



FACULTAD DE CIENCIAS

**PROGRAMA DE LICENCIATURA EN CIENCIAS MENCIÓN
BIOLOGÍA O QUÍMICA**

TITULO DEL TEMA

**SÍNTESIS Y APLICACIONES DE SISTEMAS HÍBRIDOS
BASADOS EN NANOESTRUCTURAS DE CARBONO**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
LICENCIADA EN CIENCIAS MENCIÓN QUÍMICA**

NOMBRE ALUMNA

CLAUDIA SILVANA CONTRERAS JORQUERA

PROFESOR GUÍA

RODRIGO ALEJANDRO SEGURA DEL RÍO

Valparaíso, Chile

2013

Esta Tesis titulada “Síntesis y aplicaciones de sistemas híbridos basados en nanoestructuras de carbono”, fue presentada por *Claudia Silvana Contreras Jorquera* ante la Universidad de Valparaíso como requerimiento parcial para la obtención del grado académico de Licenciada en Ciencias con Mención en Química.

La comisión examinadora ha decidido aprobar esta tesis de grado con calificación:

.....

Dr. Rodrigo Segura del Río

Director de Tesis

Departamento de Química y Bioquímica,
Facultad de Ciencias
Universidad de Valparaíso

Dr. Samuel Hevia Zamora

Profesor Informante

Departamento de Física,
Pontificia Universidad Católica
de Chile

Dr. Diego Sierra Castro

Profesor Informante

Departamento de Química y Bioquímica,
Universidad de Valparaíso

Dra. Marcela Zahr Tajmouch

Directora Programa Licenciatura en
Ciencias mención Biología o Química

Valparaíso, 14 de Marzo del 2014

AGRADECIMIENTOS

A los proyectos Fondecyt #1121203, #11110352, #11080232 y al proyecto Anillo ACT1108, por el apoyo financiero entregado para llevar a cabo esta investigación.

Al Dr. Rodrigo Segura por permitirme trabajar en su laboratorio, compartir su conocimiento, por toda la ayuda y el apoyo entregado.

Al Dr. Samuel Hevia, por su amabilidad y apoyo en los trabajos que realizamos en conjunto.

A mi familia, mis padres Luisa y Victor, y mis hermanos Daniela y Cristian, por el amor, apoyo y comprensión que siempre me han entregado.

A mis amigas, las mejores, Coni, Bea, Andrea, Carla, Vero, Amelia, Karol y Pame, por todos los momentos que hemos compartido, a todas ¡las quiero mucho!.

A mi pololo Fabián, sin duda él fue quien más me soportó y apoyó durante este proceso. Te amo.

A Jenniffer Vera, por sus consejos, ayuda y por ser una buena compañía en las mañanas de laboratorio.

RESUMEN

La nanotecnología es un campo de la ciencia que se encarga del estudio, síntesis y desarrollo de materiales cuya morfología se encuentra en la escala nanométrica. A este nivel, los materiales exhiben novedosos efectos lo cual en ocasiones se manifiesta como una mejora en sus propiedades fundamentales.

Entre los nanomateriales, los Nanotubos de Carbono destacan debido a su estructura única y su gran estabilidad química, por lo que sus excelentes propiedades permiten su aplicación en diversas áreas. Sin embargo, las propiedades de estas nanoestructuras pueden ser modificadas y mejoradas mediante la adición de partículas o compuestos a su superficie.

En el presente trabajo se realizó la síntesis y caracterización de sistemas híbridos basados en Nanotubos de Carbono. Uno de los sistemas abordados fueron estructuras compuestas por Nanotubos de Carbono y Nanopartículas de oro, en las cuales la incorporación de las nanopartículas metálicas a la superficie interna de los nanotubos ocasionó modificaciones importantes en la estructura electrónica de los primeros, produciendo alteraciones en el transporte eléctrico de estos cuando eran expuestas a moléculas gaseosas afines a ellas. Lo anterior permitió probar como concepto que estas estructuras híbridas podrían ser empleadas como un sistema sensor de gases.

Se sintetizaron, además, estructuras híbridas de nanotubos de carbono y dióxido de titanio soportadas en silicio y titanio. El dióxido de titanio corresponde a un óxido semiconductor, el cual ha sido ampliamente usado como fotocatalizador. La deposición de éste sobre nanoestructuras de carbono, genera un sistema con mejores capacidades fotocatalíticas el cual puede ser utilizado para la escisión de la molécula de agua a través del aprovechamiento de energía solar.

Finalmente, se prepararon estructuras híbridas de Nanotubos de carbono y Aptámeros, los cuales corresponden a cadenas simples de ADN capaces de reconocer y unirse de forma específica y con alta afinidad a determinadas moléculas. La incorporación de aptámeros al interior de los nanotubos soportados en alúmina nanoporosa, permitió la inmovilización temporal de los primeros y la utilización del sistema como sensor de biomoléculas.

INDICE DE CONTENIDOS

	<i>Página</i>
Capítulo I, Introducción	1
1.1 Nanotubos de carbono.	2
1.2 Propiedades eléctricas de los CTNs.	3
1.3 Funcionalización de los CNTs.	4
1.4 Aplicaciones de sistemas basados en CNTs.	5
Capítulo II, Análisis Bibliográfico	6
2.1 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Nanopartículas metálicas.	6
2.2 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Dióxido de Titanio.	8
2.3 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Aptámeros.	12
Hipótesis	14
Objetivos	14
Capítulo III, Sección experimental	15
3.1 Síntesis de Alúmina nanoporosa sobre sustrato de Silicio y autosoportada	15
3.1.1 Síntesis de Alúmina nanoporosa sobre sustrato de Silicio.	15
3.1.2 Síntesis de Alúmina nanoporosa autosoportada.	16
3.2 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Nanopartículas de Oro	18
3.2.1 Síntesis de los Nanotubos de Carbono.	18
3.2.2 Incorporación de nanopartículas de Oro a los CNTs.	19
3.2.3 Purificación de los híbridos CNTs – Au.	19
3.2.4 Deposición de CNTs y CNTs – Au sobre Micro – Electrodo Interdigitados.	19
3.2.5 Caracterización de los híbridos CNTs – Au.	20
3.2.5.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	20
3.2.5.2 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDS).	20
3.2.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	21
3.2.5.4 Caracterización eléctrica.	21

3.3 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Dióxido de Titanio	22
3.3.1 Síntesis de los Nanotubos de Carbono.	22
3.3.2 Purificación y tratamiento térmico.	22
3.3.3 Deposición de CNTs sobre sustratos de Silicio y Titanio.	22
3.3.4 Síntesis de Dióxido de Titanio (TiO ₂) sobre los CNTs.	23
3.3.5 Mediciones de fotocorriente / evaluación fotocatalítica.	23
3.4 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Aptámeros	25
3.4.1 Síntesis de los Nanotubos de Carbono sobre AAO –Si.	25
3.4.2 Incorporación de Aptámeros y Saxitoxina.	25
3.4.3 Espectroscopía de Interferencia Reflectométrica.	26
Capítulo IV. Resultados y Discusión	28
4.1 Síntesis de Alúmina nanoporosa sobre sustrato de Silicio y Autosoportada.	28
4.2 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Nanopartículas de Oro.	30
4.3 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Dióxido de Titanio.	43
4.4 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Aptámeros.	50
Conclusiones	55
Referencias	57
Anexo	64

Indice de figuras y tablas

	<i>Página</i>
Figura 1.1 Modelo de una lámina de grafeno (a) y las posibles orientaciones del arreglo hexagonal a lo largo de SWCNT's: armchair (b), zigzag (c) y quiral (d). Figura adaptada desde la referencia [12].	3
Figura 2.1 Esquema general para el proceso de Hidrólisis utilizando como fotocatalizador un semiconductor. (Esquema extraído de la referencia [4]).	9
Figura 2.2 Estructuras cristalinas para (a) anatasa y (b) rutilo.	11
Figura 2.3 Estructura química de la Saxitoxina.	12
Figura 3.1 Esquema del montaje utilizado en la síntesis de la membrana de AAO.	15
Figura 3.2 Representación de los procesos de formación y remoción de AAO para la síntesis de poros en la membrana soportada en silicio.	16
Figuras 3.3 y 3.4 A la izquierda, un esquema del montaje empleado. A la derecha, una fotografía del sistema CVD utilizado.	18
Figura 3.5 Representación de un Micro – Electrodo Interdigitado.	20
Figura 3.6 Esquema del montaje utilizado para la caracterización eléctrica de las muestras.	21
Figura 3.7 Esquema correspondiente a la deposición de CNTs y TiO ₂ sobre los sustratos metálicos silicio y titanio.	23
Figura 3.8 Esquema del montaje utilizado para la caracterización por fotocátalisis.	24
Figura 3.9 Disposición de las plantillas de AAO – Si para la síntesis de CNTs.	25
Figura 3.10 Esquema correspondiente a la incorporación de aptámeros al interior del sistema CNTs – AAO – Si.	26
Figura 3.11 Montaje utilizado para Espectroscopía de Interferencia Reflectométrica.	27
Figura 4.1 Imagen SEM correspondiente a la superficie de la membrana AAO – Si.	28
Figura 4.2 Imágenes SEM correspondientes a: (a) vista superior y (b) vista lateral de la membrana nanoporosa de AAO autosoportada.	28

Figura 4.3 Histogramas correspondientes a la relación entre los diámetros de poro observados y su frecuencia en las membranas AAO – Si (gráfico a) y AAO autosportada (gráfico b).	29
Figura 4.4 Imagen TEM correspondiente a CNTs sintetizados en membrana de AAO mediante CVD, tiempo de síntesis 10 minutos.	30
Figura 4.5 Imágenes TEM correspondientes a las muestras (a) Au – CNT – A y (b) Au – CNT – B, obtenidas mediante los métodos de inmersión y goteo, respectivamente.	31
Figura 4.6 Histogramas correspondientes a los diámetros de las nano partículas de oro y sus frecuencias en las muestras (a) Au – CNT – A y (b) Au – CNT – B.	32
Figura 4.7 Imágenes HRTEM correspondientes a la muestra Au – CNT – A, donde se detalla la incorporación de nanopartículas de oro al interior de los CNTs.	33
Figura 4.8 Imágenes HRTEM correspondientes a la muestra Au – CNT – B, donde se detalla la incorporación de nanopartículas de oro al interior de los CNTs.	34
Figura 4.9 Espectro EDS obtenido para la muestra Au – CNT – A.	35
Tabla 4.1 Porcentaje de peso y porcentaje atómico obtenidos del análisis EDS para la muestra Au – CNT – A.	35
Figura 4.10 Espectro EDS obtenido para la muestra Au – CNT – B.	36
Tabla 4.2 Porcentaje de peso y porcentaje atómico obtenidos del análisis EDS para la muestra Au – CNT – B.	36
Figura 4.11 Imagen óptica de un micro electrodo interdigitado (IME).	37
Figura 4.12 Imágenes SEM del soporte IME: (a) luego de la deposición de las estructuras híbridas Au – CNT y (b) el detalle de las mismas.	37
Figura 4.13 Comportamiento de la resistencia de CNTs puros frente a condiciones de aire, vacío y argón.	38
Figuras 4.14 Sensibilidad hacia la detección de acetileno de CNTs puros e híbridos Au – CNT.	40
Figuras 4.15 Sensibilidad hacia la detección de hidrógeno de CNTs puros e híbridos Au – CNT.	41
Figura 4.16 Imagen SEM de las nanoestructuras previo a la remoción del catalizador utilizado.	43

Figura 4.17 Imágenes: (a) TEM de las nanoestructuras posterior a su purificación y (b) HRTEM correspondiente a una de las paredes de los CNTs.	44
Figura 4.18 Densidad de fotocorriente en función del voltaje aplicado determinados para: (a) el blanco, (b) un depósito de TiO ₂ sobre titanio y (c) el sistema compuesto por CNT – TiO ₂ sobre titanio.	46
Figura 4.19 Densidad de fotocorriente en función del voltaje aplicado determinados para: (a) el blanco, (b) un depósito de TiO ₂ sobre silicio y (c) el sistema compuesto por CNT – TiO ₂ sobre silicio.	47
Figura 4.20 Densidad de fotocorriente y porcentaje de eficiencia de fotoconversión determinados para la muestra Si – CNT – TiO ₂ .	49
Figura 4.21 Espectro Raman correspondiente a CNTs de dos minutos de síntesis.	50
Tabla 4.3 Concentraciones de aptámero y STX añadidas a cada muestra.	51
Tabla 4.4 Espesor óptico inicial de la membrana de AAO y los correspondientes luego de la incorporación de CNTs, aptámero y STX a la membrana.	52
Tabla 4.5 Variaciones en los espesores ópticos (nm) durante cada etapa.	53

CAPITULO I: Introducción

Entre las tecnologías emergentes destaca el rápido crecimiento e impacto que ha alcanzado la nanotecnología, la cual se basa en el estudio, síntesis y desarrollo de materiales que se encuentren en la escala “nanométrica” (simbolizado como “nm” y equivalente a la billonésima parte de un metro). Se suele considerar dentro de ésta categoría a materiales cuya morfología se encuentra entre 1 y 100 nm. La nanotecnología ha destacado principalmente por ser un campo interdisciplinario, debido a que puede ser aplicada en diversas áreas como la física, la química, la biología y electrónica, entre otras; siempre y cuando se considere la escala de longitud antes mencionada. En este nivel, las nanopartículas exhiben una mayor proporción de átomos en la superficie respecto a los materiales másicos, proporcionando una considerable área superficial y por ende una mayor reactividad. Sin embargo, una de las principales atracciones de esta tecnología se debe a que a nivel nanométrico las propiedades fundamentales de la materia, tales como la conductividad eléctrica o el magnetismo, por nombrar algunas; exhiben cambios y es posible observar novedosos efectos que difieren a los estudiados a mayor escala. Tales consecuencias se deben principalmente a una predominancia del comportamiento mecánico – cuántico sobre los nanomateriales ya que estos pueden presentar estados discretos de energía [1,2].

Entre las nanoestructuras destacan los Nanotubos de Carbono debido a su estructura única, sus excelentes propiedades mecánicas, sus propiedades eléctricas, su variedad de aplicaciones y gran estabilidad química. No obstante, novedosas variaciones en las propiedades de dichas nanoestructuras pueden ser observadas cuando se realiza la adición de partículas o compuestos a su superficie. Lo anterior permite por ejemplo, la aplicación de estas estructuras a sistemas de sensores, en los cuales es posible la detección de algún compuesto o molécula de interés mediante los cambios producidos en alguna propiedad evaluable de estas nanoestructuras. Por otra parte, su estructura facilita el flujo de electrones a través de ellos, por lo que es posible aprovechar dicha capacidad para la síntesis de sistemas generadores de energía a mediante la transformación de moléculas.

1.1 Nanotubos de Carbono

Los Nanotubos de Carbono o CNTs (acrónimo proveniente de su nombre en inglés *Carbon Nano-Tubes*) son estructuras de carbono tubulares cuyos diámetros están en la escala del nanómetro y su composición son principalmente átomos de carbono de tipo grafitico. En términos generales los CNTs pueden ser concebidos como una lámina de grafeno (arreglo hexagonal de átomos de carbono con hibridación sp^2 que se extiende en un plano), la cual ha sido enrollada en forma de cilindro dando origen a una estructura de pared simple (SWCNT: Single-Wall CNT). Al igual que hojas de grafeno se apilan para dar origen a estructuras de muchas capas como el grafito, los CNTs pueden estar compuestos de una o varias capas concéntricas donde estos últimos se conocen de manera genérica como nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) [3]. Los MWCNTs fueron observados por primera vez en 1991 por lijima [4], mientras que un par de años después se tuvo conocimiento de los SWCNTs [5,6].

A pesar de la simplicidad de su composición química, desde su descubrimiento dichas nanoestructuras han capturado la atención de los investigadores, generando intensivas investigaciones en diversas áreas de estudio en las cuales han destacado principalmente debido a su estructura única y la gran variedad y superioridad de sus propiedades. Entre las anteriores destacan propiedades mecánicas, como su gran resistencia a la tensión, la cual permite su uso en composites de gran resistencia mecánica y baja densidad para la construcción de elementos deportivos de alto rendimiento. Además, presentan una gran estabilidad química, alta conductividad térmica y variadas propiedades eléctricas, dado a que pueden comportarse como conductores o semiconductores. Exhiben además, la habilidad para interactuar con distintas moléculas o compuestos, lo cual representa una gran ventaja, ya que la adhesión de grupos funcionales o partículas a la superficie de los CNTs permite la modificación u optimización de sus propiedades, permitiéndonos ampliar aún más su gama de aplicaciones [7,8].

En la actualidad se utilizan principalmente tres técnicas para la síntesis de CNTs. El método de “Descarga de Arco Eléctrico o Arco Voltaico” [9], la “Vaporización o Ablación con Láser” [10] y el crecimiento catalítico mediante “Deposición Química en Fase Vapor (CVD)” [11]. Dichos métodos permiten la síntesis de, relativamente, grandes cantidades de CNTs, además de permitir un cierto control sobre el número de capas o paredes de las nanoestructuras. En particular, a través de la técnica CVD se pueden obtener CNTs sin

recurrir a altas temperaturas, dado a que utiliza un gas (tales como acetileno, etileno o metano) como precursor de carbono, mientras que las otras técnicas utilizan precursores en estado sólido [3,8,12].

1.2 Propiedades eléctricas de los CNTs

Para CNTs perfectos, específicamente SWCNTs, es común describir su comportamiento eléctrico basándose en la idea en que estos pueden ser considerados como una única lámina de grafeno la cual ha sido enrollada en forma de cilindro [3]. Al producirse dicho enrollamiento, la orientación del arreglo hexagonal de los átomos de carbono a lo largo del tubo puede variar, originando ángulos de enlaces quirales entre los hexágonos y el eje principal del tubo. Se destacan principalmente tres orientaciones posibles: “*armchair*”, “*zigzag*” y “*quiral*” [12], las cuales se encuentran representadas en la figura 1.1.

