

Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados basados en carbono CuO y ZnO con potencial aplicación como un sensor de glucosa

Celene Frago^a, Nora A. García Gómez^a, Luis C. Torres González^a, Eduardo M. Sánchez^{a*}

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León

*E-mail: eduardo.sanchezcv@uanl.edu.mx

Recibido 30 de diciembre de 2014, Aceptado 21 de diciembre de 2015

Resumen

En este trabajo se diseñaron nuevos materiales que presenten alta sensibilidad y selectividad basados en nanofibras con fuente de carbón las cuales fueron decoradas con nanoestructuras de ZnO y CuO. Para dicho propósito se llevó a cabo la síntesis de nanofibras de carbono las cuales fueron depositadas por vía hidrotermal de diversas estructuras de ZnO y CuO. Después de la correspondiente caracterización por FTIR, TEM, SEM, TEM y XRD los análisis de voltamperometría cíclica muestran la sensibilidad alcanzada ante la presencia de glucosa de los materiales preparados corroborando su potencial aplicación como sensor de este importante componente biológico.

Palabras clave: sensor de glucosa, ZnO, CuO, nanofibras de carbono, síntesis hidrotermal.

Abstract

In this work new materials exhibiting high sensitivity and selectivity based on carbon nanofibers with which were decorated with CuO and ZnO nanostructures were designed. For this purpose we prepare carbon nanofibers whose surface was modified by hydrothermal deposition of various structures of ZnO and CuO. After appropriate characterization by FTIR, TEM, SEM, TEM and XRD, cyclic voltammetry analysis shows electrochemical sensitivity was achieved in the presence of glucose corroborating those materials as potential candidates as glucose sensor.

Keywords: glucose sensor, ZnO, CuO, carbon nanofibers, hydrothermal synthesis.

1. Introducción

En la década pasada, numerosos estudios han conducido al desarrollo de nuevos materiales que presenten las características necesarias y sustentabilidad para la fabricación de sensores de glucosa. El continuo progreso de la nanotecnología en la ciencia ha llevado a la mejora de los materiales nanoestructurados con propiedades físicas, químicas y mecánicas únicas. Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbón en 1991 y basados en los resultados obtenidos de la caracterización de estas nanoestructuras, diversos materiales se han desarrollado. Se ha observado que los materiales con fuente de carbón son ideales para aplicaciones como biosensores ya que son conductores biocompatibles, fácilmente funcionalizables y poseen elevada área superficial [1].

Por otra parte, recientemente las nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) han atraído considerablemente el interés en aplicaciones de los biosensores debido a que poseen excelente biocompatibilidad, baja toxicidad, bioseguridad, alta velocidad de transferencia de electrón, mejor selectividad, buena sensibilidad y fácil preparación [2]. Como un importante óxido metálico de transición tipo

p, con un banda de energía de 1.2 eV, el óxido de cobre (CuO) es un material potencial de emisión de campo, un importante catalizador y un medio de detección de gas, además de ser un material prometedor para la fabricación de celdas solares debido a sus propiedades fotoquímicas [3]. Además en los últimos años el CuO ha sido propuesto como un prometedor electrodo para sensor de glucosa electroquímico no enzimático debido a que no es tóxico, fácil de producir, económico, fácil de almacenar [4], además de poseer una elevada capacitancia específica [5], por el cual es considerado un material sustentable para sensores de glucosa.

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

de glucosa no enzimáticos [6].

Por otra parte, reportes existentes han dado a conocer que uno de los semiconductores que presenta gran capacidad de detección para la glucosa es el cobre (Cu) en sus diversos estados de oxidación, tal es el caso como lo reportan Wang *et al.* en el 2009, que llevaron a cabo la síntesis de nanofibras de óxido cobre (NFs-CuO) dopado con paladio (IV) las cuales mostraron bajo sobretensión, rápida y sensible corriente de respuesta con un bajo límite de detección. Por lo que ellos mencionan que este método proporcionara una plataforma conveniente para el diseño a gran escala y la construcción de sensores y electrocatalizadores eficaces [7].

Basado en la información anterior los sensores de glucosas presentan una gran importancia en el área médica, en este trabajo se propuso diseñar nuevos materiales que presenten alta sensibilidad y selectividad basados en nanomateriales con fuente de carbón, ZnO y CuO, ya que estos han presentado diversas propiedades físicas y químicas que contribuyen al desarrollo de estos dispositivos. Para dicho propósito se llevó a cabo el estudio de estos materiales en una solución electrolítica de NaOH a diferentes concentraciones de glucosa y velocidades de barrido.

