
9. Cao, X. & Wang, N. A novel non-enzymatic glucose sensor modified with Fe₂O₃ nanowire arrays. *Analyst* **136**, 4241 (2011).
10. Chen, J., Zhang, W. De & Ye, J. S. Nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on MnO₂/MWNTs nanocomposite. *Electrochem. commun.* **10**, 1268–1271 (2008).
11. Ibupoto, Z., Khun, K., Beni, V., Liu, X. & Willander, M. Synthesis of Novel CuO Nanosheets and Their Non-Enzymatic Glucose Sensing Applications. *Sensors* **13**, 7926–7938 (2013).
12. Zhang, Y., Liu, Y., Su, L., Zhang, Z., Huo, D., Hou, C. & Lei, Y. CuO nanowires based sensitive and selective non-enzymatic glucose detection. *Sensors Actuators, B Chem.* **191**, 86–93 (2014).
13. Sun, S., Zhang, X., Sun, Y., Yang, S., Song, X. & Yang, Z. Hierarchical CuO nanoflowers: Water-required synthesis and their application in a nonenzymatic glucose biosensor. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10904–10913 (2013).
14. Dhara, K., Stanley, J., Ramachandran, T., Nair, B. G. & Satheesh, S. B. Pt-CuO nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the fabrication of highly sensitive non-enzymatic disposable glucose sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **195**, 197–205 (2014).

15. Luo, L., Zhu, L. & Wang, Z. Nonenzymatic amperometric determination of glucose by CuO nanocubes-graphene nanocomposite modified electrode. *Bioelectrochemistry* **88**, 156–163 (2012).
16. Ye, D., Liang, G., Li, H., Luo, J., Zhang, S., Chen, H. & Kong, J. A novel nonenzymatic sensor based on CuO nanoneedle/graphene/carbon nanofiber modified electrode for probing glucose in saliva. *Talanta* **116**, 223–230 (2013).
17. Quoc Dung, N., Patil, D., Jung, H. & Kim, D. A high-performance nonenzymatic glucose sensor made of CuO-SWCNT nanocomposites. *Biosens. Bioelectron.* **42**, 280–286 (2013).
18. Zhang, J., Ma, J., Zhang, S., Wang, W. & Chen, Z. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles decorated carbon spheres. *Sensors Actuators, B Chem.* **211**, 385–391 (2015).
19. Qian, Y., Ye, F., Xu, J. & Le, Z. G. Synthesis of cuprous oxide (Cu₂O) nanoparticles/graphene composite with an excellent electrocatalytic activity towards glucose. *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 10063–10073 (2012).
20. Xu, W., Dai, S., Wang, X., He, X., Wang, M., Xi, Y. & Hu, C. Nanorod-aggregated flower-like CuO grown on a carbon fiber fabric for a super high sensitive non-enzymatic glucose sensor. *J. Mater. Chem. B* **3**, 5777–5785 (2015).
21. Liu, G., Zheng, B., Jiang, Y., Cai, Y., Du, J., Yuan, H. & Xiao, D. Improvement of sensitive CuO NFs-ITO nonenzymatic glucose sensor based on in situ electrospun fiber. *Talanta* **101**, 24–31 (2012).
22. Zhang, J., Xiao, X., He, Q. & Huang, L. A nonenzymatic glucose sensor based on a copper nanoparticle – zinc oxide nanorod array. 37–41 (2014). doi:10.1080/00032719.2013.865198
23. Wang, H.-C. & Lee, A.-R. Recent developments in blood glucose sensors. *J. Food Drug Anal.* **23**, 191–200 (2015).
24. LaRepública. Portada Sociedad: Cerca de millón y medio de peruanos padecen de diabetes y sólo el 50% de ellos lo sabe. (2017). at <<https://larepublica.pe/sociedad/1143515-cerca-de-millon-y-medio-de-peruanos-padecen-de-diabetes-y-solo-el-50-de-ellos-lo-sabe>>
25. Instituto Nacional de Estadística e Informática. Encuesta Demográfica y de Salud Familiar (ENDES) 2016. 1–539 (2016). at <https://www.inei.gov.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones_digitales/Est/Lib1433/index.html>
26. Perú21. Portada Actualidad: La diabetes está aumentando en la población de entre 30 y 50 años. (2014). at <<https://peru21.pe/lima/diabetes-aumentando-poblacion-30-50-anos-194716>>
27. Sanofi. Nota de prensa: Casi tres millones de peruanos tienen hiperglicemia (glucosa elevada en sangre). (2014). at <<http://www.sanofi.com.pe/l/pe/sp/layout.jsp?scat=F8B152C6-A42B-4677-ADD8-B953D81159C2>>
28. International Diabetes Federation. *IDF Diabetes Atlas 8th edition*. (2017). at <<https://www.idf.org/aboutdiabetes/what-is-diabetes/facts-figures.html>>
29. Mapfre. Portada Salud: Diabetes, una enfermedad en aumento. (2018). at <<https://www.mapfre.com.pe/viviendo-en-confianza/salud/diabetes-una-enfermedad-en-aumento/>>