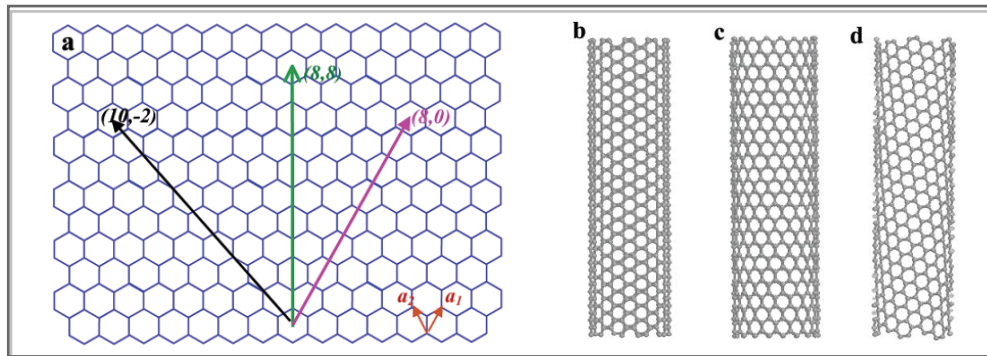


Figura 1.1 Modelo de una lámina de grafeno (a) y las posibles orientaciones del arreglo hexagonal a lo largo del SWCNT's: *armchair* (b), *zigzag* (c) y *quiral* (d). Figura adaptada desde la referencia [12].

Los SWCNTs cuyos hexágonos se encuentran orientados de manera “*armchair*” presentan propiedades conductoras debido a que en este arreglo los hexágonos se encuentran dispuestos de una manera más lineal, favoreciendo el flujo de electrones. Mientras que aquellos que exhiben orientaciones de tipo “*zigzag*” y “*quiral*”, se comportan más bien como semiconductores [3] cuyos valores de ancho de banda prohibida presentan una relación inversamente proporcional al diámetro del nanotubo [12].

En cuanto a los MWCNTs, en investigaciones previas se ha documentado que se comportan como conductores eléctricos [13]. Sin embargo, cabe recalcar que dichas propiedades son observadas en CNTs cuya estructura no presente defectos y estas

pueden variar en la práctica debido a los defectos originados durante la síntesis de estos materiales.

1.3 Funcionalización de CNTs

La modificación o funcionalización de las paredes de los CNTs permite la optimización de sus propiedades. Un claro ejemplo de lo anterior está relacionado con la casi nula dispersión de estas nanoestructuras en disolventes comunes, debido a las fuertes interacciones de Van der Waals existentes entre los tubos las cuales originan la aglomeración de estos. Una opción bastante común para mejorar su dispersión, consiste en la adición de grupos funcionales en su superficie, principalmente grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) mediante tratamientos oxidativos con ácidos fuertes tales como ácido sulfúrico (H_2SO_4) o ácido nítrico (HNO_3). Posteriormente, es posible la transformación de dichos grupos funcionales con la finalidad de aumentar la reactividad de los CNTs [8,14].

Por otra parte, la funcionalización covalente de las nanoestructuras muchas veces incluye un cambio en la hibridación de los átomos de carbono superficiales (desde sp^2 a sp^3), lo cual no siempre es deseable [12]. Convenientemente, existen funcionalizaciones que no requieren precisamente la formación de un enlace covalente, puesto que en ellas intervienen fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno e interacciones superficiales como las de tipo π . Entre este tipo de funcionalizaciones, destaca la interacción entre CNTs y moléculas de surfactantes, las cuales permiten una mayor dispersión de las nanoestructuras en disolventes comunes; y lo propio con moléculas de origen biológico, como lo son los ácidos nucleicos y proteínas, de manera que dichas estructuras híbridas pueden ser aplicadas a sistemas de biosensores y/o como transportadores de éstas [14].

Ha sido observado además que la incorporación de distintas especies a la superficie de los CNTs causan modificaciones en sus propiedades eléctricas y pueden proveer nuevas características adicionales a propiedades intrínsecas de los CNTs. Estructuras híbridas compuestas por CNTs y partículas metálicas o semiconductoras presentan potenciales aplicaciones como catalizadores de reacciones químicas, sensores y dispositivos nano-electrónicos, entre otros [15].

1.4 Aplicaciones de sistemas basados en CNTs

Las notables propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono los convierten en excelentes candidatos para aplicaciones tanto en dispositivos electrónicos como aplicaciones electroquímicas. Por ejemplo, el desarrollo de micro-electrodos compuestos por CNTs soportados en metales, ha permitido su uso en reacciones de electro-catálisis, en las cuales han exhibido una mayor selectividad en comparación con electrodos de carbono convencionales [16]. Lo anterior, resulta ser bastante útil, principalmente para llevar a cabo reacciones de reducción mediante electro-catálisis. Otra aplicación de bastante interés corresponde a la incorporación de CNTs en dispositivos de fotocatálisis, donde las propiedades eléctricas de las nanoestructuras permiten que el proceso fotocatalítico se lleve a cabo de manera más rápida y efectiva [17]. Un ejemplo de lo anterior es la fotólisis del agua, mediante la cual es posible generar hidrógeno, un conocido combustible limpio [18].

Por otra parte, los CNTs son capaces de almacenar reversiblemente átomos de Litio e Hidrógeno, lo cual permite su aplicación en electrodos de baterías y almacenamiento de energía, respectivamente [16]. Además de almacenar hidrógeno, los CNTs son capaces de interactuar con otras especies gaseosas a temperatura ambiente, lo cual conlleva un cambio en sus propiedades eléctricas. Esto último es de especial interés, debido a que permite el uso de estas nanoestructuras como sensores de gases [19].

Las diversas propiedades de los nanotubos de carbono han sido aprovechadas en otros ámbitos de la ciencia, como lo son sistemas biológicos y dispositivos biomédicos [20]. En dichas áreas destaca el uso de CNTs como accionadores electroquímicos en músculos artificiales [21], su aplicación como soporte para el crecimiento de diversos linajes celulares [22], su utilización como portadores y distribuidores de fármacos [23]. Sin embargo, una de las aplicaciones que genera bastante interés corresponde al uso de dichas nanoestructuras como biosensores para la detección de biomoléculas como ADN, proteínas, microorganismos, entre otros [23]. Principalmente debido a que permitiría la detección temprana de moléculas nocivas, por ejemplo mediante cambios en las propiedades eléctricas u ópticas de las nanoestructuras.

CAPITULO II: ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

En esta sección, se presenta un estudio de los aspectos teóricos en los cuales se fundamenta el desarrollo de sistemas basados en CNTs. Para esto, la sección se subdivide en tres líneas específicas: la primera, abarcará los efectos que causa la incorporación de nanopartículas metálicas a la superficie de los CNTs, los cuales se encuentran relacionados principalmente con las propiedades eléctricas de dichas nanoestructuras. Posteriormente, se describirán las propiedades ópticas y fotocatalíticas de estructuras híbridas compuestas por CNTs y TiO_2 , donde se podrán apreciar los efectos sobre las propiedades fotocatalíticas del semiconductor ocasionados por la incorporación de CNTs. Por último, se comentará acerca de la adición de aptámeros a la superficie interna de los CNTs y sus interacciones con otras moléculas de origen biológico.

2.1 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Nanopartículas metálicas

Temáticas como la detección de gases explosivos en la industria, el monitoreo de los gases causantes del calentamiento global, el control de un proceso químico y la caracterización de componentes atmosféricos en otros planetas, entre otros, han acentuado la importancia de detectar determinadas moléculas gaseosas, promoviendo la investigación y desarrollo de sistemas sensores de gases. En este sentido, los principales objetivos se enfocan en el desarrollo de sensores de gases capaces de actuar con alta sensibilidad y selectividad, presentar una rápida respuesta y rápidos tiempos de recuperación [24].

Los sistemas utilizados actualmente funcionan con diferentes tecnologías, entre ellas destacan ondas acústicas de superficie [25], transistores de efecto de campo [26], fibras ópticas y resistores químicos basados en el uso de óxidos de metales semiconductores [27], sistemas basados en silicio [28] y polímeros conductores [29]. El principio de funcionamiento de resistores químicos se basa en el intercambio de cargas producto de la absorción y desorción de moléculas gaseosas, por lo que el área de contacto efectiva de estos materiales juega un rol fundamental en dicho intercambio, por lo que disponer de una mayor superficie de contacto entre el sistema y el analito provee mejoras en la detección hacia éste último debido a la disponibilidad de mayores sitios de intercambio de cargas. En este sentido, resulta interesante el desarrollo de sistemas sensores de gases

los cuales incluyan nanoestructuras, debido a que estas otorgan una gran área superficial en un volumen pequeño.

El desarrollo de sensores de gases basados en Nanotubos de Carbono ha sido previamente estudiado. Los resultados obtenidos han demostrado que el uso de estas nanoestructuras presenta importantes ventajas en comparación con los sistemas basados en óxidos metálicos o polímeros conductores, entre dichas ventajas se observa una mayor sensibilidad, debido a que la estructura de los CNTs promueve la transferencia de carga, mejorando las respuestas de detección y sensibilidad hacia el analito, además, el uso de nanoestructuras otorga la posibilidad de fabricar sensores de tamaños pequeños y portables.

Sin embargo, una de los principales inconvenientes en el uso de CNTs como sensores de gases, recae en la falta de selectividad, baja sensibilidad hacia gases no afines y poca estabilidad que presentan dichos sistemas [30]. Convenientemente la falta de selectividad y sensibilidad de estos materiales puede ser remontada mediante la funcionalización o adición de diversos materiales a las paredes de los CNTs. Entre los intentos por lograr lo anterior se ha probado la adición de capas de polímeros [31], óxidos [32], grupos funcionales [33] y partículas metálicas [34]. La incorporación de estas últimas a la superficie de los CNTs puede ser realizada mediante diversas técnicas las cuales incluyen evaporación por haz de electrones [35], recubrimiento por pulverización catódica [36], deposición electroquímica [37] y deposición espontánea [38], entre otras. En general la adición de partículas metálicas como Pd, Pt o Au, es debido a que estas exhiben variadas propiedades eléctricas, químicas y físicas las cuales son sensibles a cambios en la atmosfera que los rodea [39], transmitiendo dichos cambios a la estructura electrónica de los CNTs.

Estudios de las propiedades electrónicas de estructuras compuestas por CNTs y Paladio, y CNTs dopados con nitrógeno y nanopartículas de Oro, han demostrado una alta sensibilidad hacia la detección de hidrógeno. En general estas estructuras híbridas exhiben alta sensibilidad, rápida respuesta y reversibilidad a temperatura ambiente [35,40], lo cual muchas veces no es logrado con sistemas basados en silicio, los cuales presentan un mejor rendimiento a altas temperaturas. En ambos casos la respuesta obtenida es debido a la interacción y transferencia de carga desde las moléculas

gaseosas hacia las nanopartículas metálicas dentro de los CNTs, dicho proceso genera un incremento en la conductividad eléctrica del material sensor.

En este trabajo se propone la síntesis y estudio de las propiedades eléctricas de estructuras híbridas compuestas por CNTs – Au bajo diferentes condiciones atmosféricas. El principal objetivo es la obtención de un material sensor de gases que presente un rendimiento óptimo, es decir, una rápida respuesta en presencia y ausencia de gases afines y una reproducibilidad en la obtención de las mismas.

2.2 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Dióxido de Titanio

El rápido agotamiento de las fuentes de energía tradicionales junto con la alta y creciente demanda energética, han fomentado la investigación sobre nuevas y más eficientes fuentes de energía. Por otra parte, la preocupación por la protección del medio ambiente se ha incrementado en diversos lugares del mundo, lo cual origina la búsqueda de fuentes de energía amigables con el entorno y la generación de combustible limpio; además de promover el progreso e innovación en torno a energías renovables. Entre las posibles fuentes de energía que satisfacen las necesidades anteriores se encuentra la energía solar, la cual, además de ser limpia y amigable con el entorno, es abundante, gratis, inagotable y se encuentra en todo el planeta. En la amplia gama de aplicaciones de la energía solar, la principal es su aprovechamiento en sistemas fotovoltaicos, los cuales se caracterizan por convertir la energía proveniente del sol en energía eléctrica, sin dañar al medio ambiente [41,42]. Sin embargo, existen otros métodos que nos permiten aprovechar la energía solar de manera útil, como por ejemplo el uso de fotocatalizadores los cuales nos permitirían, por medio de la transformación de moléculas, la generación y almacenamiento de energía limpia [43]. Una de las aplicaciones para el ejemplo descrito anteriormente, corresponde a la fotólisis del agua la cual consiste en la escisión de ésta molécula en hidrógeno y oxígeno por medio del uso de energía solar, lo cual da origen a un combustible limpio, como lo es el hidrógeno, el cual además puede ser almacenado y transportado. De éste modo, aplicando esta alternativa podemos abarcar tanto los problemas energéticos como los del medio ambiente.

La fotodisociación del agua ha sido investigada por más de 30 años, desde que Honda y Fujishima presentaron sus resultados donde utilizaron un electrodo semiconductor de Dióxido de Titanio (TiO_2), y su investigación se ha realizado en distintos campos como la

electroquímica, fotoquímica, química orgánica e inorgánica, entre otras. Básicamente, en este proceso, cuando un semiconductor es iluminado con una luz de energía igual o superior a su '*band gap*' o ancho de banda prohibida, un electrón de la banda de valencia es excitado hacia la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Posteriormente, este electrón es capaz de reducir H^+ en H_2 , mientras que en el hueco dejado en el semiconductor se oxida al grupo hidroxilo restante (OH^-) a O_2 [44].

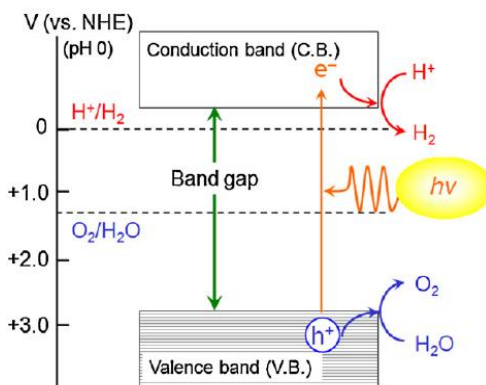


Figura 2.1 Esquema general para el proceso de Hidrólisis utilizando como fotocatalizador un semiconductor. (Esquema extraído de la referencia [44]).

Sin embargo, cabe mencionar que para lograr la escisión del agua debemos considerar los potenciales de reducción y de oxidación desde H^+ a H_2 y desde OH^- a O_2 , respectivamente. Para el primer caso, el potencial de reducción corresponde a 0 eV, mientras que para la oxidación el valor es de 1.23 eV (ambos vs ENH, Electrodo normal de Hidrógeno). Lo anterior nos indica que para llevar a cabo el proceso, el fotón que irradie al semiconductor debe poseer una energía igual o superior a 1.23 eV, la cual se encuentra en aquellos cuya longitud de onda es cercana a 1000 nm. Por otra parte, si deseamos que la reacción se lleve a cabo a una velocidad razonable deberíamos considerar un semiconductor cuyo *band gap* sea cercano a 2 eV (longitudes de onda menores a 620 nm) y si además se quiere realizar el proceso aprovechando al máximo la energía solar, sería conveniente que el *band gap* del semiconductor sea menor a 3.1 eV (correspondiente a longitudes de onda mayores a 400 nm) [44]. Otra de las variables que se debe manejar y evitar, es la posible recombinación del par electrón-hueco, dado a que si el electrón no es capaz de emigrar del semiconductor, volverá a su banda de origen recombinándose con el hueco dejado, provocando la "aniquilación" de este par o quasi

partícula también llamada excitón. Por último, aunque sería ideal trabajar con la porción del espectro electromagnético correspondiente a la luz UV dado a que posee la energía necesaria para llevar a cabo la fotólisis del agua, ésta solo corresponde a no más del 7% de la energía solar incidente a nivel atmosférico, mientras que la fracción de luz visible, a pesar de ser menos energética, es más abundante y alcanza aproximadamente el 46% de la energía que nos proporciona el sol, por lo cual sería favorable aprovecharla en procesos de fotocatalisis [45].

Actualmente, el Dióxido de Titanio ha llamado la atención de muchos investigadores debido a que corresponde a un óxido semiconductor con muchas aplicaciones como catalizador, en sensores químicos, filtros ópticos, en la esterilización de materiales, por nombrar algunos. Dicha variedad de aplicaciones se deben principalmente a sus propiedades tanto estructurales como electrónicas. Su aplicación como fotocatalizador para la lograr la disociación del agua también ha sido investigada, logrando determinar que, en comparación con otros óxidos semiconductores, el TiO_2 presenta características favorables las cuales lo posicionan como un material idóneo para llevar a cabo el proceso, como lo es su gran resistencia a la corrosión y fotocorrosión en medio acuoso, es un material en principio no-toxico por lo que los impactos en el medio ambiente debiesen ser bajos, presenta un *band gap* superior al potencial redox del agua y es de bajo costo [46].

El TiO_2 presenta tres formas alotrópicas diferentes: anatasa, rutilo y brookita, las cuales presentan estructura octaédrica, tetragonal y ortorrómbica, respectivamente. En términos de fotocatalisis, las formas anatasa y rutilo son consideradas las más interesantes, debido a que sus valores de *band gap* corresponden a 3.2 eV y 3.02 eV, correspondientemente, lo cual implica que para ambos casos su fotoactividad se presenta en longitudes de onda correspondientes a UV (bajo 385 nm para la anatasa e inferiores a 415 nm para el rutilo) [47,48].