2. Parte experimental

Todos los químicos y reactantes utilizados en este trabajo fueron usados sin previa purificación estos fueron: poliacrilonitrilo (PAN, $M_v=150,000$), dodecanotiol (98% pureza), $(Zn(CH_3COO)_2$ (99.99% pureza), hexametileno tetramina (99.5% pureza), $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98% pureza) y *N,N*-dimetilformamida (DMF, 99.8% pureza), fueron obtenidos por Sigma-Aldrich, el $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (98.3% pureza) fue proporcionado por Productos Químicos Monterrey S.A, el hidróxido de sodio y el alcohol etílico (grado industrial), fueron adquiridos de CTR, y el isopropanol (grado reactivo) fue proporcionado J.T. Baker.

Las micrografías fueron tomadas del microscopio electrónico de barrido, ISM6701F, resolución de 1.5 nm a 30 kV y detector de rayos X, INCAX- Act, (FCQ-UANL). Los análisis térmico gravimétrico y diferencial (TG-DTA) fueron llevados a cabo en el SDT 2960, (FCQ-UANL). Los rayos X (DRX) se realizaron en un D2 PHASER A 26-X1-A2B0B2A, No. Serie 207623, detector ojo de lince, marca Bruker, (FCQ-UANL, Lab.

De Materiales II). Los espectros de IR llevados a cabo en un espectrofotómetro FT-IR, Modelo 200X, Serie 20011, Marca INTERSPEC (FCQ-UANL, Lab. de Materiales II).

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

Posteriormente las nanofibras recolectas sobre la placa de aluminio fueron secadas a temperatura ambiente. La calcinación de las nanofibras se efectuó en dos etapas, la primera etapa consistió en la estabilización de los sustratos poliméricos en una atmósfera de aire de 30°C a 280 °C durante 2 hrs 50 min. Posteriormente los sustratos fueron carbonizados en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 280 °C a 1000 °C en 4 hrs 30 min [8].

Para la síntesis de nanopartículas de ZnO en suspensión coloidal una solución de 20 mL de isopropanol y 0.0549 g de $Zn(CH_3COO)_2$ se fue colocada en agitación vigorosa a 50 °C y posteriormente diluida hasta obtener un volumen total de 230 mL [9]. Asimismo, 0.016 g de NaOH (en pelets) se disolvió en 20 mL isopropanol a 50 °C. Entonces la solución de NaOH fue añadida gota a gota bajo agitación continua a la solución de $Zn(CH_3COO)_2$ a una temperatura de 0 °C. Finalmente la mezcla fue inmersa por 2 hrs en un baño de agua a una temperatura de 50 °C. El decorado de nanopartículas de ZnO en las nanofibras de carbón fue realizado en los sustratos tratados con una solución de etanol y dodecanotiol al 2% en un reactor hidrotermal de vidrio bajo agitación vigorosa durante 10 min, posteriormente el reactor de vidrio que contenía la mezcla y la nanofibras fue sellado herméticamente, y colocado en una estufa a 100 °C durante 20 min. Los sustratos previamente tratados se sembraron mediante la inmersión de estos en una solución coloidal de nanopartículas ZnO y 2-propanol durante 20 min contenida en un reactor hidrotermal y calentados a 100 °C. Finalmente estos se lavaron con agua y etanol para eliminar cualquier impureza y secados a 150 °C.

A continuación se muestra una tabla con los diferentes experimentos realizados (tabla 1) para el sembrado de ZnO; donde los mejores resultados



obtenidos fueron 2% a una inmersión.

Tabla 1. Experimentos realizados para el sembrado de ZnO.

% etanol/tiol	Inmersión en sol'n ZnO
1%	2 inmersiones
1%	3 inmersiones
2%	1 inmersión
2%	2 inmersiones

Asimismo también se realizaron experimentos de sembrado de nanopartículas *in situ* sin etanol/tiol. En breve se describe el método utilizado: los sustratos de carbón fueron colocados dentro de un matraz con una solución de $Zn(CH_3COO)_2$ disuelta en isopropanol a 50 °C bajo agitación vigorosa, posteriormente una solución de NaOH fue preparada a 50 °C en isopropanol. La solución de $Zn(CH_3COO)_2$ con las NFC fue colocada en una baño a 0 °C y se añadió gota a gota la solución de NaOH bajo agitación vigorosa. Finalmente La solución y los sustratos se colocaron en un baño a 50 °C durante 2hrs. Los sustratos fueron secados y lavados.