30. Wang, J., Sun, X., Cai, X., Lei, Y., Song, L. & Xie, S. Nonenzymatic glucose sensor using freestanding single-wall carbon nanotube films. *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, J58–J60 (2007).
31. Yu, P. & Carmona, M. *Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties*. (2010).
32. Cornelissen, R. H. A. Preparation and characterization of p-n homojunction Cu₂O nanowire solar cells. (2012).
33. Rashad, M., Rüsing, M., Berth, G., Lischka, K. & Pawlis, A. CuO and Co₃O₄ Nanoparticles : Synthesis , Characterizations , and Raman Spectroscopy. **2013**, (2013).
34. Baruah, S. & Dutta, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, (2009).
35. Lee, S., Liang, C.-W. & Martin, L. W. Synthesis, control, and characterization of surface properties of Cu₂O nanostructures. *ACS Nano* **5**, 3736–43 (2011).
36. Oba, F., Ernst, F., Yu, Y., Liu, R., Kothari, H. M. & Switzer, J. A. Epitaxial growth of cuprous oxide electrodeposited onto semiconductor and metal substrates. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 253–270 (2005).
37. de Jongh, P. E., Vanmaekelbergh, D. & Kelly, J. J. Cu₂O: Electrodeposition and Characterization. *Chem. Mater.* **11**, 3512–3517 (1999).
38. Cornelissen, R. H. A. Preparation and characterization of p-n homojunction Cu₂O nanowire solar cells. (2012). at <<http://purl.utwente.nl/essays/63302>>
39. Moreno, J. L. V., Padama, A. A. B. & Kasai, H. A density functional theory-based study on the dissociation of NO on a CuO(110) surface. *CrystEngComm* **16**, 2260 (2014).
40. Senthil Kumar, P., Selvakumar, M., Ganesh Babu, S., Induja, S. & Karuthapandian, S. CuO/ZnO nanorods: An affordable efficient p-n heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants. *J. Alloys Compd.* **701**, 562–573 (2017).
41. Pasa, A. A. & Munford, M. L. Electrodeposition. *Encycl. Chem. Process.* 1–3259 (2006).
42. Kit-Anan, W., Olarnwanich, A., Sriprachuabwong, C., Karuwan, C., Tuantranont, A., Wisitsoraat, A., Srituravanich, W. & Pimpin, A. Disposable paper-based electrochemical sensor utilizing inkjet-printed Polyaniline modified screen-printed carbon electrode for Ascorbic acid detection. *J. Electroanal. Chem.* **685**, 72–78 (2012).
43. Pauporté, T. & Lincot, D. Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: Results on zinc oxide. *Electrochim. Acta* **45**, 3345–3353 (2000).
44. Georgieva, V. & Ristov, M. Electrodeposited cuprous oxide on indium tin oxide for solar applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **73**, 67–73 (2002).
45. Norkus, E., Vaškėlis, A., Jačiauskienė, J., Vaičiuniene, J., Gaidamauskas, E. & Macalady, D. L. Environmentally friendly natural polyhydroxylic compounds in electroless copper plating baths: Application of xylitol, D-mannitol and D-sorbitol as copper(II) ligands. *J. Appl. Electrochem.* **35**, 41–47 (2005).
46. Wei, S., Chen, Y., Ma, Y. & Shao, Z. Fabrication of CuO/ZnO composite films with cathodic co-electrodeposition and their photocatalytic performance. *J. Mol. Catal. A Chem.* **331**, 112–116 (2010).