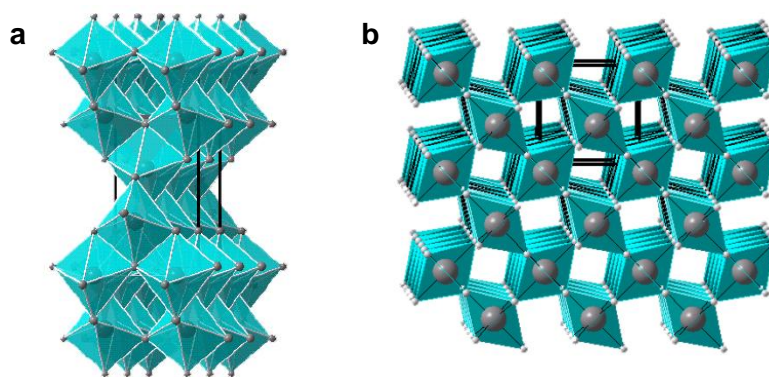


Figura 2.2. Estructuras cristalinas para (a) anatasa y (b) rutilo.

Las propiedades fotocatalíticas de estructuras híbridas de CNTs-TiO₂, también han sido investigadas, así como también distintos métodos para fabricarlos, los cuales incluyen sol-gel, *electrospinning*, electrodeposición y Deposición Química en Fase Vapor (CVD). Sin embargo la uniformidad de las películas depende del método utilizado. En éste sentido, los mejores resultados se han obtenido con CVD y *electrospinning*. Por otra parte, los resultados de fotocatalisis obtenidos para éste tipo de materiales han demostrado ser mejores que aquellos en los cuales solo se ha usado TiO₂, dado que la estructura conductiva de los nanotubos facilita la separación del electrón fotogenerado y permite que el proceso fotocatalítico de oxidación se lleve a cabo de manera más rápida y efectiva [49, 50]. Cabe mencionar que la deposición de Dióxido de Titanio sobre Nanotubos de Carbono puros corresponde a un proceso complejo, en el cual la adhesión de la capa de semiconductor no siempre es efectiva, por lo que sería necesaria la funcionalización de los CNTs, previo a la deposición de TiO₂. La adición de grupos carboxílicos (—COOH) a la superficie de los CNTs les otorga un mayor dispersabilidad en distintos medios y la presencia de estas cargas negativas favorece la deposición de complejos de Titanio de carga positiva [51].

En este trabajo se desea desarrollar un sistema híbrido compuesto por CNTs – TiO₂ el cual será depositado en formas de capas sobre sustratos de Silicio y Titanio. El principal objetivo de esta síntesis es evaluar las propiedades fotocatalíticas del sistema y su desempeño como fotocatalizador para la escisión de la molécula de agua.

2.3 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Aptámeros

Las infecciones virales y bacterianas debido a la ingesta de mariscos son bastante comunes, las cuales pueden llegar a causar efectos neurológicos graves y potencialmente mortales [52]. Estos envenenamientos representan una preocupación no sólo en el ámbito de la salud y la acuicultura, sino que además incluye a la comunidad científica promoviendo la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías capaces de detectar tempranamente este tipo de toxinas.

La Saxitoxina (STX) es una de las toxinas marinas más nocivas debido a que es responsable del síndrome de intoxicación paralítica por mariscos y se encuentra principalmente en moluscos bivalvos [53].

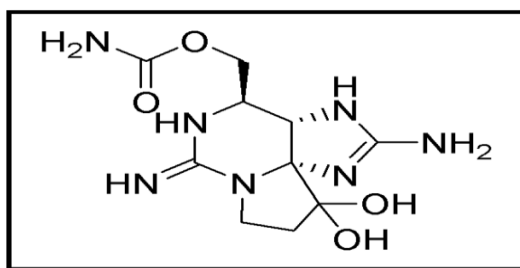


Figura 2.3 Estructura química de la Saxitoxina.

Por otra parte, los aptámeros corresponden a cadenas simples de oligonucleótidos DNA o RNA, y presentan la habilidad de unirse con gran afinidad y especificidad a moléculas diana de origen no nucleico, como lo son péptidos, proteínas, drogas, moléculas orgánicas e inorgánicas, incluyendo incluso células enteras [54]. Estas biomoléculas presentan dos aplicaciones fundamentales: primero, debido a su unión específica con ciertas moléculas o partículas, pueden ser ampliamente utilizados para aplicaciones biomédicas como lo son la entrega de drogas y por ende el desarrollo de nuevas sistemas terapéuticos [55]. Y segundo, las propiedades de los aptámeros le permiten desempeñar un papel fundamental en el desarrollo de biosensores. Lo anterior, debido a que su obtención es de bajo costo, y su estructura permite la modificación química con la finalidad de unir, ya sea, marcadores químicos para el seguimiento de estos, o bien inmovilizarlos parcialmente a soportes [56].

En este trabajo se exponen esfuerzos preliminares para el desarrollo de un sensor biológico capaz de reconocer STX, mediante la síntesis de un sistema basado en estructuras híbridas compuestas por Nanotubos de Carbono y aptámeros.

Hipótesis

- La incorporación de nanopartículas metálicas al interior de los CNTs ocasionará alteraciones en el transporte eléctrico de los primeros.
- La deposición de una capa de CNTs intermedia entre TiO_2 y un sustrato conductor mejorará las capacidades fotocatalíticas del semiconductor.
- La incorporación e interacción de biomoléculas al interior de los CNTs ocasionará variaciones en su diámetro interno, lo cual podrá ser observado a través de Espectroscopía de Interferencia Reflectométrica.

Objetivos

Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar estructuras híbridas basadas en Nanotubos de Carbono, estudiar y evaluar las aplicaciones de los sistemas generados.

Objetivos específicos:

- Sintetizar Nanotubos de Carbono mediante la técnica de Deposición Química utilizando plantillas de óxido de aluminio anodizado y catalizadores de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Estudiar las propiedades eléctricas de estructuras híbridas Au – CNT y evaluar su aplicación como sensores de gases a través de mediciones de resistencia eléctrica.
- Estudiar las propiedades fotocatalíticas de sistemas híbridos CNT – TiO_2 evaluar su utilización como fotocatalizador mediante ensayos de fotocorriente.
- Estudiar sistemas compuestos por CNTs y aptámeros y evaluar su aplicación como sensores de bío – moléculas utilizando la técnica de Espectroscopía de Interferencia Reflectométrica.

CAPITULO III: SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de Alúmina nanoporosa sobre sustrato de Silicio y autosoportada

La preparación de las membranas nanoporosas de Oxido de Aluminio Anodizado (AAO, por sus siglas en inglés) es realizada en el laboratorio del Dr. Samuel Hevia, en el Departamento de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

3.1.1 Síntesis de Alúmina nanoporosa sobre sustrato de Silicio

La formación de nanoporos en la membrana se lleva a cabo electroquímicamente mediante la anodización de películas de aluminio, previamente depositadas sobre sustratos u obleas de Silicio (111) (pulido, tipo n) mediante evaporación por haz de electrones. El montaje utilizado está conformado por una celda electroquímica de dos electrodos, donde el ánodo corresponde a un sustrato de silicio con un depósito de aluminio de 5 μm de espesor, mientras que el cátodo lo compone una placa de acero inoxidable. Se utiliza ácido oxálico de concentración 0.3 M como electrolito (Figura 3.1).

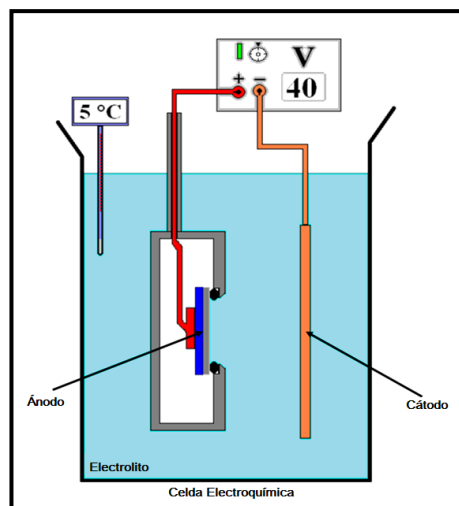


Figura 3.1 Esquema del montaje utilizado en la síntesis de la membrana de AAO.

La formación de los poros de la membrana de AAO se llevó a cabo en dos etapas de anodización; donde fueron controlados el voltaje, la corriente y la temperatura del electrolito. La primera anodización fue llevada a cabo aplicando un voltaje de 40 V, a una temperatura de 5 °C durante un período de 3 horas. Posteriormente, los poros de AAO

formados fueron removidos sometiendo a la membrana a un tratamiento térmico a 60 °C en una solución acuosa de ácido crómico 1.8 % p/p y ácido fosfórico 6 % p/p durante 15 minutos. Luego se realizó un segundo proceso de anodizado bajo las mismas condiciones que el primero, donde se obtiene un arreglo hexagonal de poros cuyos diámetros varían entre 50 – 80 nm y un grosor de membrana entre 1 – 5 µm.

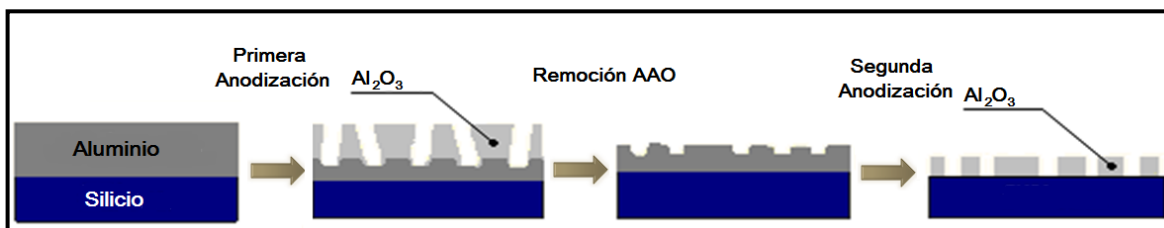


Figura 3.2 Representación de los procesos de formación y remoción de AAO para la síntesis de poros en la membrana soportada en silicio.

Finalmente la membrana es sometida a un ataque químico con el objetivo de ensanchar los poros y remover la capa de AAO de la zona inferior de estos, sin alterar el orden de los mismos. Para este procedimiento, la membrana es sumergida en ácido fosfórico (5% p/p) durante 50 minutos a temperatura ambiente.

3.1.2 Síntesis de Alúmina nanoporosa autosoportada

La preparación de membranas nanoporosas de AAO autosoportadas es lograda utilizando la técnica de anodización en dos pasos y tratamientos similares a los utilizados para las membranas soportadas en silicio.

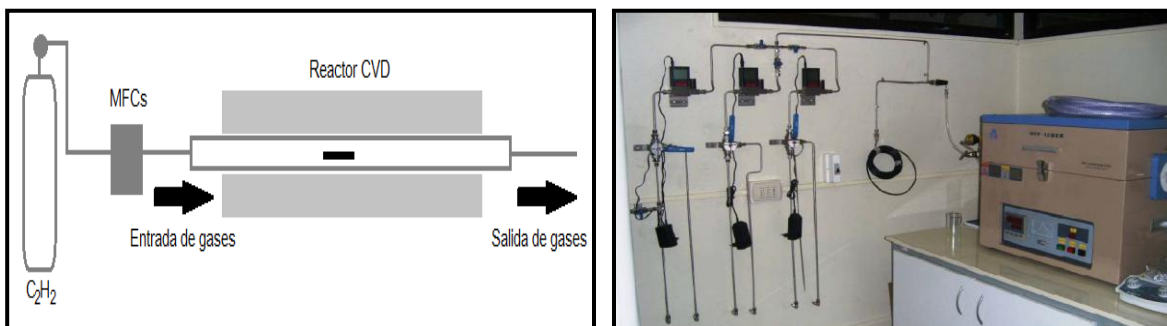
Este tipo de membranas autosoportadas, son obtenidas utilizando una chapa de aluminio (99.999% de pureza y 0.13 mm de espesor), la cual es lavada una vez con detergente, y posteriormente, con acetona y agua sucesivamente. Luego, la chapa de aluminio es sometida a un tratamiento térmico a 350 °C durante una hora en una atmosfera de aire. Después se realiza un ataque químico, primero con NaOH al 5 % p/p y luego con una disolución ácido nítrico diluido. Este procedimiento es seguido por un proceso de pulido, el cual consta de un pulido mecánico utilizando mallas de alúmina (0.3 y 0.05 µm) y un ciclo de 1 minuto de electropulido a 15 V, en una solución conformada por ácido sulfúrico (40 %), ácido fosfórico (59 %) y glicerina (1 %). Finalmente la muestra es sometida a una primera etapa de anodización a 40 V durante 6 horas, utilizando ácido oxálico 0.3 M como

electrolito y una temperatura de 20 °C. El resultado de la anodización es atacado químicamente con una disolución de ácido fosfórico (5 %) y ácido crómico (1.8 % p/p) durante 12 horas a temperatura ambiente. Se realiza un segundo proceso de anodización repitiendo las condiciones utilizadas en el primero, y el aluminio remanente es removido utilizando una disolución de CuCl_2 (0.1 M) en HCl (20 %) a temperatura ambiente. Un último tratamiento con ácido fosfórico al 5 % y a temperatura ambiente permite eliminar la capa de AAO situada al fondo de los poros, dejándolos abiertos; mientras que un tratamiento posterior con ácido fosfórico (0.085 M) a 37 °C durante 15 minutos proporciona un ensanchamiento del poro. Mediante este procedimiento es posible obtener membranas de AAO autosoportadas con un espesor cercano a 50 μm y un arreglo de poros ordenados.

3.2 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Nanopartículas de Oro

3.2.1 Síntesis de los Nanotubos de Carbono

La síntesis de los Nanotubos de Carbono fue realizada a través del método de Deposición Química en fase Vapor (CVD). El montaje experimental utilizado consiste en un horno provisto de un reactor tubular de cuarzo, el cual puede ser alimentado por distintos gases mediante tuberías de acero inoxidable, las cuales transportan gases como Argón, Acetileno, Hidrógeno y Oxígeno. Los flujos de gases son manejados mediante Controladores de Flujo Másico (MFCs). Adicionalmente el sistema CVD permite el acoplamiento de un sistema de vacío para realizar síntesis a bajas presiones.



Figuras 3.3 y 3.4. A la izquierda, un esquema del montaje empleado. A la derecha una fotografía del sistema CVD utilizado.

Para la síntesis de los CNTs se utilizó como plantillas o moldes de crecimiento membranas nanoporosas de óxido de aluminio anodizado autosoportadas (AAO), cuya preparación fue descrita en el apartado anterior. Las membranas fueron ingresadas al sistema CVD y calentadas a una velocidad de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en presencia de O_2 (100 sccm) (sccm: *standard cubic centimeters per minute*). Cuando el sistema alcanzó los $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, se reemplazó el flujo de O_2 por Ar (100 sccm). Transcurridos cinco minutos, se ingresó de manera adicional acetileno (25 sccm) al sistema durante diez minutos. El acetileno corresponde a la fuente precursora de átomos de carbono, los cuales son obtenidos de la descomposición de dicho gas. Las unidades de carbono generadas se condensan dentro de los poros de la membrana de AAO dando paso a la formación de los CNTs en ellos.

3.2.2 Incorporación de nano-partículas de Oro a los CNTs

La incorporación de nanopartículas de oro al interior de los CNTs se llevó a cabo mediante dos procedimientos, en los cuales se utilizaron disoluciones de ácido cloraurico (HAuCl_4) de concentraciones 0.001 M y 1 M, respectivamente. El primer método consistió en sumergir la membrana que contenía las nanoestructuras, CNTs – AAO, completamente en la solución de concentración 0.001 M antes mencionada, por un período de 24 horas. Mientras que para el segundo método se depositó 40 μL de la solución de concentración 1 M directamente sobre la cada lado de una membrana ($\sim 1 \times 1 \text{ cm}^2$) que contenía los CNTs. Las muestras fueron nombradas como Au-CNT-A y Au-CNT-B, respectivamente.

Posteriormente, ambas muestras fueron secadas a 150 °C en una atmosfera de Ar (100 sccm) durante 30 minutos, para luego ser sometidas a un proceso de calcinación a 350 °C en presencia de un flujo de O_2/Ar durante 1 hora. Luego se realizó un proceso de reducción durante 1 hora a 450 °C, en el cual se reemplazó el flujo de O_2 por H_2 . Finalmente, las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente en atmosfera de Ar.

3.2.3 Purificación de los híbridos CNTs – Au.

La membrana de AAO fue removida mediante la inmersión completa de la estructura en una solución de NaOH (5%) por un periodo de 24 horas. Durante este tiempo, se realizaron 3 ciclos de ultrasonido de 15 minutos cada uno, los cuales se realizaron en los tiempos 0, 12 y 24. La purificación se completó luego de que las muestras fueran centrifugadas 3 veces, descartando el sobrenadante en cada oportunidad, y utilizando agua y 2-propanol para dispersarla. Las muestras fueron secadas a 150 °C, durante 1 hora y en presencia de Ar.

3.2.4 Deposición de CNTs y CNTs – Au sobre Micro – Electrodo Interdigitados

Con la finalidad de testear las propiedades eléctricas de las muestras preparadas previamente, una porción de cada una; es decir, de los CNTs puros y las estructuras híbridas CNTs – Au preparadas por ambos métodos, fue dispersada en 2-propanol. Posteriormente, estas fueron depositadas mediante goteo con microjeringa sobre soportes compuestos por Micro – Electrodo Interdigitados (IME) y secados a 70 °C por 10 minutos aproximadamente. Los micro – electrodos corresponden a electrodos de

platino de 5 μm de espesor y que presentan una separación de 15 μm entre ellos, incrustados en un chip de cerámica. Una representación de los mismos puede ser observada en la imagen número 3.5, a continuación.

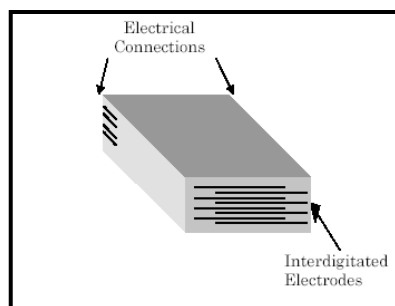


Figura 3.5. Representación de un Micro – Electrodo Interdigitado.