El crecimiento hidrotérmal de las nanoestructuras del ZnO sobre nanofibras de carbón se realizó al pesar

0.037 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y 0.0175 g hexametilentetramina los cuales fueron mezclados en 25 mL de agua en agitación vigorosa, esta solución fue calentada a 90 °C junto con los sustratos sembrados en un reactor hidrotérmal durante 5 hrs y posteriormente la solución fue remplazada y calentada por 5 hrs más. El crecimiento hidrotérmal de las nanoestructuras del CuO sobre nanofibras de carbón y ZnO se realizó al pesar 0.026 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ y 0.017 g de hexametilentetramina fueron mezclados en 50 mL de agua bajo agitación vigorosa.

Esta solución fue colocada en un reactor hidrotérmal junto con los sustratos (NFC-ZnO) y calentados a 90 °C.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se observa la caracterización morfológica de las nanofibras poliméricas puras (NFs), y la muestra tal como se obtuvo después del proceso de electrohilado (fig. 1-C). La imagen A y B en la figura 1 revela la típica imagen de SEM de redes entretejidas de nanofibras de PAN, tal como lo ha reportado Nataraj *et al* quienes realizaron una revisión de nanofibras basadas en poliacrilonitrilo. Por otra parte, las micrografías revelaron que las nanofibras presentan una superficie uniforme sin nanoestructuras secundarias. Así mismo el diámetro promedio de las nanofibras se encuentra en un rango de 510 nm a 550 nm. El análisis de EDXS proporcionó la composición de las fibras poliméricas en las que se observa la presencia del carbón, oxígeno y nitrógeno lo que nos confirma la pureza del material, figura 1 (D). En el inserto de la figura 1(C) se muestra una red de nanofibras electrohiladas a escala macroscópica.

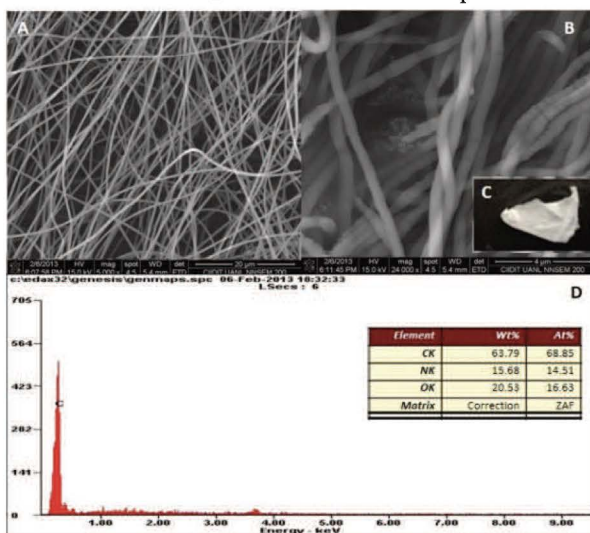


Figura 1. (A), (B) Micrografías de nanofibras de PAN a baja y alta magnificación electrohiladas a una concentración de 9%. Imagen de

fibras (C). Espectro EDXS (D).

De acuerdo a los análisis realizados por FTIR a los materiales no se observaron grupos funcionales pertenecientes a otras moléculas ni cambios en la estructura molecular debido al electrohilado. La figura 2 muestra el FTIR de las fibras electrohiladas el cual se llevó a cabo en un rango de 400-3200 cm^{-1} . A 2900 cm^{-1} se observa una banda de estiramiento tribuida al grupo CH_2 , así mismo la banda del átomo del grupo nitrilo se localizó a 2300 cm^{-1} . Por otra parte a 1300 cm^{-1} se observa una banda de flexión para el grupo CH

y finalmente a 1650 cm^{-1} se pudo observar una banda de estiramiento correspondiente al grupo carbonilo atribuida al disolvente debido a que este no se evaporó por completo. Estos datos concuerdan con los ya reportados por Jingbo Mu *et al.* quienes sintetizaron nanofibras de poliacrilonitrilo las cuales presentaron actividad fotocatalítica [10].