47. Wijesundera, R. P., Hidaka, M., Koga, K., Sakai, M. & Siripala, W. Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and Cu thin films. *Thin Solid Films* (2006). doi:10.1016/j.tsf.2005.11.023
48. Muhibbullah, M. & Ichimura, M. Fabrication of photoconductive copper oxide thin films by the chemical bath deposition technique. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, (2010).
49. Wang, J. *Analytical Electrochemistry, Third Edition. Anal. Electrochem. Third Ed.* (2006). doi:10.1002/0471790303
50. Pingarrón, J. & Sánchez Batanero, P. *Química electroanalítica : fundamentos y aplicaciones.* (2018).
51. Song, C., Pehrsson, P. E. & Zhao, W. Optical enzymatic detection of glucose based on hydrogen peroxide-sensitive HiPco carbon nanotubes. *J. Mater. Res.* **21**, 2817–2823 (2006).
52. Barone, P. W., Parker, R. S. & Strano, M. S. In vivo fluorescence detection of glucose using a single-walled carbon nanotube optical sensor: design, fluorophore properties, advantages, and disadvantages. *Anal Chem* **77**, 7556–7562 (2005).
53. Shen, X. W., Huang, C. Z. & Li, Y. F. Localized surface plasmon resonance sensing detection of glucose in the serum samples of diabetes sufferers based on the redox reaction of chlorauric acid. *Talanta* **72**, 1432–1437 (2007).
54. Cheng, Z., Wang, E. & Yang, X. Capacitive detection of glucose using molecularly imprinted polymers. *Biosens. Bioelectron.* **16**, 179–185 (2001).
55. Wang, J. in *Electrochem. Sensors, Biosens. their Biomed. Appl.* 57–69 (2008). doi:10.1016/B978-012373738-0.50005-2
56. Bean, L. S., Heng, L. Y., Yamin, B. M. & Ahmad, M. Photocurable ferrocene-containing poly(2-hydroxyl ethyl methacrylate) films for mediated amperometric glucose biosensor. in *Thin Solid Films* **477**, 104–110 (2005).
57. Park, S., Boo, H. & Chung, T. D. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. *Anal. Chim. Acta* **556**, 46–57 (2006).
58. Lakehal, S., Achour, S., Ferrari, C., Buffani, E., Rossi, F. & Fabri, F. Photoelectrochemical properties of ZnO nanorods decorated with Cu and Cu₂O nanoparticles. *Superlattices Microstruct.* **72**, 253–261 (2014).
59. Chen, J. T., Wang, J., Zhuo, R. F., Yan, D., Feng, J. J., Zhang, F. & Yan, P. X. The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 3959–3964 (2009).
60. Matsumura, H., Fujii, A. & Kitatani, T. Properties of high-mobility Cu₂O films prepared by thermal oxidation of Cu at low temperatures. *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **35**, 5631–5636 (1996).
61. Kosugi, T. & Kaneko, S. Novel spray-pyrolysis deposition of cuprous oxide thin films. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 3117–3124 (1998).
62. Fujiwara, T., Nakaue, T. & Yoshimura, M. Direct fabrication and patterning of Cu₂O film by local electrodeposition method. in *Solid State Ionics* **175**, 541–544 (2004).
63. Li, J., Li, H., Xue, Y., Fang, H. & Wang, W. Facile electrodeposition of environment-friendly Cu₂O/ZnO heterojunction for robust photoelectrochemical biosensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **191**, 619–624