3.2.5 Caracterización de los híbridos CNTs – Au.

3.2.5.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se realizó la caracterización mediante TEM para las muestras de CNTs puros y también para aquellos que contenían nanopartículas de oro, con la finalidad de ratificar la presencia y determinar el grado de incorporación de éstas dentro de las nanoestructuras tubulares.

Para la caracterización de las muestras mediante TEM, luego de su purificación, se tomó una pequeña porción de cada una y se procedió a dispersarlas cada una en 2-propanol con la ayuda de un baño ultrasónico por 5 minutos. Posteriormente se tomó una gota de cada solución y fueron depositadas en rejillas de cobre cubiertas con carbón. Las mediciones fueron realizadas utilizando un microscopio electrónico marca Jeol, modelo JEM 1200EX, el cual presenta una resolución cercana a los 4 Å y un voltaje de aceleración de 120 kV.

3.2.5.2 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDS)

Se realizó una caracterización morfológica más detallada de las nanopartículas de oro mediante HRTEM. Complementariamente se efectuó un análisis elemental de la muestra mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La preparación de las muestras fue realizada de la misma manera que se hizo para TEM. Las mediciones de HRTEM se realizaron utilizando un equipo marca Jeol, modelo JEM 2100, con una resolución cercana a los 0.19 Å, un voltaje de aceleración de 200 kV y equipado con un detector de Energía Dispersiva de rayos X (EDS), marca Noran Instrument. Las imágenes fueron capturadas utilizando una cámara CCD marca Gatan, modelo MSC 794.

3.2.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizó microscopía SEM para las muestras de CNTs – Au depositadas sobre los soportes IME, con la finalidad de determinar el grado y homogeneidad del recubrimiento de los micro - electrodos.

Para la caracterización por SEM, se utilizó un microscopio SEM marca LEO, modelo 1420VP, el cual operaba con voltajes de aceleración de electrones entre 10 y 20 kV.

3.2.5.4 Caracterización eléctrica

Se realizaron medidas de resistencia eléctrica para muestras de CNTs e híbridos Au-CNTs utilizando micro – electrodos interdigitados. Los IME fueron dispuestos en una cámara y expuestos a distintas concentraciones de gases mientras se determinaba su resistencia eléctrica. Las mediciones fueron realizadas utilizando un pico-amperímetro Keithley 6847 y una tensión equivalente a 1 volt. Se utilizó Argón como gas de referencia y se evaluó la sensibilidad de las muestras hacia Hidrógeno y Acetileno, la cual es determinada a través de variaciones en los valores de resistencia eléctrica.

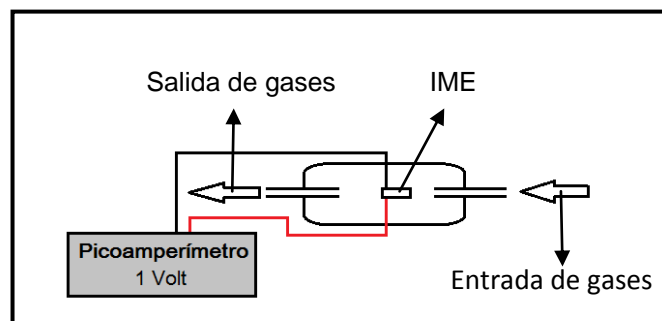


Figura 3.6. Esquema del montaje utilizado para la caracterización eléctrica de las muestras.

3.3 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Dióxido de Titanio

3.3.1 Síntesis de los Nanotubos de Carbono

La síntesis de los CNTs ha sido realizada a través de la técnica de Deposición Química en fase Vapor (CVD), utilizando el montaje detallado en la sección anterior. Se utilizó acetileno como precursor de los nanotubos, el cual fue descompuesto sobre catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃. Se ingresó al reactor 0.1 g del catalizador antes mencionado y la temperatura se elevó a una velocidad de 20 °C por minuto en una atmósfera de Argón e Hidrógeno (200 y 100 sccm, respectivamente) hasta 800 °C. Una vez que el sistema alcanzó dicha temperatura, ésta se mantuvo durante 10 minutos en los cuales se produjo la activación del catalizador metálico. Posteriormente se ingresó acetileno (40 sccm) al sistema durante un período de 30 minutos. Cuando se cumplió el tiempo de síntesis se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente. Bajo estas condiciones se obtienen CNTs que presentan un diámetro aproximado de 27 nm.

3.3.2 Purificación y tratamiento térmico

Los CNTs obtenidos fueron purificados en primera instancia mediante tratamiento con ácido clorhídrico de concentración 3 M, con el cual se logró la remoción de las partículas paladio, y posteriormente tratadas con hidróxido de sodio al 5 % p/v para remover la alúmina del catalizador. Luego las nano – estructuras fueron filtradas y lavadas con abundante agua destilada y desionizada, para lo cual se utilizó un sistema de micro – filtración con membranas porosas de nitrato de celulosa, cuyos poros presentaban un diámetro de 0.47 μ m. Finalmente, las muestras fueron secadas a 120 °C durante un período de 4 horas.

Adicionalmente, se sometió a las muestras a un tratamiento térmico a 2600 °C durante 3 horas en atmósfera de argón con la finalidad de obtener nanoestructuras con un mayor grado de grafitización.

3.3.3 Deposición de CNTs sobre sustratos de Silicio y Titanio

Para la deposición de los sobre sustratos de Silicio y Titanio (2 x 2 cm² cada uno), se tomaron aproximadamente 5 μ g de CNTs y fueron dispersados en 10 mL de Dimetilformamida (DMF), para lograr una dispersión más homogénea se realizó

ultrasonido por 40 minutos aproximadamente. Posteriormente y con ayuda de un atomizador se procedió a formar una película delgada y homogénea sobre cada sustrato, finalmente fueron secadas a 100 °C durante 15 minutos.

3.3.4 Síntesis de Dióxido de Titanio (TiO_2) sobre los CNTs

Se realizó la síntesis de una película delgada de TiO_2 sobre las estructuras compuestas por CNTs – Si y CNTs –Ti, respectivamente. Se utilizó la técnica CVD y Tetraisopropóxido de Titanio (TTIP) como precursor. Adicionalmente, se acopló a la salida de gases del sistema una bomba de vacío de modo de facilitar el ingreso de los vapores del precursor al sistema.

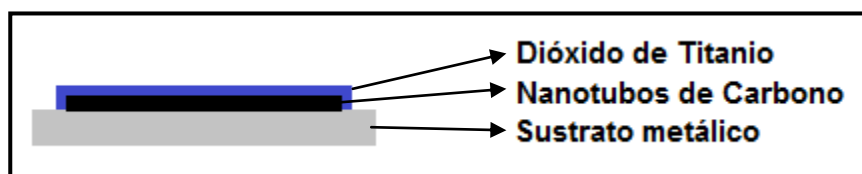


Figura 3.7. Esquema correspondiente a la deposición de CNTs y TiO_2 sobre los sustratos metálicos silicio y titanio.

Para la síntesis, se dispuso dentro del tubo reactor del aparato CVD dos botes de cuarzo, los cuales contenían 0.5 mL de TTIP y la muestra correspondiente; cabe mencionar que el bote que contenía TTIP se dispuso al comienzo del tubo de cuarzo, fuera de la zona de calentamiento del CVD; mientras que la muestra se ubicó exactamente al principio de la zona de calentamiento del sistema CVD. Luego de ingresar ambos botes, se elevó la temperatura del sistema CVD hasta 400 °C en presencia de argón (100 sccm). Una vez alcanzada dicha temperatura, se procedió a calentar el bote que contenía TTIP con una pistola de aire caliente y se cesó el flujo de argón. Posteriormente, se esperó a que el sistema CVD alcanzara una temperatura de 500 °C y el precursor se encontrara a aproximadamente 150 °C, para encender la bomba de vacío durante 15 minutos, tiempo que corresponde a la síntesis y deposición de TiO_2 . Finalmente, se dejó enfriar el sistema completo hasta temperatura ambiente.

3.3.5 Mediciones de fotocorriente / evaluación fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo en el laboratorio del Dr. Samuel Hevia, ubicado en el Departamento de Física de la Universidad Católica de Chile.

El montaje experimental utilizado para la caracterización fotocatalítica del sistema, consistió en una celda foto-electroquímica de vidrio, la cual presentaba una ventana de cuarzo que permitía iluminar adecuadamente la muestra. Se trabajó con un arreglo de tres electrodos donde el electrodo de trabajo estaba compuesto por la muestra, mientras que el contra-electrodo y el electrodo de referencia correspondieron a un alambre de platino y un electrodo de Ag/AgCl (KCl 1 M), respectivamente.

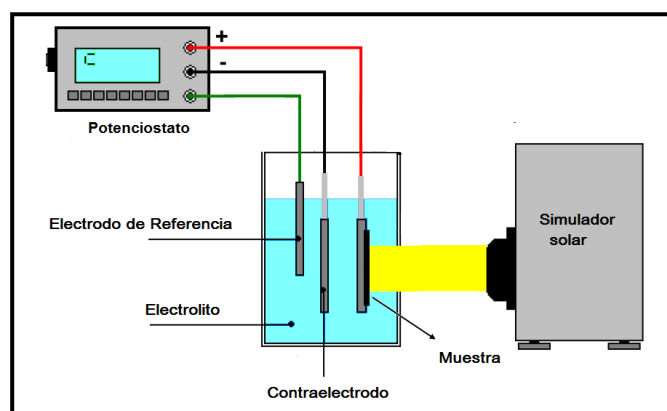


Figura 3.8. Esquema del montaje utilizado para la caracterización por fotocátalisis.

Durante las mediciones, se utilizó un simulador solar de provisto de una lámpara de Xenón de 150 W (Newport – Oriel Instruments 96000) para iluminar la muestra, y un potencióstato modelo EZstat –Pro (Nu-Vant System Inc.) con el cual se aplicó un barrido de voltaje a la muestra y a la vez se midió la respuesta en fotocorriente. Como electrolito se utilizó una solución de KCl 0.1 M. Para sumergir la muestra en la solución electrolítica, se utilizó un soporte de teflón que presentaba un orificio circular de aproximadamente $\sim 14 \text{ mm}^2$, el cual permitía colocar en contacto el material fotocatalítico de la muestra con el electrolito.

3.4 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Aptámeros

3.4.1 Síntesis de los Nanotubos de Carbono sobre AAO -Si

La síntesis de las nanoestructuras se realizó utilizando como plantilla una membrana de Óxido de Aluminio Anodizado soportada en Silicio (AAO - Si), mediante la técnica de Deposición Química en Fase Vapor (CVD) (ambos descritos previamente).

Las membranas AAO -Si utilizadas presentaban un tamaño aproximado de 2 x 2 mm, y durante cada síntesis se dispuso cinco de ellas dentro del reactor (ver imagen 10). Se elevó la temperatura del sistema hasta 650 °C en presencia de argón. Una vez alcanzada dicha temperatura se ingresó acetileno al sistema durante un período de dos minutos. Posteriormente se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente.

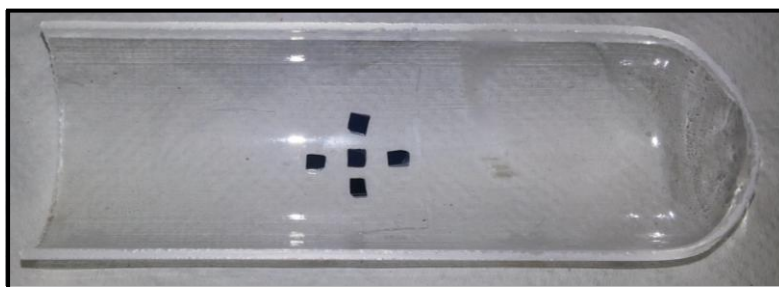


Figura 3.9. Disposición de las plantillas de AAO – Si para la síntesis de CNTs.

3.4.2 Incorporación de Aptámeros y Saxitoxina

Posterior a la síntesis de las nanoestructuras, se procedió a la incorporación de las estructuras de origen biológico: aptámeros y saxitoxina (STX), al interior del sistema. Cabe recordar que la superficie externa de los nanotubos de carbono se encuentra en contacto directo con la membrana de AAO - Si, por lo que la incorporación de las bio - moléculas, sólo podría producirse al interior de los CNTs.

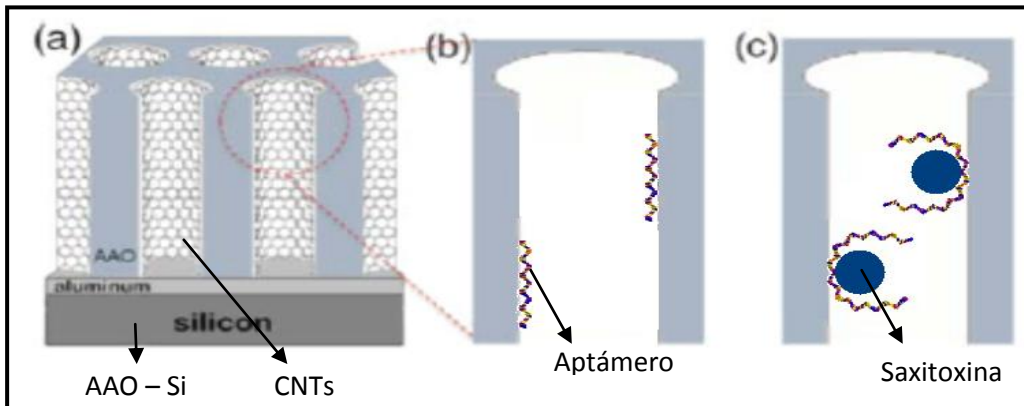


Figura 3.10 Esquema correspondiente a la incorporación de aptámeros al interior del sistema CNTs – AAO – Si.

Se utilizó el aptámero “HandyAp” (Sintetizado por *Integrated DNA Technologies*) y para llevar a cabo su incorporación al sistema se procedió a preparar dos disoluciones de concentraciones 2 y 10 μM , de las cuales se goteó una alícuota de 5 μL sobre dichas membranas. Posteriormente, estas fueron secadas a 70 $^{\circ}\text{C}$ durante un período de 15 minutos. Finalmente, se realizó la incorporación de STX al sistema, para lo cual se prepararon disoluciones de STX cuyas concentraciones fluctuaban entre 0.2 y 10 μM . De manera similar al procedimiento realizado para el aptámero, se depositó una alícuota de 5 μL sobre las membranas y posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente.

3.4.3 Espectroscopía de Interferencia Reflectométrica

La interacción entre las biomoléculas y los sustratos fue evaluado mediante Espectroscopía de Interferencia Reflectométrica. Esta técnica se basa en la interferencia que se produce cuando una luz blanca luego de tocar una superficie. El patrón de interferencia obtenido corresponde al producto entre el índice de refracción y grosor del material. Por lo que las variaciones en el grosor del nanoporos, debidas a la incorporación de un analito, provocan cambios en el patrón de interferencia los que dan cuenta del cambio en el espesor óptico.

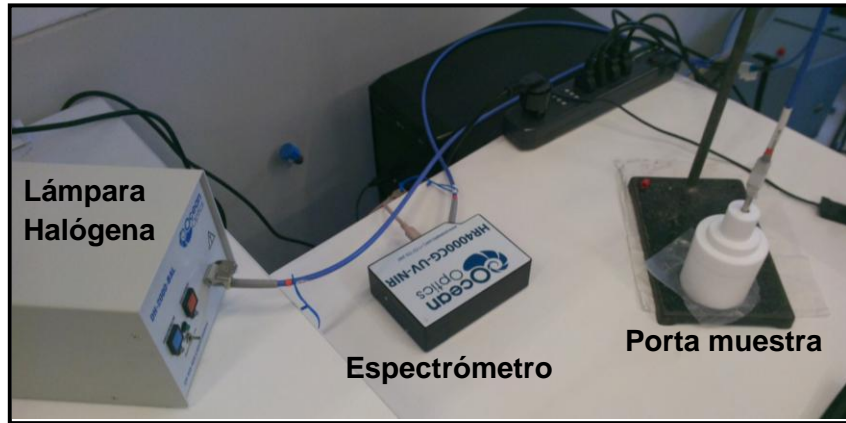


Figura 3.11. Montaje utilizado para Espectroscopía de Interferencia Reflectométrica.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Síntesis de Alúmina nanoporosa sobre sustrato de Silicio y autoportada

La formación de poros en las membranas de AAO soportada en Silicio y autoportada, así como el orden de los mismos, fue ratificado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En las imágenes 4.1 y 4.2a muestran una vista superior (perpendicular a la superficie) de las membranas AAO – Si y AAO autoportada, respectivamente; así como una vista lateral de ésta última membrana (figura 4.2b).

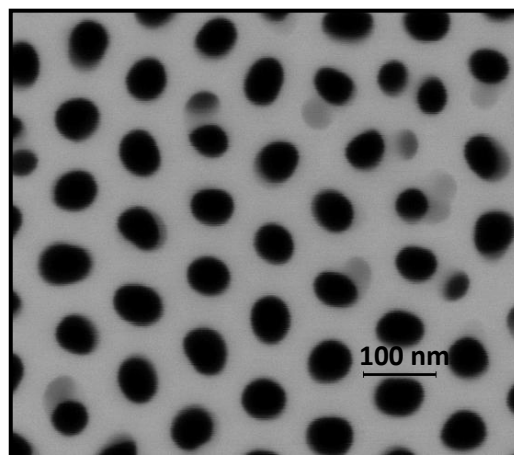


Figura 4.1 Imagen SEM correspondiente a la superficie de la membrana AAO – Si.