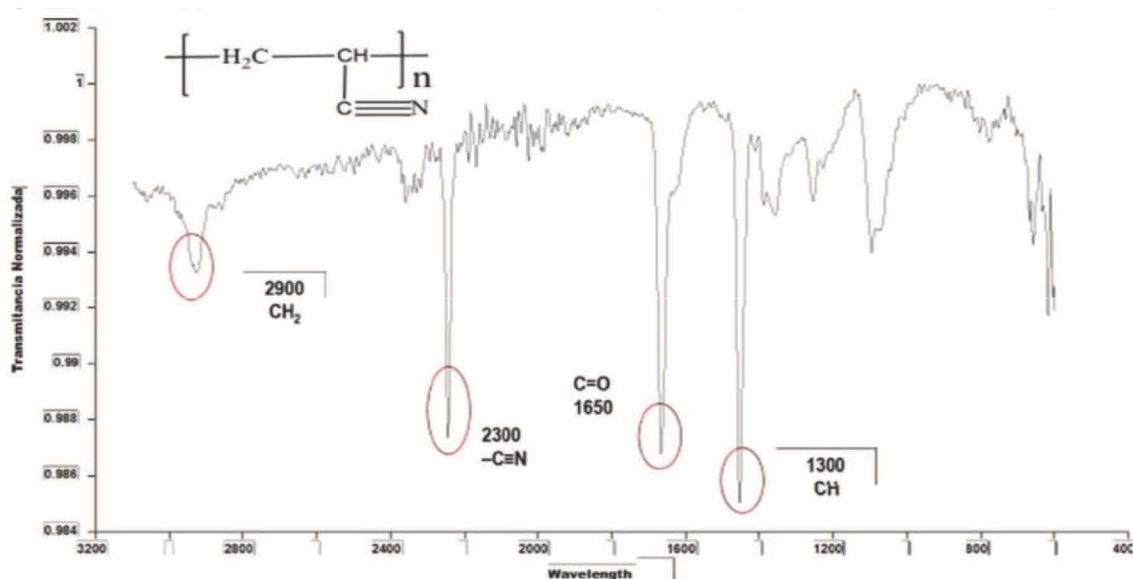


Figura 2. Espectroscopia de infrarrojo de PAN.

La figura 3 muestra los efectos y cambios térmicos de la nanofibras poliméricas llevado a cabo de 50 °C a 1000 °C en una atmosfera de aire-nitrógeno, en este análisis se observa una isoterma a 280 °C debido al cambio de atmosfera requerido a esta temperatura para el análisis del material. El estudio termogravimétrico reveló una pérdida de humedad a 280 °C en atmosfera de oxígeno. Posteriormente otra pérdida de peso a 280 °C y 600 °C en una atmosfera de nitrógeno revela la remoción de componentes selectivos no carbonizados en forma de gas tales como H_2O , NH_3 , CO , HCN y CO_2 . Finalmente una pérdida de peso a 600°C a 1000°C sugiere el desprendimiento de N_2 . Un evento exotérmico atribuido a la fusión del material a una temperatura de 320 °C ayuda a la confirmación del desprendimiento de material orgánico, posteriormente a 750 °C un evento atribuido a la degradación en la muestra, confirma el desprendimiento de N_2 en las nanofibras poliméricas

observado en el TGA.

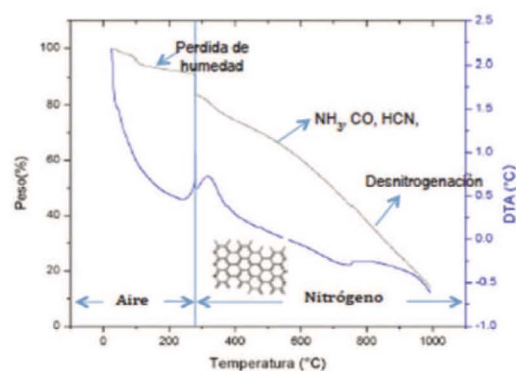


Figura 3. TGA/DTA de nanofibras de PAN.

La figura 4 muestra la caracterización morfológica de las NFC's puras después de ser calcinas a 600 °C y 1000 °C, ya que se llevaron a cabo diversas pruebas. La figura 4 (A) muestra las redes no tejidas calcinadas a 1000 °C, en esta imagen se

observan nanofibras sinterizadas, los que nos llevó a realizar estudios a 600 °C para conocer la etapa en la que la calcinación se veía afectada. La imagen (B) y (C) en la figura 4 corresponden a las nanofibras de carbón calcinadas a 600 °C las cuales no presentaron ningún efecto de sinterización. Por otra parte, el diámetro de las NFC's se encuentran en promedio de 263 nm. En la imagen (D), (C) y (F) se muestran el material carbonizado a 1000°C después de haber sido analizado, nuevamente en estas micrografías no se observa efecto de sinterización en las nanofibras. Por otra parte, el diámetro de las redes disminuyó hasta 252 nm. Lo anterior nos llevó a pensar que la sinterización se produjo entre el proceso de estabilización y deshidrogenación.