- (2014).
64. Hong, W., Meng, M., Liu, Q., Gao, D., Kang, C., Huang, S., Zhou, Z. & Chen, C. Antibacterial and photocatalytic properties of Cu₂O/ZnO composite film synthesized by electrodeposition. *Res. Chem. Intermed.* **43**, 2517–2528 (2017).
 65. Zhuang, Z., Su, X., Yuan, H., Sun, Q., Xiao, D. & Choi, M. M. F. An improved sensitivity non-enzymatic glucose sensor based on a CuO nanowire modified Cu electrode. *Analyst* **133**, 126–132 (2008).
 66. Qiao, N. & Zheng, J. Nonenzymatic glucose sensor based on glassy carbon electrode modified with a nanocomposite composed of nickel hydroxide and graphene. *Microchim. Acta* **177**, 103–109 (2012).
 67. Kwon, S. Y., Kwon, H. D. & Choi, S. H. Fabrication of nonenzymatic glucose sensors based on multiwalled carbon nanotubes with bimetallic Pt-M (M = Ru and Sn) catalysts by radiolytic deposition. *J. Sensors* **2012**, (2012).
 68. Zhang, Y., Su, L., Manuzzi, D., de los Monteros, H. V. E., Jia, W., Huo, D., Hou, C. & Lei, Y. Ultrasensitive and selective non-enzymatic glucose detection using copper nanowires. *Biosens. Bioelectron.* **31**, 426–432 (2012).
 69. Priya, S. & Berchmans, S. CuO Microspheres Modified Glassy Carbon Electrodes as Sensor Materials and Fuel Cell Catalysts. *J. Electrochem. Soc.* **159**, F73 (2012).
 70. Li, X., Yao, J., Liu, F., He, H., Zhou, M., Mao, N., Xiao, P. & Zhang, Y. Nickel/Copper nanoparticles modified TiO₂ nanotubes for non-enzymatic glucose biosensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **181**, 501–508 (2013).
 71. Guo, C., Zhang, X., Huo, H., Xu, C. & Han, X. Co₃O₄ microspheres with free-standing nanofibers for high performance non-enzymatic glucose sensor. *Analyst* **138**, 6727–6731 (2013).
 72. 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 Actuators, B Chem.* **195**, 431–438 (2014).
 73. Zhou, C., Xu, L., Song, J., Xing, R., Xu, S., Liu, D. & Song, H. Ultrasensitive non-enzymatic glucose sensor based on three-dimensional network of ZnO-CuO hierarchical nanocomposites by electrospinning. *Sci. Rep.* **4**, (2014).
 74. Masoomi-Godarzi, S., Khodadadi, a. a., Vesali-Naseh, M. & Mortazavi, Y. Highly Stable and Selective Non-Enzymatic Glucose Biosensor Using Carbon Nanotubes Decorated by Fe₃O₄ Nanoparticles. *J. Electrochem. Soc.* **161**, B19–B25 (2014).
 75. Bao, J., Hou, C., Zhang, Y., Li, Q., Huo, D., Yang, M. & Luo, X. A Non-Enzymatic Glucose Sensor based on Copper Oxide Nanowires-Single Wall Carbon Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.* **162**, 47–51 (2015).
 76. Li, Z., Chen, Y., Xin, Y. & Zhang, Z. Sensitive electrochemical nonenzymatic glucose sensing based on anodized CuO nanowires on three-dimensional porous copper foam. *Sci. Rep.* **5**, (2015).
 77. Li, C., Yamahara, H., Lee, Y., Tabata, H. & Delaunay, J. J. CuO nanowire/microflower/nanowire modified Cu electrode with enhanced electrochemical performance for non-enzymatic glucose sensing. *Nanotechnology* **26**, (2015).
 78. Yazid, S. N. A. M., Isa, I. M. & Hashim, N. Novel alkaline-reduced cuprous