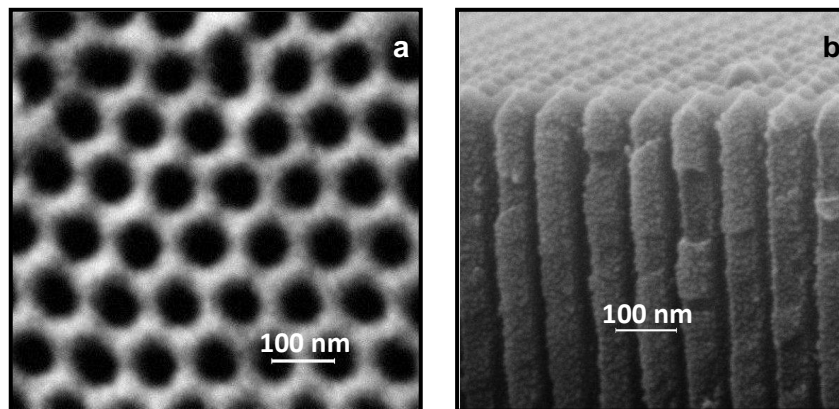


Figura 4.2. Imágenes SEM correspondientes a: (a) vista superior y (b) vista lateral de la membrana nanoporosa de AAO autoportada.

En las imágenes anteriores queda demostrado el gran orden y uniformidad en la distribución de los nanoporos en las membranas de AAO soportada en Silicio y autosoportada.

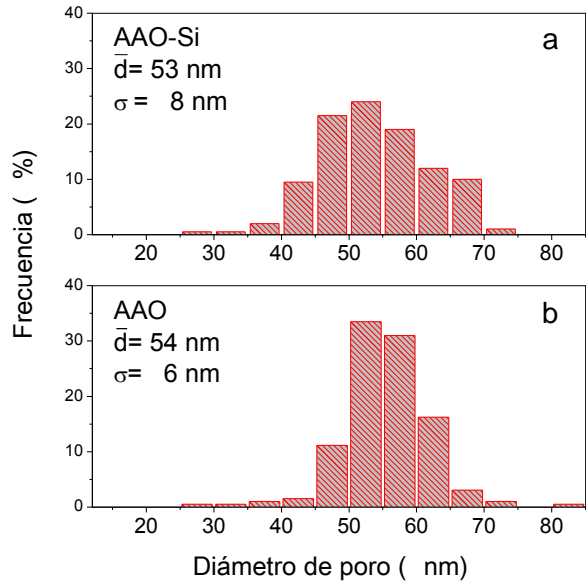


Figura 4.3. Histogramas correspondientes a la relación entre los diámetros de poro observados y su frecuencia en las membranas AAO – Si (gráfico a) y AAO autosoportada (gráfico b).

Los gráficos mostrados en la figura 4.3 relacionan los diámetros de los poros observados para las membranas AAO – Si y AAO, y sus respectivas frecuencias. Los diámetros promedios de los poros fueron similares para ambas membranas, los cuales correspondieron a 53 nm y 54 nm para la membrana soportada en Silicio y la autosoportada, respectivamente. Adicionalmente, se obtuvo una desviación estándar de 8 nm para la membrana AAO – Si y 6 nm para AAO, lo que denota una mayor homogeneidad de estos últimos. El espesor de las membranas AAO soportada en silicio y autosoportada correspondió aproximadamente a 2 y 100 micrones respectivamente.

Las diferencias observadas en el orden de los poros sintetizados podrían deberse a los tiempos utilizados en el primer proceso de anodización, el cual es responsable de la formación preliminar de los poros e influyen directamente sobre el orden, calidad y homogeneidad de los mismos. A su vez, el tiempo de la primera anodización depende

directamente del grosor del film de aluminio utilizado. Se ha comprobado que mientras más prolongado sea el primer proceso de anodización, se obtienen poros más homogéneos y de mejor calidad. Lo anterior fue logrado para la alúmina autosoportada, para la cual se aplicó un mayor tiempo de anodización, debido al grosor del film de aluminio utilizado.

4.2 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Nanopartículas de Oro

Para llevar a cabo la caracterización por microscopía electrónica de transmisión, las muestras preparadas, CNTs e híbridos Au – CNTs, debieron ser liberadas de la membrana AAO. El proceso de disolución de la plantilla nanoporosa se realizó utilizando una disolución de NaOH (5 %). La figura 4.4 muestra una imagen TEM de los CNTs luego de la disolución de la alúmina y posterior purificación.

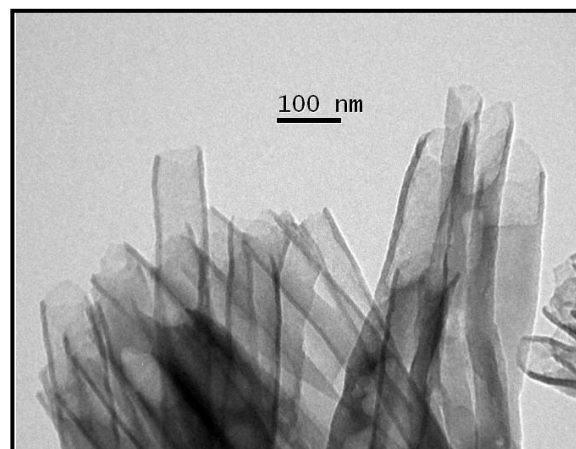


Figura 4.4. Imagen TEM correspondiente a CNTs sintetizados en membrana de AAO mediante CVD, tiempo de síntesis 10 minutos.

El contraste de la imagen TEM anterior nos permite visualizar las paredes y el interior de las nanoestructuras sintetizadas, revelando una estructura tubular. Además, se puede apreciar que el diámetro externo de dichas nanoestructuras es semejante en cada una de ellas. De forma similar, el grosor o ancho de las paredes de los CNTs se observa bastante homogéneo, el cual se estima que es cercano a 7 nm; también es posible determinar que los extremos de los CNTs se encuentran abiertos. En la imagen se demuestra que la forma tubular de las nanoestructuras permite alojar partículas o moléculas en su interior, además, sus extremos abiertos permite el ingreso de las mismas.

En las figuras 4.5 (a) y (b) se muestran las imágenes TEM de las estructuras híbridas de nanopartículas metálicas al interior de los CNTs luego de la disolución de la membrana de AAO.

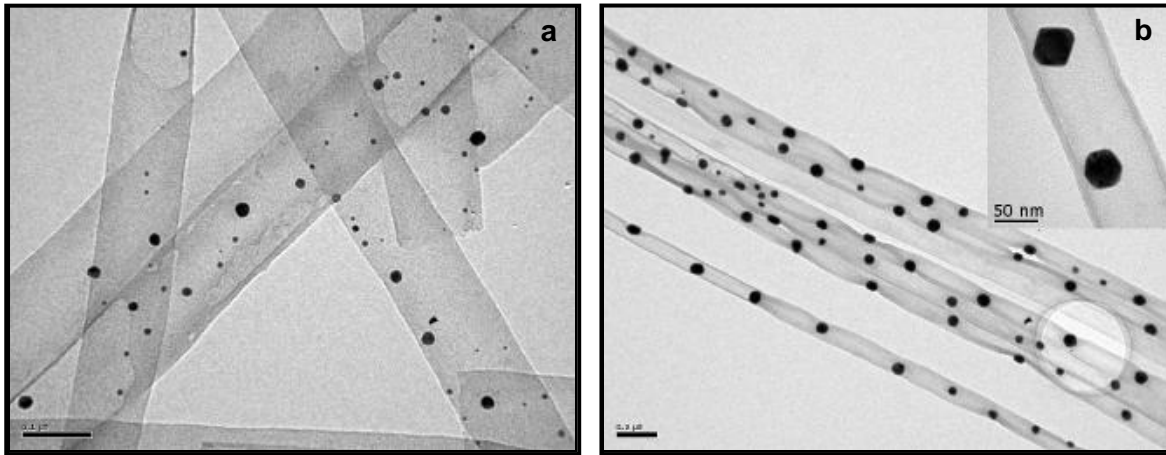


Figura 4.5. Imágenes TEM correspondientes a las muestras (a) Au – CNT – A y (b) Au – CNT – B, obtenidas mediante los métodos de inmersión y goteo, respectivamente.

En las imágenes de la caracterización por TEM se observan puntos oscuros dentro de los CNTs correspondientes a las nanopartículas de oro, corroborándose la incorporación de éstas. Además se evidencia que las nanopartículas metálicas pertenecientes a la muestra Au – CNT – A, presentan gran homogeneidad en su tamaño. Por otra parte, en la muestra Au – CNT – B, se percibe una menor homogeneidad en el tamaño. Cabe señalar que la formación de partículas metálicas de mayor tamaño ocasiona leves deformaciones en las paredes de los CNTs, como se observa en la imagen 4.5 b. La imagen insertada en el extremo superior derecho de esta última imagen, corresponde a una ampliación de la muestra Au – CNT – B, donde se puede observar en mayor detalle la naturaleza facetada de estas partículas y su adhesión a la superficie interna de los CNTs. Por último, se estima que el grado de recubrimiento de nanopartículas de oro no supera el 10 % en ambos casos.

En la figura 4.6 se presentan los diámetros de las nanopartículas de oro y sus frecuencias en las respectivas muestras. Para la muestra Au – CNT – A, en la cual la incorporación de oro fue realizada mediante el método de inmersión, se observa un rango de diámetros los cuales van desde 2,5 nm a 21 nm aproximadamente. Para esta muestra, se determinó un tamaño promedio de nanopartículas de oro correspondiente a 9,4 nm y una desviación

estándar de 5,3 nm. Por otra parte, la muestra Au – CNT – B, a la cual se le incorporó nano partículas de oro mediante goteo, los diámetros de las dichas nano partículas se encuentran en un rango mayor, el cual se encuentra entre 24 y 79 nm; obteniéndose un diámetro promedio de 52,5 nm y una desviación estándar de 13,1 nm. Las diferencias observadas en los tamaños y abundancia de las nano partículas podrían deberse al uso de soluciones de distinta concentración, dado que al utilizar una concentración más alta (muestra B) se encuentra disponible una mayor cantidad de compuesto precursor para la formación y crecimiento de nanopartículas.

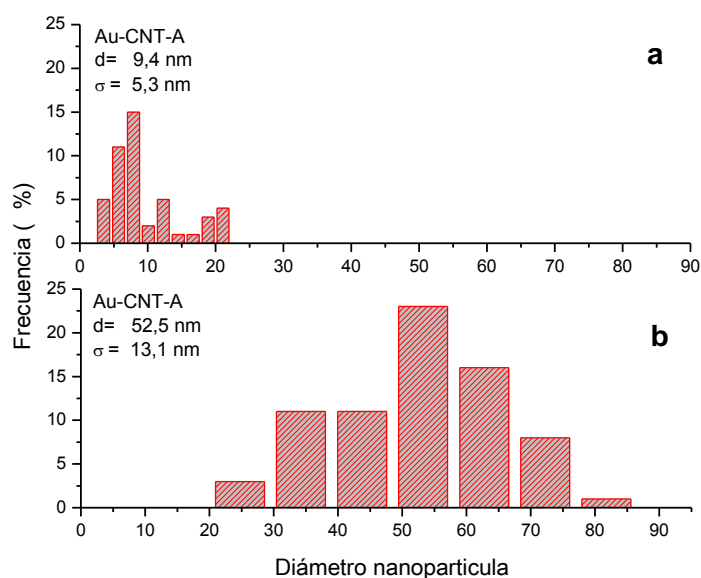


Figura 4.6. Histogramas correspondientes a los diámetros de las nano partículas de oro y sus frecuencias en las muestras (a) Au – CNT – A y (b) Au – CNT – B.

Mediante HRTEM fue posible observar en mayor detalle las características estructurales de las nanopartículas de oro al interior de los CNTs. Los resultados obtenidos para las muestras Au – CNT – A y Au – CNT – B se muestran en la imagen 4.7.

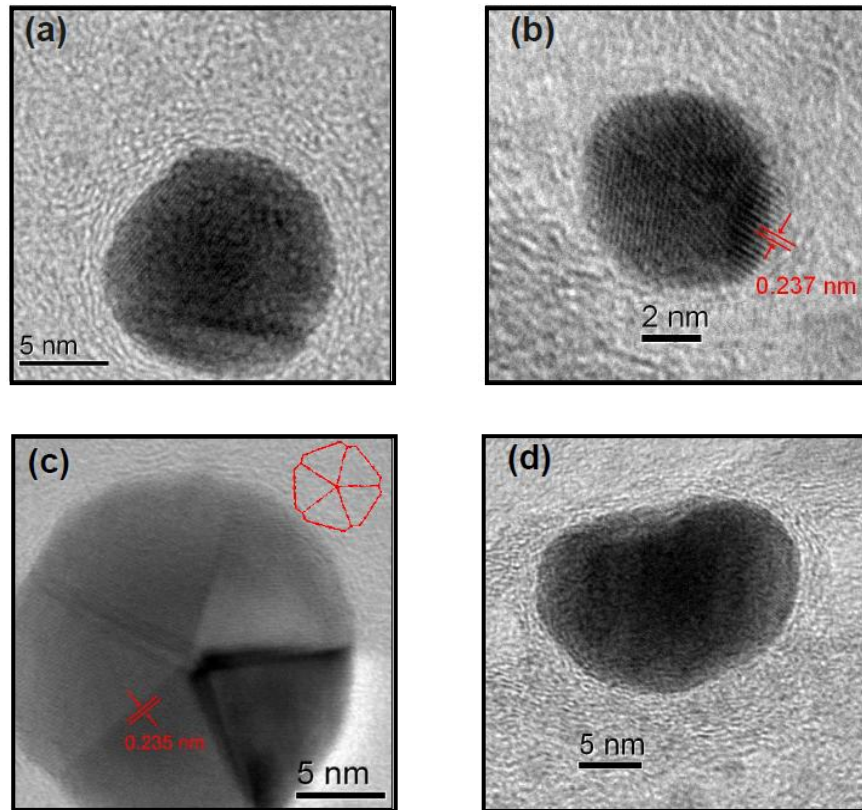


Figura 4.7. Imágenes HRTEM correspondientes a la muestra Au – CNT – A, donde se detalla la incorporación de nanopartículas de oro al interior de los CNTs.

Las imágenes obtenidas mediante HRTEM permiten determinar la estructura de las nanopartículas incorporadas. Estas presentan diversas formas y algunas pueden identificarse con poliedros regulares como el caso de la figura 4.7c la cual se asemeja a la proyección bidimensional de un decaedro. Además, es posible observar planos de red que se extienden a lo largo de las nanopartículas y revelan una naturaleza cristalina. A partir de estas imágenes es posible también determinar un espaciado interplanar cercano a 2.35 \AA , el cual corresponde al observado en nanopartículas de oro con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) y planos cristalinos (111) [57].

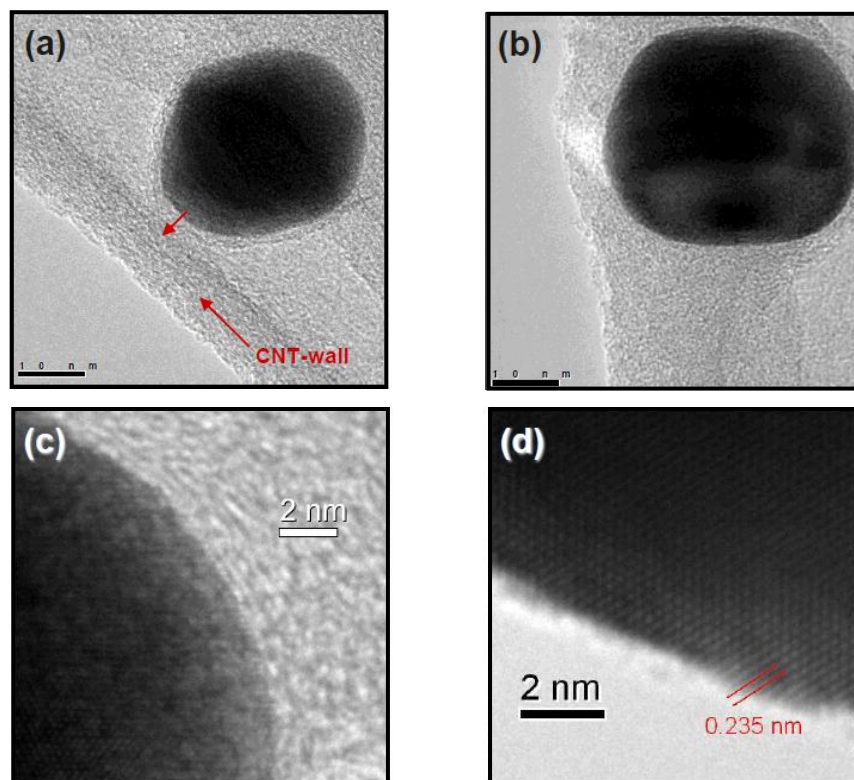


Figura 4.8 Imágenes HRTEM correspondientes a la muestra Au – CNT – B, donde se detalla la incorporación de nanopartículas de oro al interior de los CNTs.

En las imágenes HRTEM obtenidas para la muestra Au – CNT – B se puede observar en detalle la incorporación de las nanopartículas de oro al interior de los CNTs (fig 4.8a), donde además se distingue que estas se encuentran unidas a la superficie interna de la pared del CNT por una capa de átomos de carbono que rodea a la nanopartícula metálica.

Adicionalmente al análisis de imágenes de microscopía electrónica se recolectó las señales de rayos-X característicos provenientes de la muestra para verificar la composición elemental de las estructuras sintetizadas. La figura 4.9 y tabla 4.1 muestra los resultados del análisis EDS para la muestra Au-CNT-A mientras que la figura 4.10 y tabla 4.2 presenta los resultados para la muestra Au-CNT-B.