La figura 5 muestra las imágenes de SEM ZnO de las nanofibras de carbón sembradas con nanopartículas de ZnO (NFC-NPsZnO), los sustratos sembrados indican claramente la inexistencia y la mala distribución de las nanopartículas de ZnO sobre la superficie de los mismos. En la micrografía 5 (A) no se observó la presencia de nanopartícula de ZnO. Por otra parte en la imagen 5 (B), se pudieron apreciar np's de ZnO las cuales se encuentra aglomeradas. El tamaño de partícula fue observado en un rango de 45 nm a 60 nm. En figura 5 (C) y (D) correspondientes a los ensayos realizados en una concentración de 2% de tiol muestra la aglomeración del ZnO sobre las NFC's además la mala distribución sobre las NFC's. Esto fue atribuido a la falta de interacción de la solución con la superficie de las nanofibras debido a que los sustratos no fueron dispersados para llevar a cabo la inmersión con en el tiol que actúa como agente ligante de las NFC's con las NPs ZnO.

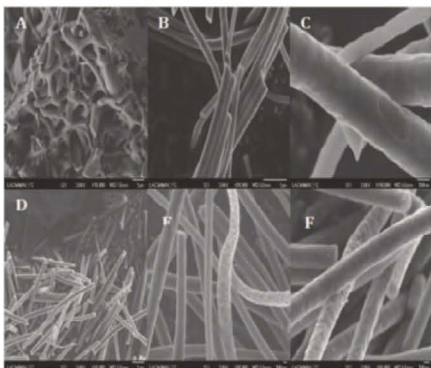


Figura 4. (A) Micrografía de nanofibras de carbón calcinadas a 1000°C sinterizadas, (B) y (C) imagen nanofibras de carbón calcinadas a 600 °C no sinterizadas. (D), (E) y (F) Imagen de nanofibras calcinadas a 1000 °C no sinterizadas.

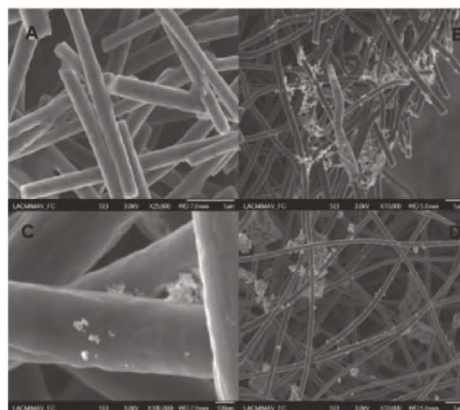


Figura 5. Micrografías de nanopartículas depositadas por inmersión en solución coloidal a diferente concentración de etanol/tiol. (A) y (B) Micrografía 1% de tiol 2 y 3 inmersiones. (C) y (D) Micrografía 2% tiol a 2 inmersiones.

La figura 5 muestra la caracterización morfológica de las NFC's decoradas con ZnO-CuO. La imagen A y B en la figura 5 exhibe las tres diferentes estructuras del ZnO y del CuO obtenidas sobre la superficie de las NFC's. Como se observa en estas imágenes el ZnO exhibe un crecimiento tipo barras y *clusters* esto se debe a la contribución de la hexametilentetramina en el proceso de crecimiento como se mencionó anteriormente. Por otra parte el CuO exhibió una estructura tipo hojuela debido a las condiciones en las que se llevó a cabo la síntesis. Así mismo se puede observar un incremento en el diámetro de estas estructuras, esto puede ser atribuido a la concentración de los reactivos en la disolución, además del tiempo de reacción. En la figura 6 (A) y 6 (B) se muestra la micrografía adquirida por TEM en modo Bright Field en donde se corrobora el decorado de las nanofibras con estructuras de ZnO y CuO. Es posible apreciar en la figura 6 (C) una de las estructuras que decoran las nanofibras y en alta resolución de TEM medimos la distancia interplanar que existe en el arreglo cristalino de la figura 6 (C) y pudimos corroborar que esta distancia es de 2.47 Å y esto corresponde a la familia de planos (101) de la estructura tipo zincita del semiconductor ZnO. En la figura 6 (D) se presenta el patrón de difracción de electrones de área selecta en donde fue posible identificar las familias de planos del ZnO (101), (103) y (112) y del CuO (111) de acuerdo a las fichas JCPDS 00-036-1451 y JCPDS 01-080-1916 respectivamente.