- oxide/graphene nanocomposites for non-enzymatic amperometric glucose sensor application. *Mater. Sci. Eng. C* **68**, 465–473 (2016).
79. Lu, W., Sun, Y., Dai, H., Ni, P., Jiang, S., Wang, Y., Li, Z. & Li, Z. CuO nanothorn arrays on three-dimensional copper foam as an ultra-highly sensitive and efficient nonenzymatic glucose sensor. *RSC Adv.* **6**, 16474–16480 (2016).
 80. Ju, L., Wu, G., Lu, B., Li, X., Wu, H. & Liu, A. Non-enzymatic Amperometric Glucose Sensor Based on Copper Nanowires Decorated Reduced Graphene Oxide. *Electroanalysis* **28**, 2543–2551 (2016).
 81. Gong, Q., Sun, L. P., Wu, Z., Huo, L. H. & Zhao, H. Enhanced non-enzymatic glucose sensing of Cu–BTC-derived porous copper@carbon agglomerate. *J. Mater. Sci.* **53**, 7305–7315 (2018).
 82. Berruet, M. & Vázquez, M. Electrodeposition of single and duplex layers of ZnO with different morphologies and electrical properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **13**, 239–244 (2010).
 83. Aranda, A. Síntesis de películas de nanorods de óxido de zinc sobre nanopartículas de plata-método electroquímico. (2016). at <http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/5318/1/aranda_aa.pdf>
 84. Rodríguez, J., Paraguay-Delgado, F., López, A., Alarcón, J. & Estrada, W. Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water. *Thin Solid Films* **519**, 729–735 (2010).
 85. Chen, Z., Tang, Y., Zhang, L. & Luo, L. Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* (2006). doi:10.1016/j.electacta.2006.03.026
 86. Marotti, R. E., Guerra, D. N., Bello, C., Machado, G. & Dalchiele, E. A. Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential. in *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2004). doi:10.1016/j.solmat.2004.01.008
 87. Sharma, S. K., Rammohan, A. & Sharma, A. Templated one step electrodeposition of high aspect ratio n-type ZnO nanowire arrays. *J. Colloid Interface Sci.* (2010). doi:10.1016/j.jcis.2009.12.026
 88. Dai, S., Li, Y., Du, Z. & Carter, K. R. Electrochemical Deposition of ZnO Hierarchical Nanostructures from Hydrogel Coated Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* (2013). doi:10.1149/2.064304jes
 89. Khelladi, M. R., Mentar, L., Boubatra, M. & Azizi, A. Study of nucleation and growth process of electrochemically synthesized ZnO nanostructures. *Mater. Lett.* **67**, 331–333 (2012).
 90. Gayen, R. N., Bhar, R. & Pal, A. K. Synthesis and characterization of vertically aligned ZnO nanorods with controlled aspect ratio. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **48**, 385–393 (2010).
 91. Sundara Venkatesh, P., Ramakrishnan, V. & Jeganathan, K. Raman silent modes in vertically aligned undoped ZnO nanorods. *Phys. B Condens. Matter* **481**, 204–208 (2016).
 92. Zhang, R., Yin, P. G., Wang, N. & Guo, L. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. *Solid State Sci.* **11**, 865–869 (2009).
 93. Mohanta, S. K., Kim, D. C., Cho, H. K., Chua, S. J. & Tripathy, S. Structural and optical properties of ZnO nanorods grown by metal organic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth* **310**, 3208–3213 (2008).

94. Cuscó, R., Alarcón-Lladó, E., Ibáñez, J., Artús, L., Jiménez, J., Wang, B. & Callahan, M. J. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **75**, 165202 (2007).
95. Calleja, J. M. & Cardona, M. Resonant Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **16**, 3753–3761 (1977).
96. Jagminas, A., Kuzmarskyte, J. & Niaura, G. Electrochemical formation and characterization of copper oxygenous compounds in alumina template from ethanolamine solutions. *Appl. Surf. Sci.* **201**, 129–137 (2002).
97. Yang, H., Ouyang, J., Tang, A., Xiao, Y., Li, X., Dong, X. & Yu, Y. Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* **41**, 1310–1318 (2006).
98. Papadimitropoulos, G., Vourdas, N., Vamvakas, V. E. & Davazoglou, D. Deposition and characterization of copper oxide thin films. *J. Phys. Conf. Ser.* **10**, 182–185 (2005).
99. Wang, G., Sun, H., Ding, L., Zhou, G. & Wang, Z.-S. Growth of Cu particles on a Cu₂O truncated octahedron: tuning of the Cu content for efficient glucose sensing. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 24361–24369 (2015).
100. Shoeib, M. A., Abdelsalam, O. E., Khafagi, M. G. & Hammam, R. E. Synthesis of Cu₂O nanocrystallites and their adsorption and photocatalysis behavior. *Adv. Powder Technol.* **23**, 298–304 (2012).
101. Huang, F., Zhong, Y., Chen, J., Li, S., Li, Y., Wang, F. & Feng, S. Nonenzymatic glucose sensor based on three different CuO nanomaterials. *Anal. Methods* **5**, 3050–3055 (2013).
102. Klung, H. P.; Alexander, L. E. X-ray diffraction procedures. *Wiley, New York, EUA* 491 (1962). doi:10.1002/aic.690020128
103. Singhal, A., Pai, M. R., Rao, R., Pillai, K. T., Lieberwirth, I. & Tyagi, A. K. Copper(I) oxide nanocrystals - One step synthesis, characterization, formation mechanism, and photocatalytic properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2640–2651 (2013). doi:10.1002/ejic.201201382
104. Xu, J. F., Ji, W., Shen, Z. X., Li, W. S., Tang, S. H., Ye, X. R., Jia, D. Z. & Xin, X. Q. Raman spectra of CuO nanocrystals. *J. Raman Spectrosc.* **30**, 413–415 (1999).
105. Cadiz, U. de. Apuntes de electroquímica. 1–5 at <[https://ocw.uca.es/pluginfile.php/2202/mod_resource/content/1/Leccion_15 Principios de Voltametri.pdf](https://ocw.uca.es/pluginfile.php/2202/mod_resource/content/1/Leccion_15_Principios_de_Voltametri.pdf)>
106. Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Methods* **8**, (2004).
107. Skoog, D., Holler, F. & Nieman, T. *Principios de analisis instrumental. MG Hill* (2008). doi:10.3989/scimar.2006.70s3269
108. Stanjek, H. & Häusler, W. Basics of X-ray diffraction. *Hyperfine Interact.* **154**, 107–119 (2004).
109. Zhou, W. & Wang, Z. L. *Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications.* (2007). doi:10.1007/978-0-387-39620-0
110. Friel, J. J. *X-ray and image analysis in electron microscopy.* (Princeton Gamma Tech, 2003). at <https://cmrf.research.uiowa.edu/sites/cmrf.research.uiowa.edu/files/X-ray_Book.pdf>