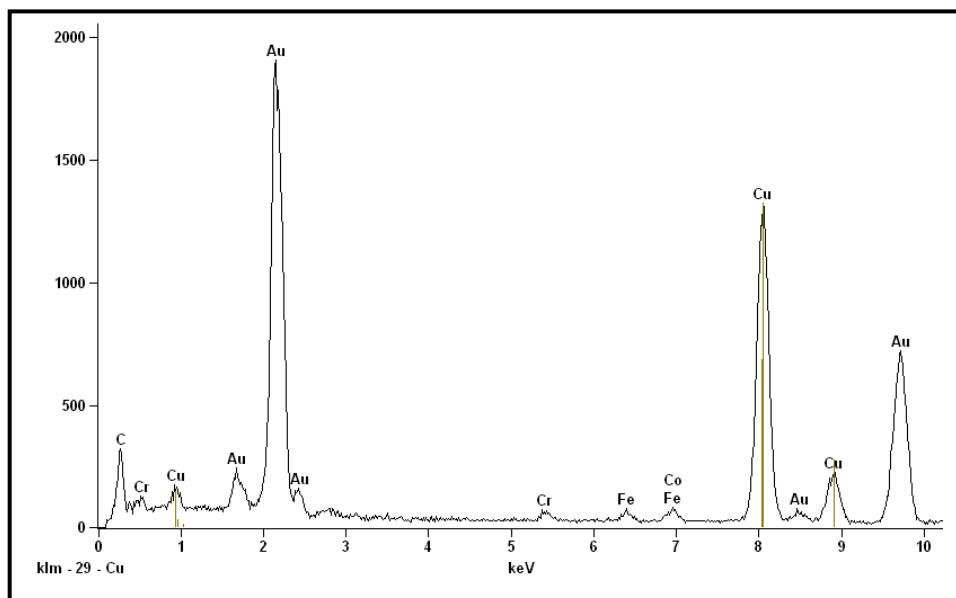


Figura 4.9. Espectro EDS obtenido para la muestra Au – CNT – A.

Tabla 4.1. Porcentaje de peso y porcentaje atómico obtenidos del análisis EDS para la muestra Au – CNT – A.

Elemento	% Peso	% Atómico
C	93.38	99.48
Au	6.06	0.39

El espectro EDS resultante para la muestra Au – CNT – A nos entrega información acerca de los elementos presentes en ella y las relaciones en las que se encuentran. El espectro y los datos obtenidos corroboran la presencia de oro en la muestra, además indican una presencia mayoritaria de los elementos carbono y oro, correspondientes a los CNTs y las nanopartículas de oro incorporadas a la muestra. El máximo de emisión correspondiente a cobre es debido a que se utilizó una grilla de este elemento para soportar la muestra durante el análisis. Otros elementos minoritarios provienen del portamuestras.

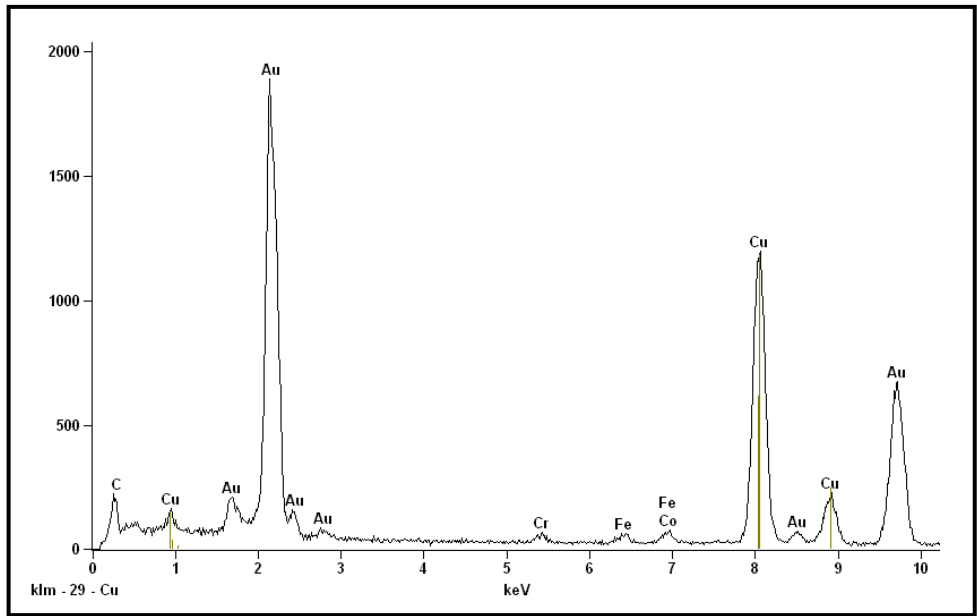


Figura 4.10 Espectro EDS obtenido para la muestra Au – CNT – B.

Tabla 4.2 Porcentaje de peso y porcentaje atómico obtenidos del análisis EDS para la muestra Au – CNT – B.

Elemento	% Peso	% Atómico
C	89.80	99.14
Au	9.31	0.62

El análisis EDS para la muestra Au – CNT – B entrega información similar a la obtenida para la muestra Au – CNT – A, donde se destaca la presencia de oro y carbono en la muestra. Al igual que en el caso anterior, los demás elementos presentes en el análisis se encontraban presentes en el portamuestras.

El análisis EDS nos permite conocer la composición elemental de la muestra, sin embargo, los resultados que éste entrega podrían considerarse de carácter cualitativo más que cuantitativo, debido a que nos indica los elementos presentes y las proporciones de éstos con respecto a la muestra analizada. Cabe considerar que los resultados del análisis EDS dependen de la zona de la muestra que fue penetrada por el haz de electrones y que tan representativa es ésta con respecto a la muestra en su totalidad. Por otra parte, los rayos-X generados no siempre son los suficientes para ser detectados

haciendo necesario prolongar el tiempo de análisis, lo cual genera una mayor incerteza en el valor numérico que se está expresando.

Por medio de microscopía óptica y SEM fue posible observar en detalle los electrodos del soporte IME, así como también determinar el grado de recubrimiento de los mismos posterior a la deposición de estructuras híbridas Au – CNTs. Las imágenes obtenidas se muestran en las figuras 4.11 y 4.12.

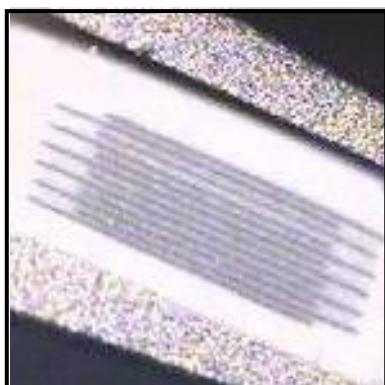


Figura 4.11 Imagen óptica de un micro electrodo interdigitado (IME).

La figura 4.11 obtenida mediante microscopía óptica muestra en detalle los electrodos de platino que se encuentran incrustados en el soporte IME, los cuales, como se evidencia en la imagen, no presentan contacto entre ellos.

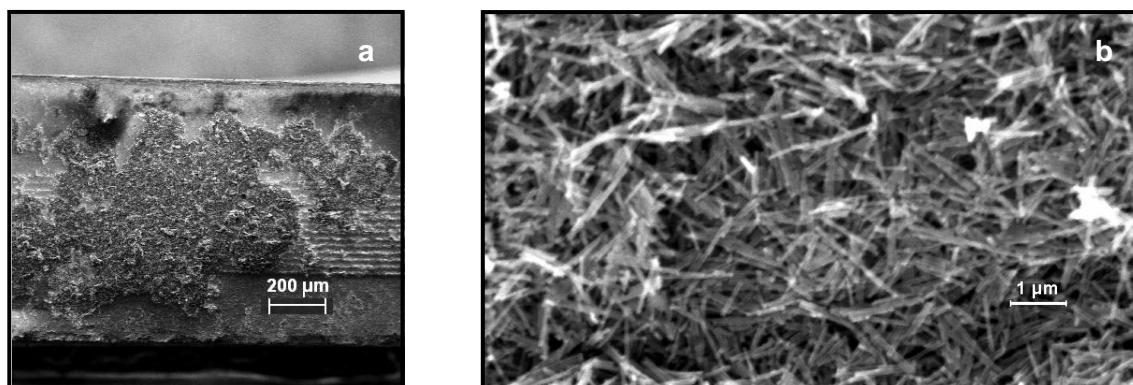


Figura 4.12 Imágenes SEM del soporte IME: (a) luego de la deposición de las estructuras híbridas Au – CNT y (b) el detalle de las mismas.

En la imagen 4.12 es posible observar las nanoestructuras depositadas sobre el chip IME, cubriendo una gran porción de los electrodos de este. Mientras que en la figura 4.12b se muestra en detalle el depósito generado, en el cual los CNTs, puros e híbridos según corresponda, se encuentran depositados aleatoriamente generando contacto entre ellos y con los electrodos del soporte IME.

Con la finalidad de testear las propiedades eléctricas de las estructuras sintetizadas, los CNTs puros y los híbridos Au – CNTs, fueron sometidos a diversas condiciones ambientales mientras se realizaban mediciones de su resistencia eléctrica. Dichas condiciones incluyeron vacío, aire, argón, hidrógeno y acetileno.

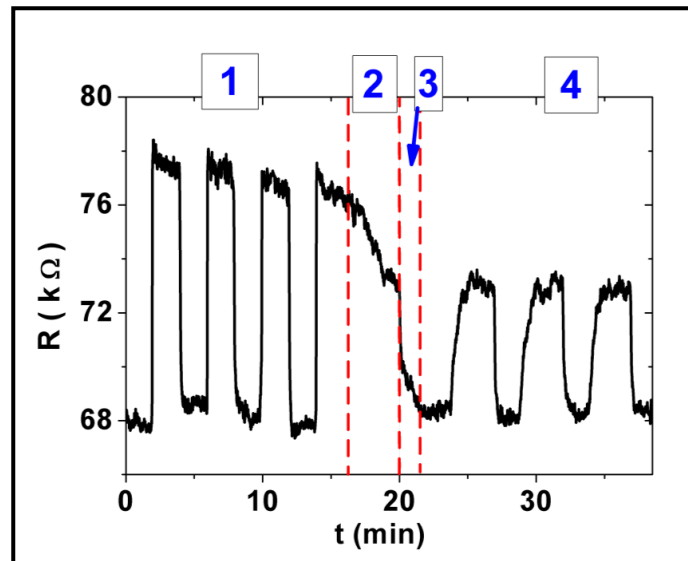


Figura 4.13 Comportamiento de la resistencia de CNTs puros frente a condiciones de aire, vacío y argón.

La imagen 4.13 muestra el estudio del comportamiento de CNTs puros frente a ciclos de vacío y aire (zona 1), vacío y argón (zona 2), vacío (zona 3) y ciclos de vacío y argón (zona 4). En la figura es posible observar los cambios en la resistencia eléctrica de los nanotubos de carbono puros, la cual aumenta en presencia de aire y argón, según sea el caso, y disminuye cuando se aplica vacío. Cabe destacar que las variaciones observadas son reproducibles al repetir los ciclos y el sistema presenta rápida respuesta a los cambios en las condiciones.

El comportamiento de los CNTs frente a las distintas condiciones ambientales es debido a que se producen cambios en las propiedades eléctricas de las nanoestructuras los cuales son inducidos por transferencias de cargas con las moléculas gaseosas [58]. Lo anterior da indicios de que estas nanoestructuras pueden ser utilizadas en sistemas de sensores de gases, debido a que el principio de funcionamiento de dichos sistemas para la detección y cuantificación de los gases se basa en los cambios en las propiedades eléctricas de las mismas.

Considerando lo anterior, se procedió a evaluar el comportamiento eléctrico de los CNTs puros y los híbridos Au – CNTs frente a distintas condiciones ambientales, las cuales incluyeron la exposición a argón y mezclas de este con acetileno e hidrógeno. Lo anterior se llevó a cabo utilizando una cámara cerrada, la cual contenía la muestra sintetizada y permitía el ingreso y salida de los distintos gases. Para el registro del comportamiento eléctrico de las nanoestructuras, se utilizó un pico-amperímetro y una tensión equivalente a 1 volt. La prueba realizada contempló la ejecución de ciclos de Ar – Ar/C₂H₂ a temperatura ambiente mientras se registraba la resistencia eléctrica del sistema. En un material eléctricamente conductor, se entiende por resistencia eléctrica a la oposición al flujo de electrones a través de este, es decir, la oposición del paso de corriente eléctrica.

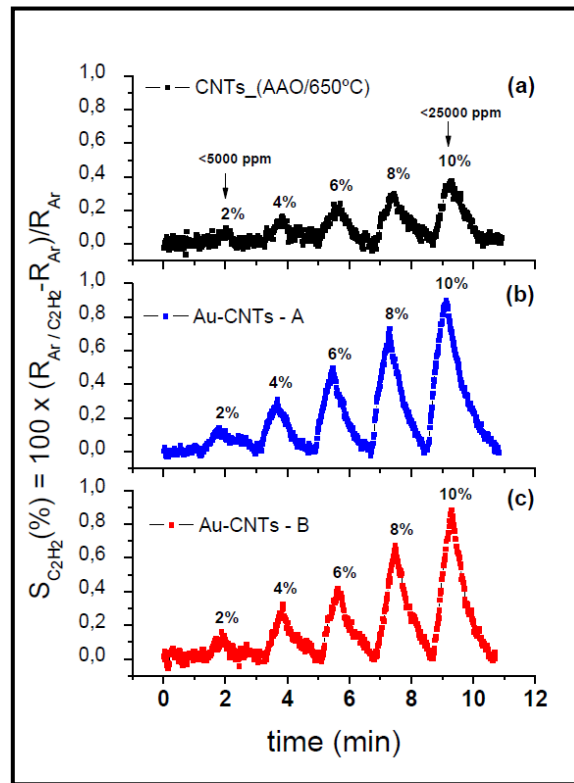
Se comenzó midiendo una resistencia bajo una atmosfera de argón puro (100 sccm) hasta obtener un valor de resistencia estable. Posteriormente se incorporó C₂H₂ para realizar una mezcla de ambos gases, comenzando con un 2% durante un minuto, luego se volvió a Ar puro durante dos minutos y cumplido este tiempo se realizaron ciclos sucesivos en los cuales el porcentaje de acetileno aumentó en un 2% en cada ciclo hasta alcanzar un 10%. Durante estos ciclos se mantuvo un flujo total de gas de 100 sccm. Adicionalmente se realizaron mediciones similares para ciclos de Ar/H₂.

Los datos obtenidos fueron expresados en términos de *sensibilidad* a la detección del gas, la cual se puede definir como el porcentaje de variación en la resistencia del sistema debido a la interacción con el gas correspondiente [59]. Para esto, se utilizó la ecuación (1), que se muestra a continuación.

$$S (\%) = \frac{(R_{Ar} - R_{gas}) \times 100}{R_{Ar}} \quad (1)$$

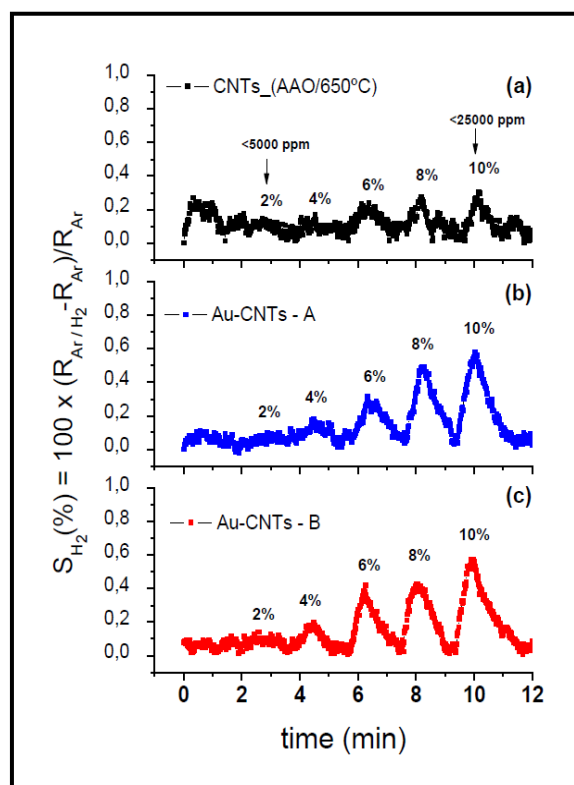
Donde R_{Ar} corresponde a la resistencia medida en presencia de Argón y R_{gas} es la resistencia en presencia de acetileno o hidrógeno según corresponda.

En el gráfico que se presenta en la figura 4.14 se muestra el porcentaje de sensibilidad de los CNTs e híbridos Au – CNT a la detección de acetileno en el sistema. En este además se señalan sobre el gráfico los porcentajes del gas ingresado. Adicionalmente, considerando que el volumen total de la cámara es de alrededor de 200 cc, se determinó que la cantidad máxima de acetileno que se encontraba en el sistema era de 5000 ppm para la mezcla de 2% de C_2H_2 y 25000 ppm para la de 10% de C_2H_2 .



Figuras 4.14 Sensibilidad hacia la detección de acetileno de CNTs puros e híbridos Au – CNT.

En la figura 4.15 se observan el porcentaje de sensibilidad de los CNTs puros e híbridos Au – CNT a la detección de hidrógeno. De forma similar al gráfico presentado previamente, en éste se señalan los porcentajes adicionados del gas y su equivalente en ppm.



Figuras 4.15 Sensibilidad hacia la detección de hidrógeno de CNTs puros e híbridos Au – CNT.

De los resultados obtenidos y expuestos en la figura 4.14, se deduce que todas las muestras sintetizadas presentan detección hacia acetileno, sin embargo, la respuesta es mucho menor en las nanoestructuras puras, donde la sensibilidad máxima alcanza un 0.37%, mientras que las estructuras híbridas Au – CNT – (A y B) presentan resultados bastante similares, en los cuales la sensibilidad máxima alcanza un valor de 0.9%.

De manera similar, los resultados obtenidos con respecto a la detección de hidrógeno por parte de las nanoestructuras, demuestra que todas las muestras presentan detección

hacia dicho gas, sin embargo esta es bastante menor que la presentada para el acetileno; en CNTs puros, la respuesta ante pequeñas cantidades de H_2 es casi imperceptible, mientras que las estructuras híbridas presentan una mayor y más clara respuesta.