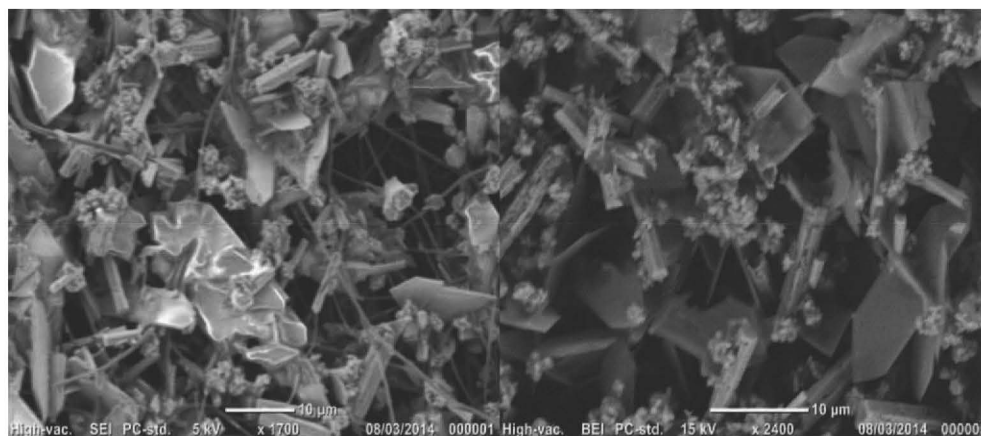


Figura 5. (A) y (B) Micrografías a alta magnificación de nanofibras decoradas con nanoestructuras de ZnO-CuO.

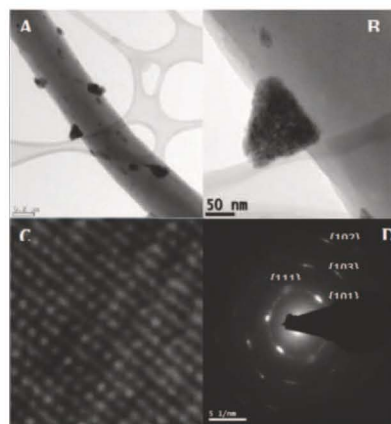


Figura 6. (A) y (B) Microscopía electrónica de transmisión modo Bright Field de NFC/ZnO-CuO. (C) Estructura atómica, confirmación de la estructura cristalina de las NFC/ZnO-CuO. (D) Imagen a alta magnificación de difracción.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las CNF's puras y de las muestras obtenidas de CNF's/ZnO, CNF's/CuO y CNF's/Zn-CuO se muestran en la figura 7. En la figura 7 (A) un pico ancho centrado alrededor de 24 y 44° de 2θ fueron atribuidos a las familias de planos (002) y (100) de la estructura del carbón en CNF's. Y, comparando las CNF's con las muestras de CNF's/ZnO, CNF's/CuO y CNF's/Zn-CuO se logran observar claramente en la figura 7 (B) y 7 (C) la formación de las familias de planos (100), (002), (101) y el plano (110) correspondientes al ZnO con estructura tipo zincita (JCPDS 00-036-1451), y los planos (-111), (111), (-202), (-113), (310) y (-221) correspondientes al CuO con estructura tenorita (JCPDS 01-080-1916). Por otra parte dos picos anchos en el intervalo entre 10 y 30° de 2θ

correspondientes al carbón de las CNF's. Sugiriendo que la composición de las nanofibras fue de ZnO, CuO y CNF's. Otra parte la figura 7 (D) se exhiben los grupos de planos pertenecientes al ZnO y CuO como se mencionó anteriormente, esto nos permitió corroborar la presencia de los mismos.

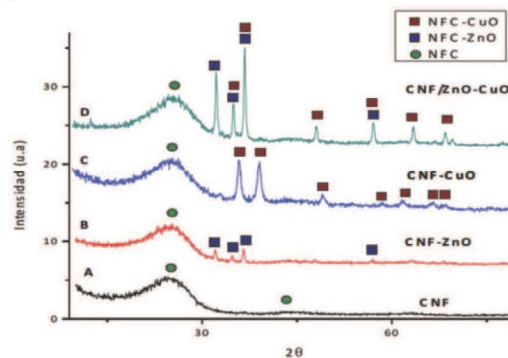


Figura 7. Patrón de difracción de rayos X de NFC's, NFC's/ZnO, NFC's/CuO y NFC's/ZnO-CuO.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas para las NFC's decoradas con ZnO y CuO. Para estas pruebas se utilizó un electrodo de referencia tanto de Mercurio como de Ag/AgCl, un alambre de platino como electrodo auxiliar y el material sintetizado como electrodo de trabajo. Todos los voltamperogramas cíclicos mostrados en esta sección fueron llevados a cabo a una velocidad de barrido de 10 mV/s, debido a que se encontró que la velocidad de barrido no influye en el comportamiento electroquímico del material. Así mismo se utilizó para las pruebas una concentración de glucosa de 1 mM. Para todos los experimentos se utilizó un blanco sin glucosa. Los resultados de las pruebas electroquímicas del CNF's/ZnO se muestran en la figura 8, en donde se