Técnicas de caracterización

Voltamperometría cíclica (VC)

La voltamperometría es una técnica que brinda información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas. La VC proporciona información sobre la termodinámica de los procesos redox y la cinética de las reacciones de transferencia electrónica y sobre las reacciones químicas acoplados o los procesos de adsorción. Esta técnica ofrece una rápida localización del potencial redox de las especies electroactivas⁴⁹.

La VC consiste en realizar un barrido lineal del potencial de un electrodo de trabajo usando una forma de onda de potencial triangular (Figura 46a). Durante el barrido de potencial, las medidas de corriente resultan del potencial aplicado. La gráfica resultante de corriente frente al potencial se llama voltamperograma cíclico (Figura 46b).

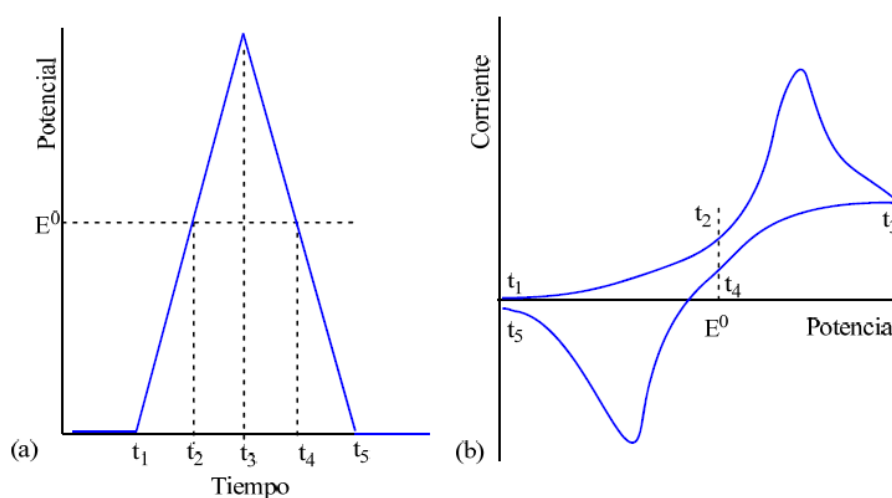


Figura 46. (a) Cambio del potencial en función del tiempo. (b) Curva corriente/ potencial resultante en un experimento de voltamperometría cíclica¹⁰⁵.

La Figura 46b ilustra la respuesta esperada de una par redox reversible durante un

único ciclo. La forma reducida está presente inicialmente y a medida que el potencial aplicado se aproxima al potencial redox característico E° , aumenta la corriente anódica hasta que se alcanza un pico⁴⁹. Después de atravesar la región de potencial en la que tiene lugar el proceso de oxidación (al menos 90/n mV más allá del pico), la dirección del barrido potencial se invierte. Durante el barrido inverso, las moléculas oxidadas generadas en el semiciclo hacia adelante, y acumuladas cerca de la superficie son nuevamente reducidas, dando como resultado un pico catódico⁴⁹.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. El espectro infrarrojo se obtiene al pasar radiación infrarroja a través de una muestra y determinar qué fracción de la radiación incidente se absorbe en una energía particular. La energía en la cual aparece una banda en el espectro de absorción, corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de la molécula¹⁰⁶.

Las vibraciones pueden implicar un cambio en la longitud de la unión (estiramiento) o ángulo de unión (flexión) (Figura 47).