En general, todas las muestras presentan una rápida respuesta en presencia de los gases, la cual se presenta alrededor de 25 - 30 segundos después de programar el ingreso de los mismos a la cámara y si consideráramos el trayecto entre el controlador de flujo y la cámara de detección este tiempo podría reducirse a pocos segundos. También se observó que estos vuelven rápidamente a su valor base una vez que se suspende la adición del mismo, incluso después de la adición de grandes cantidades de gas. Adicionalmente, las respuestas observadas para las estructuras Au – CNT en presencia de acetileno presentan una relación lineal entre la sensibilidad y la concentración del gas incorporado; mientras que frente a hidrógeno la relación no se presenta tan lineal debido a la escasa respuesta frente a bajas concentraciones del gas. La buena linealidad de la gráfica obtenida en presencia de acetileno podría permitir la aplicación de este sistema como curva de calibrado para la determinación de cantidades desconocidas de gas.

Las respuestas de las nanoestructuras, tanto puros como híbridos, las cuales provocaron cambios en la resistencia eléctrica de las mismas, es debido a la interacción entre los gases y la muestra, específicamente ocurre una transferencia de carga entre el gas y las nanoestructuras, ocasionando el incremento en la resistencia de estas.

Investigaciones similares han evaluado la detección de hidrógeno utilizando nanoestructuras con inclusiones de nanopartículas de oro. Sadek y sus colaboradores utilizaron Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a los cuales les incorporaron nanopartículas de oro electroquímicamente en la superficie externa de estos [59]. Posteriormente sometieron el sistema a ciclos de aire e hidrógeno, obteniendo altos valores de sensibilidad a este gas. Esta diferencia de sensibilidad entre el artículo publicado por Sadek y los resultados de este trabajo, podría deberse a que este último presenta una menor cantidad de nanopartículas metálicas adheridas a los CNTs, las cuales además se encuentran en su interior, por lo que la transferencia de carga entre estas y el gas utilizado, es menor. A pesar de esto, lo anterior nos indica que sistemas híbridos compuestos por Au – CNT sí podrían ser aplicados como sensores de gases ya que su velocidad de respuesta y recuperación es mucho mayor a los reportados en literatura.

4.2 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Dióxido de Titanio

Mediante las técnicas de microscopía electrónica fue posible la caracterización morfológica de las nanoestructuras de carbono sintetizadas mediante CVD, cuyos detalles se encuentran en el capítulo anterior. Se realizó microscopía SEM previo a la remoción del catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃. Posterior a esto, se realizó la caracterización de las nanoestructuras mediante TEM. Las imágenes obtenidas se muestran a continuación en las figuras 4.16 y 4.17.

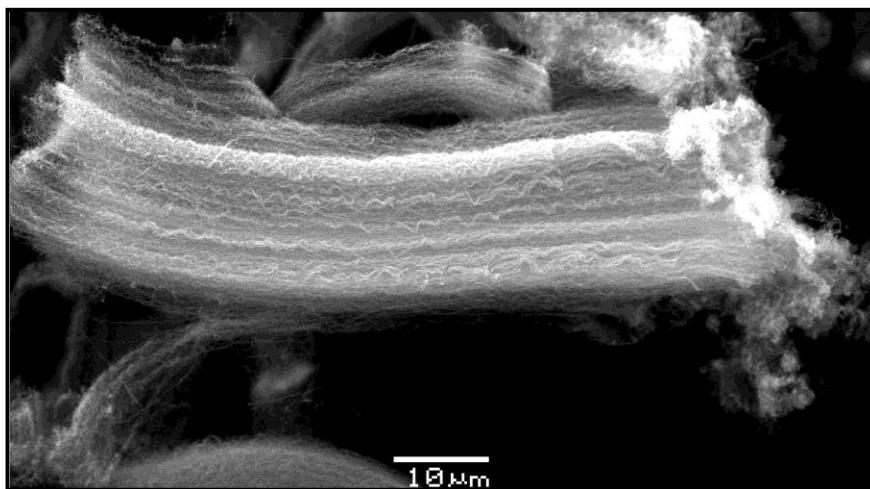


Figura 4.16 Imagen SEM de las nanoestructuras previo a la remoción del catalizador utilizado.

En la figura 4.16 se puede observar los CNTs sintetizados previo a su purificación. En esta imagen es posible observar que las nanoestructuras se encuentran formando un paquete y presentan una disposición similar a una hélice. Se estima que los CNTs sintetizados presentan una longitud cercana a los 100 μm.

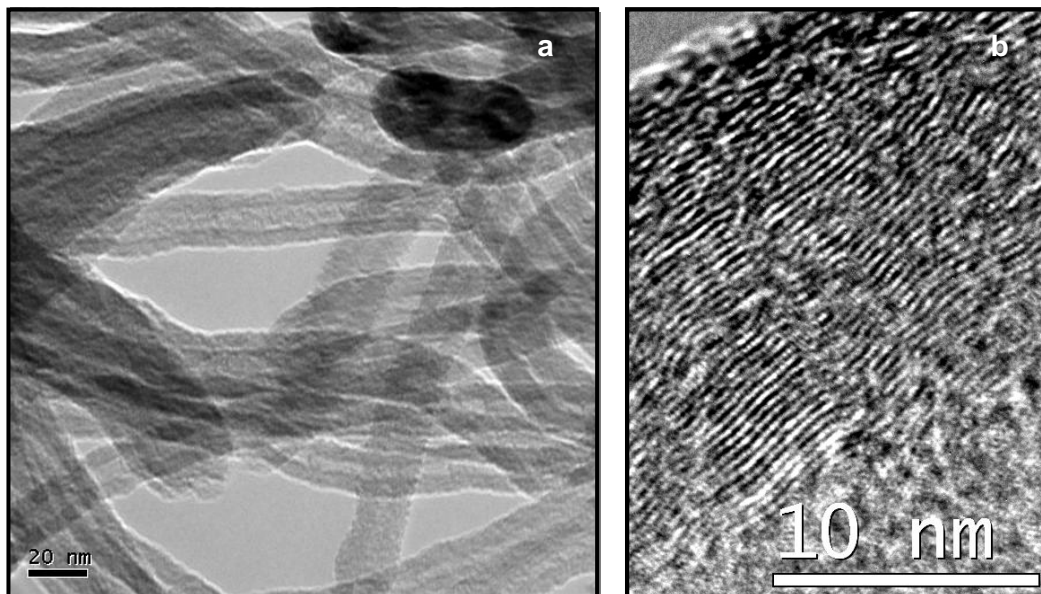


Figura 4.17 Imágenes: (a) TEM de las nanoestructuras posterior a su purificación y (b) HRTEM correspondiente a una de las paredes de los CNTs.

Las figuras 4.17 (a) y (b) corresponden a los CNTs sintetizados posterior a la remoción del catalizador utilizado. En la imagen (a) se puede observar que una vez removido el catalizador los CNTs se encuentran libres y distribuidos arbitrariamente; además esta imagen revela la estructura tubular de las nanoestructuras sintetizadas. Por otra parte, la imagen (b) revela en detalle la estructura de la pared de los CNTs, en ella es posible observar que las paredes se encuentran compuestas por múltiples capas y presentan diversas dislocaciones y defectos.

Los CNTs obtenidos fueron posteriormente sometidos a un tratamiento térmico a 2600 °C con la finalidad de obtener nanoestructuras con un mayor grado de grafitización.

Los nanotubos grafitizados fueron dispersados en DMF con ayuda de un baño ultrasónico y luego fueron depositados en los sustratos Silicio y Titanio utilizando un aerógrafo, con el cual se formó una capa homogénea sobre la superficie metálica. Posteriormente se les depositó una capa de TiO_2 por descomposición de TTIP utilizando el sistema CVD y las condiciones descritas en la sección experimental.

Aun cuando no se realizó una caracterización espectroscópica de las muestras preparadas para verificar la presencia del dióxido de titanio bajo las condiciones

utilizadas, estas presentaron una apariencia tornasolada típica de los depósitos de este material. Esto ha sido previamente verificado para muestras previas, por lo que sólo se decidió evaluar la fotorespuesta.

Durante la evaluación fotocatalítica el sistema sintetizado es sumergido en una solución electrolítica a base de agua e iluminado con un simulador solar. La energía entregada por este último provoca la excitación de un electrón en la banda de valencia del semiconductor utilizado (TiO_2), el cual emigra hacia la superficie del sistema y es capaz de reducir H^+ en H_2 . Mientras que el hueco dejado por el electrón en el semiconductor oxida al grupo hidróxilo restante (OH^-) a O_2 [60].

La evaluación fotocatalítica se realizó utilizando el montaje descrito en el capítulo anterior. Previo a las mediciones, se determinó el potencial a circuito abierto del sistema, el cual corresponde al potencial de la muestra mientras no existe circulación de corriente a través de ella. Posteriormente, se realizaron medidas de fotocorriente en oscuridad, mientras la muestra era sometida a un barrido de voltaje (50 mV/s). Luego, se repitió la medición iluminando la muestra con ayuda del simulador solar. En ambos casos el barrido de potencial aplicado comenzó desde el potencial a circuito abierto determinado con anterioridad. Los resultados obtenidos para la evaluación fotocatalítica de las muestras y sus respectivos blancos se muestran a continuación en las figuras 4.18 y 4.19.

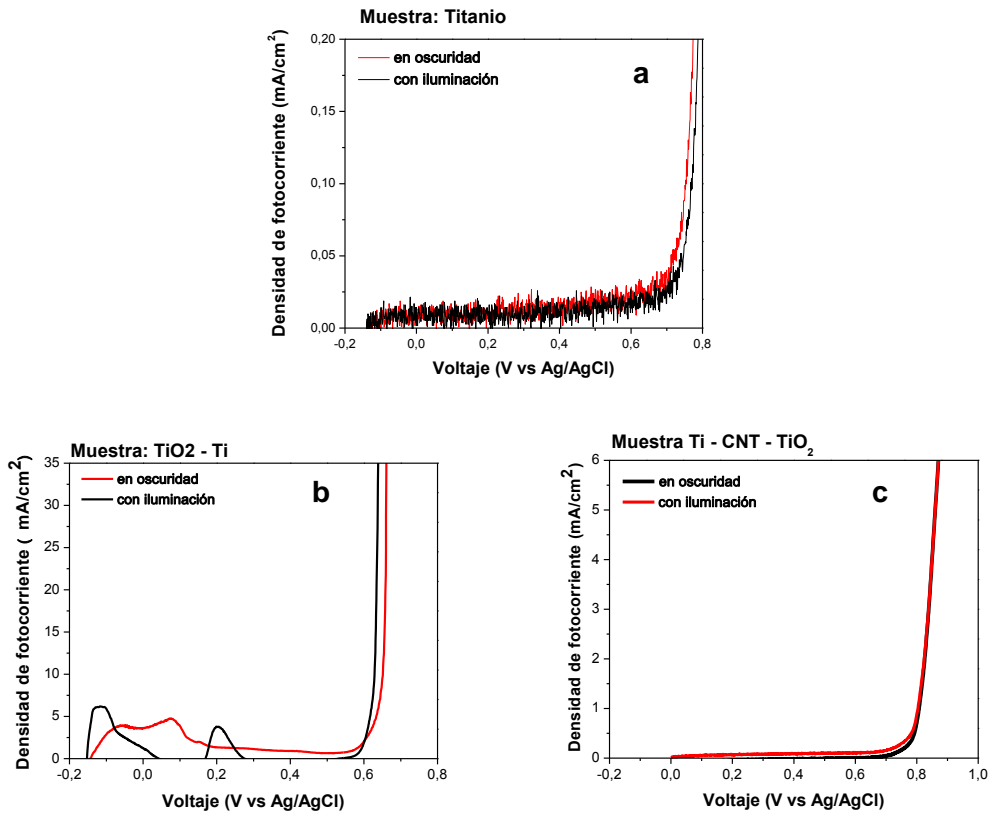


Figura 4.18 Densidad de fotocorriente en función del voltaje aplicado determinados para: (a) el blanco, (b) un depósito de TiO₂ sobre titanio y (c) el sistema compuesto por CNT – TiO₂ sobre titanio.

Los gráficos de la figura 4.18, exponen los resultados de fotocorriente obtenidos para las muestras y su blanco en condiciones de oscuridad (curva negra) e iluminación (curva roja). Para las muestras soportadas en Titanio se determinó un potencial a circuito abierto de 0.149 V (vs Ag/AgCl), valor desde el cual se comenzó el barrido de potencial aplicado. Como se puede apreciar en la imagen la gráfica obtenida para el sistema compuesto por CNT – TiO₂ sobre titanio, no difiere del obtenido para el blanco por sí solo. Mientras que de manera similar, el depósito de TiO₂ realizado sobre dicho metal no presenta actividad fotocatalítica.

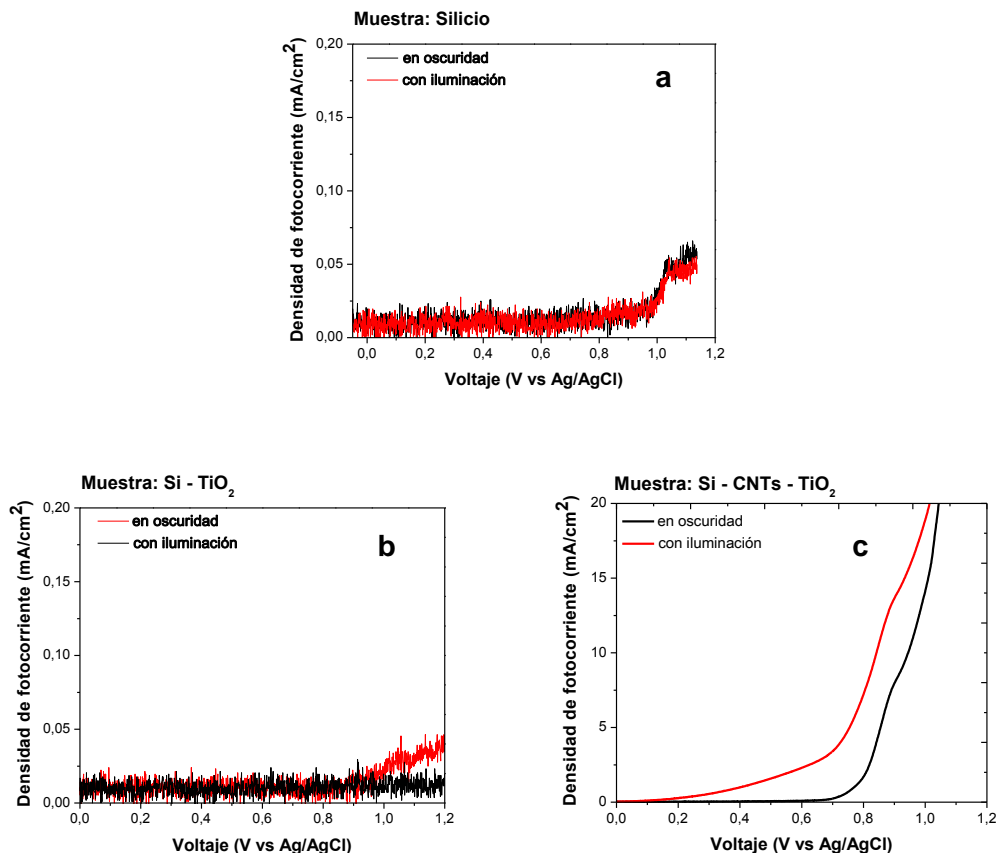


Figura 4.19 Densidad de fotocorriente en función del voltaje aplicado determinados para: (a) el blanco, (b) un depósito de TiO₂ sobre silicio y (c) el sistema compuesto por CNT – TiO₂ sobre silicio.

En la figura 4.19 es posible observar los resultados obtenidos para las muestras soportadas en silicio y su respectivo blanco. De manera similar a los resultados de la figura 4.18, las gráficas presentan los resultados obtenidos frente a condiciones de oscuridad (curva negra) e iluminación (curva roja). El potencial a circuito abierto determinado para estas muestras correspondió a 0.104 V (vs Ag/AgCl). A diferencia de los resultados previos, las muestras de CNT – TiO₂ soportada en titanio presenta una fotocorriente cuando es iluminada, mientras que la gráfica del depósito de TiO₂ no difiere mayormente de la correspondiente al blanco.

En general en las mediciones realizadas en oscuridad, los valores de fotocorriente obtenidos son cercanos a cero, debido a que en ausencia de iluminación no se produce la excitación de los electrones del semiconductor y, en consecuencia, no existe flujo de éstos en el sistema. Por otra parte, la presencia de fotocorriente en la muestra Si – CNT – TiO₂, podría atribuirse a la presencia de CNTs en el sistema, debido a que bajo las mismas condiciones la muestra Si – TiO₂ y el blanco, no presentan fotocorriente. La presencia de CNTs en el sistema podría favorecer la conducción de los electrones fotogenerados, evitando la recombinación de los mismos, aumentando la fotocorriente del sistema.

A partir de las mediciones de fotocorriente es posible determinar la eficiencia de foto – conversión (η) de las muestras. Dicho parámetro es de gran utilidad, dado a que permite cuantificar el rendimiento de la muestra con respecto a la generación de hidrógeno por medio de energía solar.

La eficiencia de fotoconversión fue determinada únicamente para la muestra Si - CNT – TiO₂, debido a que sólo esta presentó actividad fotocatalítica. Para lo anterior se utilizó la ecuación (2) que se muestra a continuación.

$$\eta (\%) = \frac{j_{fc} (1,23 - |E_{ap}|)}{I_0} \times 100 \quad (2)$$

Donde j_{fc} corresponde a la densidad de fotocorriente en mA/cm², mientras que el valor 1,23 es el voltaje requerido para la reacción de escisión de la molécula de agua (vs Electrodo Normal de Hidrógeno), E_{ap} corresponde a la diferencia entre el potencial del electrodo de trabajo y el potencial a circuito abierto (vs Ag/AgCl) en condiciones de iluminación, y el término I_0 representa la intensidad de la luz incidente en mW/cm². El valor de I_0 utilizado correspondió a 100 mW/cm² [59] y fue utilizado con la finalidad de poder comparar los resultados con los encontrados en la bibliografía para sistemas similares.