puede observar la ausencia de los picos de oxidación y reducción de la glucosa, de tal manera que los resultados obtenidos en presencia y en ausencia de glucosa son iguales. Lo anterior comprueba la incapacidad del material compuesto por CNF's/ZnO para detectar la presencia de glucosa en el sistema. En la figura 9 se presenta el comportamiento electroquímico de las NFC's decoradas con estructuras de CuO frente a la solución de glucosa, aquí es posible observar nuevamente la ausencia de los picos de oxidación/reducción de la glucosa, por lo que también este sistema NFC's/CuO es ineficiente para la detección de este carbohidrato en solución 1 mM.

Finalmente la combinación de estructuras de ZnO y CuO decorando las NFC's resultó efectiva para el sensado de la glucosa, debido a que para este sistema si se detectó el pico de oxidación a 0.65V de potencial anódico, como se puede apreciar en la figura 20. La eficiencia de este sistema combinado de nanoestructuras semiconductoras con el material carbonáceo puede ser atribuida a un efecto sinérgico entre las estructuras de CuO y ZnO. Es posible que el CuO actúe como catalizador, incrementando la velocidad de sensado de glucosa por parte del ZnO. Una posible explicación de la ventaja que se presenta cuando tenemos los semiconductores presentes en las nanofibras de carbón está relacionada con el tipo de unión entre estos materiales. El ZnO es un semiconductor tipo *n*, mientras que el CuO es un semiconductor tipo *p*. Justo en la unión de dos materiales diferentes existe una transferencia de electrones del material que tiene más portadores de carga hacia el otro, hasta alcanzar el equilibrio. Es posible que la unión *p-n* entre los semiconductores favorezca el flujo de transferencia electrónica que permite la detección de la glucosa en solución acuosa.

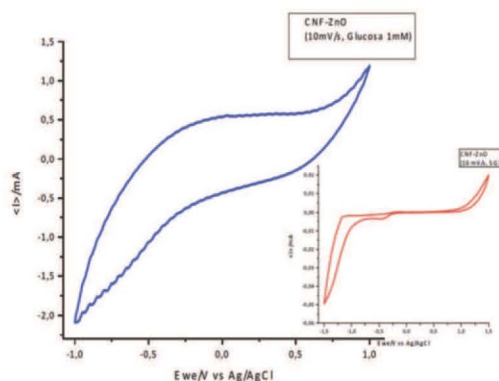


Figura 8. Voltamperometría cíclica sin glucosa y con glucosa a 1 mM de NFC's decoradas con ZnO a 10 mV/s.

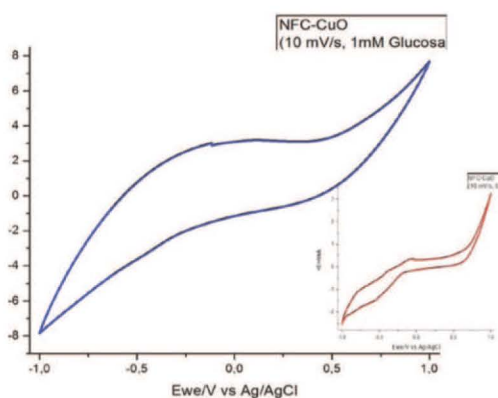


Figura 9. Voltamperometría cíclica sin glucosa y con glucosa a 1 mM de NFC's decoradas con CuO a 10 mV/s.

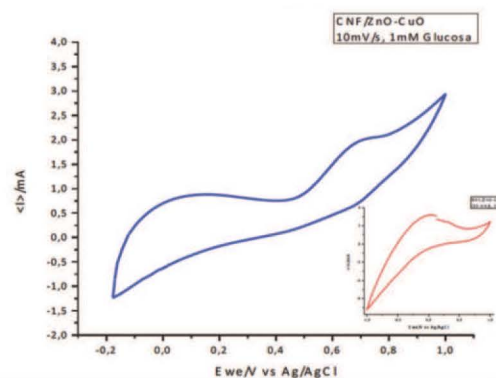


Figura 10. Voltamperometría cíclica sin glucosa y con glucosa de NFC's decoradas con ZnO-CuO a 10 mV/s.