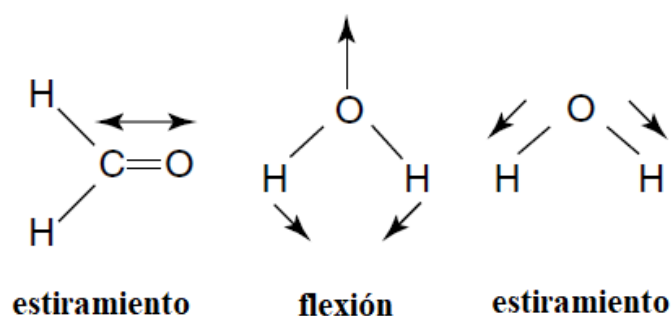


Figura 47. Vibraciones de estiramiento y flexión¹⁰⁶.

Las vibraciones de flexión que contribuyen a los espectros infrarrojos se resumen en la Figura 48.

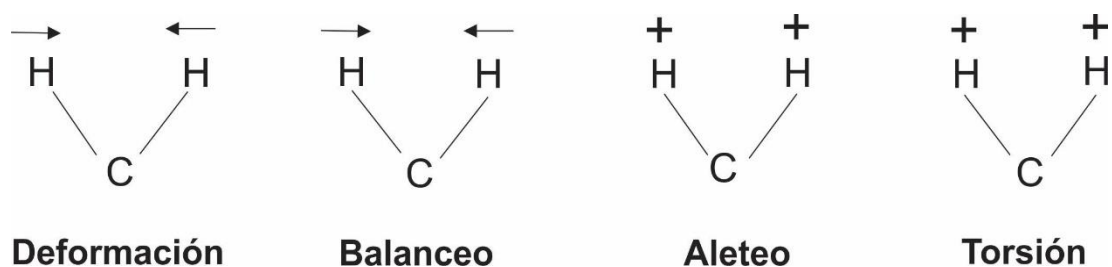


Figura 48. Diferentes tipos de vibraciones de flexión¹⁰⁶.

La sección de mayor utilidad de la región IR es la que se extiende entre 4000 y 400 cm^{-1} denominada región infrarroja media¹⁰⁷.

Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, con ayuda del espectrómetro¹⁰⁷.

El origen del espectro Raman, se explica a partir de la radiación incidente sobre la muestra, la cual causa excitación, hasta un nivel virtual j y una reemisión posterior de un fotón de baja (difusión Stokes) o alta energía (difusión anti-Stokes) (Figura 49a)¹⁰⁷.

La radiación difundida de la misma frecuencia que la fuente se conoce como difusión de Rayleigh. El espectro Raman simplificado se ilustra en la Figura 49b.

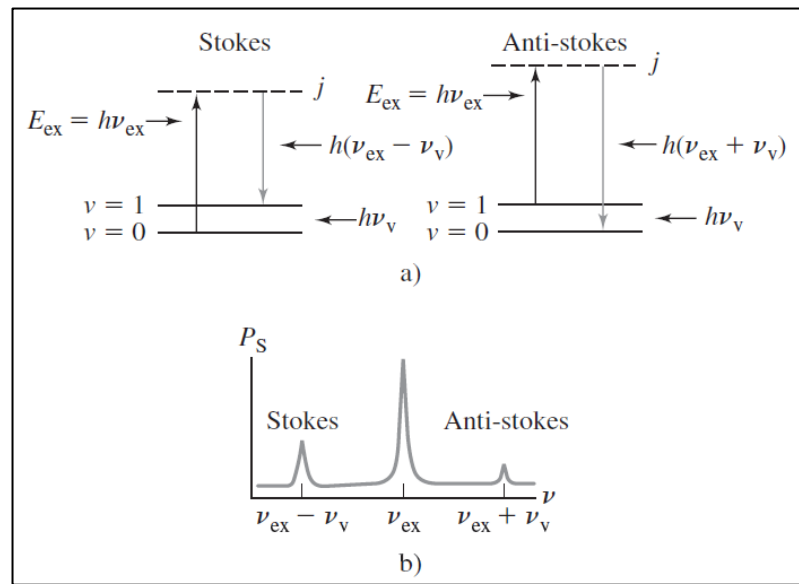


Figura 49. Origen del espectro Raman a) La radiación incidente causa excitación, hasta un nivel virtual j y una reemisión posterior de un fotón de energía baja (izquierda) o alta (a la derecha). b) El espectro Raman con emisiones de baja frecuencia (difusión de Stokes) y alta frecuencia (difusión anti-Stokes)¹⁰⁷.

Difracción de Rayos X

Los efectos de difracción se producen debido a la interacción de las ondas con estructuras periódicas. Los rayos X se pueden producir con longitudes de onda que coinciden con las dimensiones de la celda unidad de los cristales¹⁰⁸. Cuando el haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa y así sucesivamente (Figura 50). El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz¹⁰⁷.

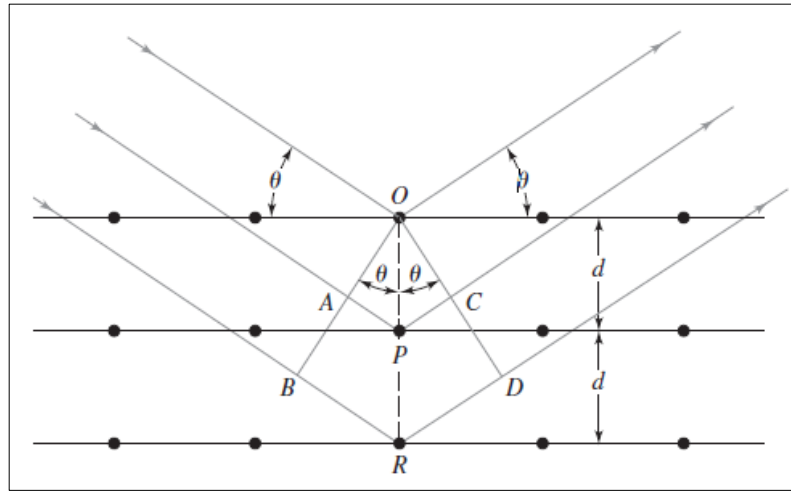


Figura 50. Derivación geométrica de la ley de Bragg: interferencia constructiva se produce cuando el retardo entre ondas dispersadas de planos de red adyacentes dados por $AP + PC$ es un múltiplo entero de la longitud de onda λ ¹⁰⁷.

La Figura 50 ilustra la denominada reflexión de Bragg, donde la trayectoria de la onda dispersa ($AP+PC$), es un múltiplo entero de la longitud de onda λ de la onda dispersada por el plano superior. Una reflexión puede ocurrir cuando:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (8)$$

Esta es la denominada ecuación de Bragg, donde λ es la longitud de onda de la radiación, n es un número entero, θ es el ángulo entre los planos de la red y el haz incidente y d es la distancia de los planos de la red para las que se produce el pico.

Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es una técnica no destructiva que permite el análisis de la morfología de microestructuras a alta resolución imagen. El SEM puede estar equipado con sistemas que permiten detectar las señales de: electrones retrodispersados (ER), electrones secundarios (ES) y rayos X (RX)¹⁰⁹ (Figura 51).

Los electrones secundarios (ES), son poco energéticos (<50 eV) y se producen cuando un electrón del haz impacta con un electrón de la muestra expulsándolo de la capa. Estos electrones brindan información de la capa superior (10 nm), es decir de la topografía superficial¹⁰⁷.

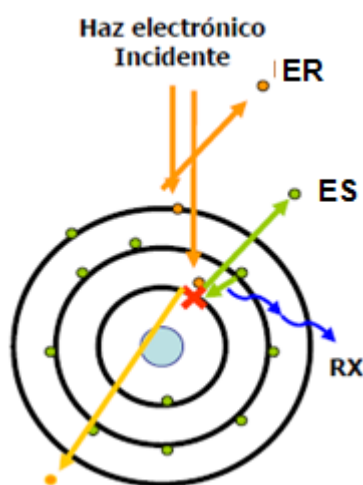


Figura 51. Modelo atómico de Bohr de un átomo de Na ($Z=11$)¹⁰⁸.

Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

En el microanálisis de RX, los rayos X característicos que se producen al impactar el haz electrónico con la muestra, sirven para identificar la composición de los elementos, cuantificarlos y plasmar en imagen la distribución de los mismos en la superficie de la muestra¹⁰⁹.

La emisión de RX está vinculada a la vacante electrónica que deja el ES. Un electrón de otra capa ocupa la vacante produciéndose una pérdida de energía en forma de RX característico¹¹⁰ (Figura 51). La energía de rayos x es característica del elemento de la que se emite¹¹⁰.