4. Conclusiones

El electrohilado resultó ser una técnica muy eficiente y sustentable para la obtención de nanofibras poliméricas, pero por otro lado es necesario conocer las óptimas condiciones para la obtención del material como es la velocidad de flujo, la distancia entre la placa colectora y la punta capilar, el voltaje y la viscosidad de la solución ya que el solo variar una de estas variables puede afectar en gran manera la morfología de las nanofibras. El decorado de las nanofibras mediante el sembrado de nanopartículas utilizando tiol como agente ligante e hidrotérmico para el crecimiento de las nanopartículas sobre la superficie de las nanofibras resultó tener algunas ventajas con respecto al sembrado de las nanopartículas *in situ* ya que se observaron otros elementos en la superficie de estas además de que el sembrado *in situ* provoca la rompimiento de la fibras, lo que ocasiona problemas para llevar a cabo las pruebas electroquímicas. La concentración de cada uno de los reactivos y la temperatura influye en gran medida en la obtención, el tamaño y la morfología de las estructuras a pesar de utilizar una plantilla como hexametilentetramina.

La diversidad en la morfología y la cantidad de material en la superficie de las nanofibras son de gran importancia en la eficiencia del material ya que esta se ve perjudicada cuando se tiene pobres cantidades depositadas. Asimismo el ZnO no presenta sensibilidad por sí solo ante la presencia de la glucosa, del mismo modo el CuO presentó la misma incapacidad de detección. El uso de CuO como catalizador en el ZnO ha demostrado que el electrodo modificado de NFC's/ZnO-CuO presenta buenas propiedades para la detección de la glucosa. Los que nos permitió tener una ideas que al utilizar estos dos materiales depositados en el mismo sustrato la eficiencia de estos incrementa y de esta forma desarrollar nuevos materiales más sustentables y eficientes.

5. Referencias

1. Vicky Vamvakaki, Katerina Tsagaraki, and Nikos Chaniotakis. Carbon Nanofiber-Based Glucose Biosensor. *Anal. Chem.* (2006). 78, 5538-5542.
2. Alimujiang Fulati, Syed M. Usman Ali, Muhammad H. Asif, Naveed ul Hassan Alvi, Magnus Willander. An intracellular glucose biosensor based on nanoflake ZnO. *Sensors and Actuators B.* (2010). 150, 673-680.
3. Wang G, Wei Y, Zhang W. Enzyme-free amperometric sensing of glucose using Cu-CuO nanowire composites. *MicrochimActa.*(2010).168,87-92.
4. Y. X. Zhao, Y. P. Li, Z. Y. He and Z. F. Yan, *RSC Adv.*, (2013). 3, 2178.
5. Batchelor-McAuley, C.; Du, Y.; Wildgoose, G. G.; Compton, R. G. The use of copper (II) oxide nanorod bundles for the non-enzymatic voltammetric sensing of carbohydrates and hydrogen peroxide. *Sen. Actuators B.* (2008). 135, 230-235.
6. Dar G. N., Umar A, Zaidi S. A., Baskoutas S., Kim S. H., Abaker M., Al--Hajry A., and Al-Sayari S. A. Fabrication of Highly Sensitive Non-Enzymatic Glucose Biosensor Based on ZnO Nanorods. *Science of Advanced Materials.* (2011). 3, 901-906.
7. Wang W., Li Z., Zheng W., Yang J., Zhang H., Ce Wang. Electrospun palladium (IV)-doped copper oxide composite nanofibers for non-enzymatic glucose sensors. *Electrochemistry Communications.* (2009). 11, 1811-1814.
8. S. K. Nataraj, K. S. Yang, T. M. Aminabhavi, Polyacrylonitrile-based nanofibers. A state-of-the-art review. *Progress in Polymer Science.* (2012). 37, 487-513
9. Sunandan Baruah, Chanchana Thanachayanont and Joydeep Dutta. Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers. *Science and Technology of Advancedmaterials.* (2008). 9, 025009.
10. Mu J., Shao C., Guo Z., Zhang Z., Zhang M., Zhang P., Chen B. and Lui Y. High Photocatalytic Activity of ZnO-Carbon Nanofiber Heteroarchitectures. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2011). 3, 590-596.