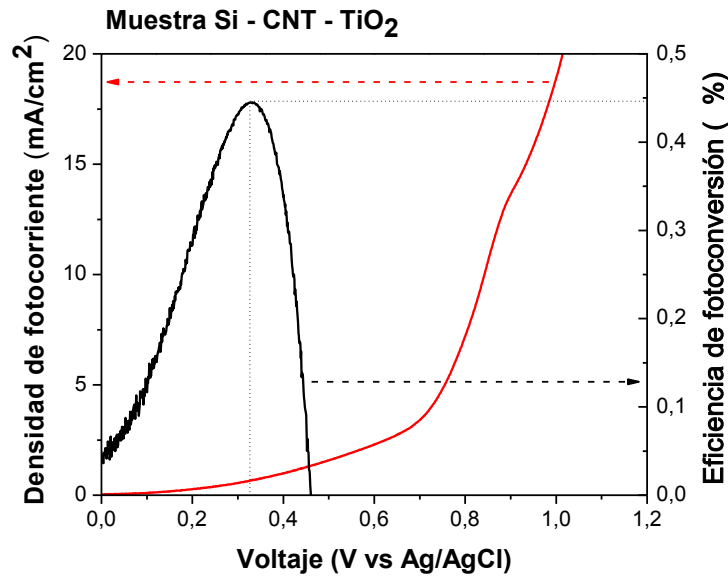


Figura 4.20 Densidad de fotocorriente y porcentaje de eficiencia de fotoconversión determinados para la muestra Si – CNT – TiO₂.

Como se observa en la figura 4.20, se obtuvo un porcentaje de eficiencia de 0.44% a un potencial de 0.32 V (vs Ag/AgCl) para la muestra Si – CNT – TiO₂. Este valor es bastante menor a los encontrados en la literatura para sistemas compuestos por nanotubos de TiO₂ dopados con carbono [61] y también es menor al determinado para sistemas compuestos por CNTs – TiO₂ soportados en AAO [60]. El bajo rendimiento en la fotoconversión podría deberse a la poca homogeneidad del depósito de TiO₂ generado. Finalmente, cabe recordar que el valor de I_0 utilizado fue escogido con el objetivo de poder comparar los resultados obtenidos con los encontrados en la bibliografía, debido a que se desconoce la intensidad real de la luz sobre la muestra, por lo que el porcentaje de fotoconversión podría variar; sin embargo el sistema sintetizado muestra indicios de que podría ser utilizado como fotocatalizador para la escisión de la molécula de agua.

4.3 Estructuras híbridas de Nanotubos de Carbono y Aptámeros

A continuación se muestra el espectro Raman obtenido para los CNTs preparados en las membranas de AAO/Si cuyas características se detallaron en la sección 4.1. Según el tiempo de síntesis (2 min) estos CNTs presentan un espesor de pared muy delgado y un largo inferior a 2 micrones por lo que su separación de la membrana es dificultoso, con lo que el análisis se hizo en el material completo

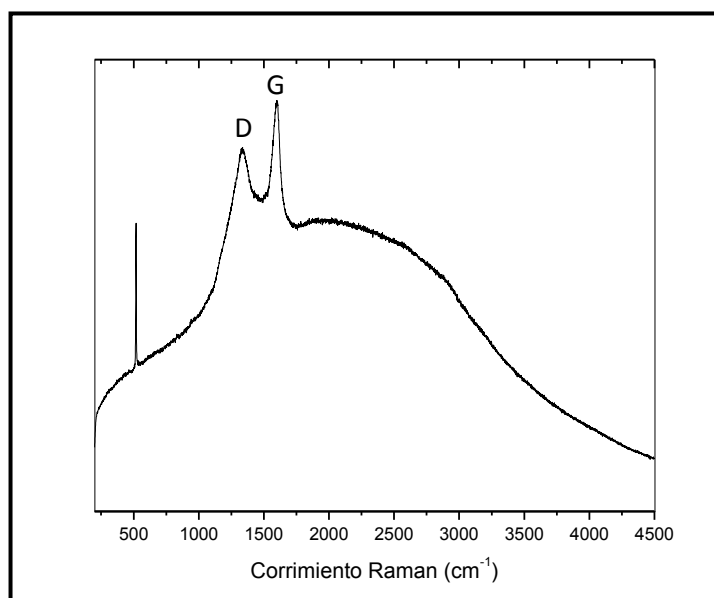


Figura 4.21 Espectro Raman correspondiente a CNTs de dos minutos de síntesis.

En el espectro Raman obtenido se observan los máximos característicos de los materiales gráfiticos. Estos corresponden a las bandas D y G, las cuales representan a los modos vibracionales correspondientes a átomos de carbono sp^2 enlazados. La banda D se presenta alrededor de 1335 cm^{-1} y se relaciona en ciertos casos con la presencia de defectos o desordenes inducidos en el material. Mientras que la banda G se encuentra cercana a los 1600 cm^{-1} y se suele atribuir a modos vibracionales correspondientes a cristales de grafito perfectos [62].

Estas membranas Si-AAO-CNT fueron posteriormente impregnadas con el aptámero Handy-Ap [63] según el protocolo descrito en la sección experimental y sucesivamente con una toxina presente en la Marea Roja conocida como Saxitoxina (STX). El aptámero

mencionado se obtiene mediante un proceso de selección desde un banco de aptámeros sintéticos y replicación por afinidad con la toxina por lo que se une selectivamente a esta.

Al inmovilizar dicho aptámero en la membrana compuesta se pretende usar este sistema en la detección de la saxitoxina por medio de la detección de la variación de espesores luego de la adición de esta y la captura por parte del aptámero.

A continuación se muestran resultados preliminares para la detección de aptámeros y STX por medio de Espectroscopía de Interferencia Reflectométrica. En primera instancia, con el objetivo de determinar la capacidad de detección de dicha técnica, se decidió trabajar con disoluciones de distintas concentraciones de aptámeros y STX, respectivamente, las cuales se encuentran detalladas en la tabla 4.3. Los resultados obtenidos mediante el método espectroscópico son expresados como espesor óptico y se muestran en la tabla 4.4. Finalmente, se incluye una tercera tabla (tabla 4.5) en la cual se analizan las variaciones en el espesor óptico luego de cada proceso, es decir, luego de la síntesis de los CNTs, la adición de aptámeros y de STX. (Ver el anexo para detalles de la determinación del espesor óptico)

Tabla 4.3 Concentraciones de aptámero y STX añadidas a cada muestra.

Muestra	Concentración (μM)	
	Aptámero	Saxitoxina
C5-10-09	10	2
C5-10-10	10	4
C5-10-11	10	6
C5-10-12	10	8
C5-10-18	10	10
C5-10-13	2	0.2
C5-10-14	2	0.5
C5-10-15	2	1
C5-10-16	2	2
C5-10-17	2	4

A cada membrana (muestra) de AAO se le realizó la síntesis de CNTs durante dos minutos y se les adicionó 5 µL de disolución de aptámero y de STX, respectivamente. Las concentraciones utilizadas fueron escogidas con la finalidad de evaluar la capacidad de detección de la técnica utilizada y determinar si existe alguna relación entre la concentración de molécula añadida y la variación provocada en el espesor óptico.

Tabla 4.4 Espesor óptico inicial de la membrana de AAO y los correspondientes luego de la incorporación de CNTs, aptámero y STX a la membrana.

Muestra	Espesor óptico (nm)			
	AAO – Si	CNTs	Aptámero	Saxitoxina
C5-10-09	4691.9	4690.3	4702.6	4757.3
C5-10-10	4647.6	4642.5	4677.2	4700.4
C5-10-11	4654.2	4655.2	4680.4	4700.0
C5-10-12	4674.4	4673.6	4709.1	4692.2
C5-10-18	4658.9	4650.8	4677.1	4707.2
C5-10-13	4638.5	4640.7	4660.9	4657.4
C5-10-14	4644.4	4642.1	4668.2	4664.1
C5-10-15	4639.2	4640.5	4657.7	4658.4
C5-10-16	4647.5	4641.7	4651.9	4661.0
C5-10-17	4638.1	4635.3	4646.8	4651.9

Tabla 4.5 Variaciones en los espesores ópticos (nm) durante cada etapa.

Muestra	CNTs – blanco	Apt. – blanco	Apt - CNTs	STX – blanco	STX – Apt.	STX - CNTs
C5-10-09	-1.6	10.7	12.3	65.4	54.7	67
C5-10-10	-5.1	29.6	34.7	52.8	23.2	57.9
C5-10-11	1	26.2	25.2	45.8	19.6	44.8
C5-10-12	-0.8	34.7	35.5	17.8	-16.9	18.6
C5-10-18	-8.1	18.2	26.3	48.3	30.1	56.4
C5-10-13	2.2	22.4	20.2	18.9	-3.5	16.7
C5-10-14	-2.3	23.8	26.1	19.7	-4.1	22
C5-10-15	1.3	18.5	17.2	19.2	0.7	17.9
C5-10-16	-5.8	4.4	10.2	13.5	9.1	19.3
C5-10-17	-2.8	8.7	11.5	13.8	5.1	16.6

En la tabla 4.5 se muestran las variaciones de espesor óptico producidas durante la incorporación de CNTs, aptámeros y STX con respecto al de la membrana de AAO (blanco); y también la diferencia de espesores ópticos entre cada etapa.

Las variaciones en los espesores ópticos determinados y expresados en las tablas 4.4 y 4.5 pueden ser atribuidos a la adición de las nanoestructuras y biomoléculas. A pesar de que todas las muestras presentan CNTs de dos minutos de síntesis, la variación del espesor óptico ocasionada por la incorporación de éstos no es la misma para cada muestra, aunque en general los valores son cercanos entre sí. Las diferencias sutiles se pueden deber a la posición de la muestra en el bote durante la síntesis de los CNTs (imagen 3.9) o incluso pueden ser diferencias que han sido arrastradas desde los valores de espesor óptico correspondientes para la membrana de AAO; ya que estos presentan variaciones entre ellos a pesar de que todas las muestras correspondían a una sola membrana de AAO la cual fue dividida.

Se observa además, que en aquellas muestras donde se utilizó la disolución de aptámero de menor concentración, es decir 2 μM , las variaciones en el espesor óptico son más homogéneas en comparación con aquellas muestras donde se utilizó la disolución más

concentrada (ver tercera columna de la tabla 4.5). Lo anterior podría deberse a que el uso de una disolución más concentrada podría generar la saturación del nanoporo y generar mediciones erradas.

Posteriormente a la adición de STX, se observan variaciones en el espesor óptico de las muestras, lo cual nos podría indicar la detección de la STX en el sistema y su interacción con el aptámero. Sin embargo dichas variaciones no presentan una relación clara con la concentración de STX añadida y hace imposible establecer una relación entre dichos parámetros bajo las condiciones de trabajo empleadas

Finalmente, cabe mencionar que luego de la adición de aptámeros ó STX al sistema, se realizaron procesos de lavado y secado de la muestra con el fin de remover las moléculas que podrían haber quedado en la superficie de la membrana de AAO. Dicho proceso podría haber generado la pérdida de biomoléculas, ocasionando errores en las mediciones, debido a que ellas se encuentran atraídas a las superficie de los CNTs mediante simples interacciones de Van de Waals. Lo anterior podría explicar porqué en algunos casos el espesor óptico disminuye mientras en otros aumenta conforme se añaden los aptámeros y la STX. Por lo cual, uno de los objetivos futuros de este trabajo corresponde mejorar los protocolos de preparación y medición, y a la funcionalización de los CNTs con grupos carboxílicos o amino, con la finalidad de unir covalentemente los aptámeros al interior de las nanoestructuras y así evitar pérdidas de material entre proceso y proceso, de manera de atribuir los cambios en espesores ópticos exclusivamente a las interacciones específicas entre el aptámero y la toxina.

Conclusiones

En este trabajo se logró la síntesis de Nanotubos de Carbono mediante la técnica de Deposición Química en Fase Vapor, sobre membranas de óxido de aluminio anodizado y utilizando catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃. Fue posible liberar las nanoestructuras generadas por medio de la remoción de la plantilla y catalizador utilizado, y posteriormente realizar la caracterización de las mismas.

Los CNTs obtenidos fueron empleados para la formación de sistemas híbridos con metales, semiconductores y biomoléculas. De acuerdo a sus características estos sistemas híbridos fueron testeados de manera preliminar en aplicaciones de interés tecnológico.

Se consiguió la incorporación de nanopartículas de oro al interior de los CNTs, la cual fue ratificada mediante técnicas de microscopía TEM, HRTEM y análisis elemental EDS. El análisis de los resultados obtenidos permitió estimar que el recubrimiento de nano – partículas no superó el 10% en cada muestra. El comportamiento eléctrico de los nano tubos puros frente a diversas condiciones ambientales presentó indicios de que los materiales sintetizados podrían ser utilizados como sensores de gases; encontrándose como resultado que las estructuras híbridas entre nanotubos y oro presentan sensibilidad a la presencia de acetileno e hidrógeno, la cual presenta una relación lineal (en el caso del acetileno) a la cantidad de gas ingresado al sistema. Adicionalmente se encontró que estos materiales responden rápidamente cuando son expuestos al gas y se recuperan de la misma manera cuando cesa su presencia.

Mediante la dispersión de los CNTs en DMF se logró la formación de capas delgadas de sobre distintos sustratos y la posterior síntesis de TiO₂ sobre los mismos, las cuales lamentablemente no eran del todo homogéneas y reproducibles. Las mediciones de fotocorriente demuestran resultados favorables para las muestras híbridas soportadas en Silicio, no así en Titanio. Los resultados de fotocorriente obtenidos son bastante más bajos a los observados en la literatura, sin embargo el sistema sintetizado presenta señales de que podría ser utilizado como fotocatalizador para la escisión de la molécula de agua si es que las condiciones de preparación son optimizadas.

Se obtuvieron estructuras híbridas compuestas por CNTs y aptámeros, utilizando como soporte una membrana de AAO. Mediante Espectroscopía de Interferencia Reflectométrica se pudo determinar la incorporación de cada material al sistema. Los resultados de variación del espesor óptico obtenidos demuestran un cambio homogéneo luego de la síntesis de los CNTs y la adición de aptámeros, presentando una mayor homogeneidad aquellas muestras que contenían este último en una concentración 2 μM . La adición de STX es detectada por el sistema, sin embargo, la respuesta no exhibe relación con la cantidad de toxina añadida. Lo anterior podría deberse al desprendimiento de STX durante los procesos de lavado y secado, por lo que se propone en trabajos posteriores realizar la unión covalente entre CNTs y aptámeros mediante la funcionalización de los primeros.

Aun cuando falta bastante trabajo para la optimización de estos sistemas, los resultados obtenidos evidencian la potencialidad de estas nanoestructuras en base a Nanotubos de Carbono, demostrándose que la adición de un segundo componente genera un sistema híbrido con propiedades combinadas o extrínsecas a los materiales por separados.

Referencias

- [1] M. Scheu, V. Veefkind, Y. Verbandt, E. Molina Galan, R. Absalom, W. Förster, "Mapping nanotechnology patents: The EPO approach", *Word Patent Information* 28 (3), 204 (2006).
- [2] N. Battard, "Convergence and multidisciplinary in nanotechnology: Laboratories as technological hubs", *Technovation* 32 (3-4), 243 (2012).
- [3] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W.A. de Heer, "Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications", *Science* 297, 787 (2002).
- [4] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature (London)* 354, 56 (1991).
- [5] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature (London)* 363, 603 (1993).
- [6] D.S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature (London)* 363, 605 (1993).
- [7] V. N. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science and Engineering R43*, 61 (2004).
- [8] A. V. Herrera-Herrera, M. A. González-Curbelo, J. Hernández-Borgues, M. A. Rodríguez-Delgado, "Carbon nanotubes applications in separation science: A review", *Analytica Chimica Acta* 734, 1 (2012).
- [9] M. Keidar, "Factors affecting synthesis of single-wall carbon nanotubes in arc discharge", *Journal of Physics D: Applied Physics* 40, 2388 (2007).
- [10] M. Kusaba, Y. Tsunawaki, "Production of single-wall carbon nanotubes by a XeCl excimer laser ablation", *Thin Solid Films* 506, 255 (2006).
- [11] Y. Kobayashi, H. Nakashima, D. Takagi, Y. Homma, "CVD growth of single-walled carbon nanotubes using size-controlled nanoparticle catalyst", *Thin Solid Films* 464, 286 (2004).

- [12] H. Dai, "Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties", *Accounts Of Chemical Research* 35, 1035 (2002).
- [13] Y. J. Kim, T. S. Shin, H.D. Choi, J. H. Kwon, Y. Chung. H. G. Yoon, "Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites", *Carbon* 43 (1), 23 (2005)
- [14] L. Meng, C. Fu, Q. Lu, "Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes", *Progress in Natural Science* 19, 801 (2009).
- [15] A. Z. Sadek, V. Bansal, D. G. McCulloch, P. G. Spizzirri, K. Latham, D. W. M. Lau, Z. Hu, K. Kalantar-zadeh, "Facile, size-controlled deposition of highly dispersed gold nanoparticles on nitrogen carbon nanotubes for hydrogen sensing", *Sensors and Actuators B* 160, 1034 (2011).
- [16] P. M. Ajayan, O. Z. Zhou, "Applications of Carbon Nanotubes", *Topics in Applied Physics* 80, 391 (2000).
- [17] C. Ming-liang, Z. Feng-jun, W. Oh, "Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources", *New Carbon Materials* 24 (2), 159 (2009).
- [18] K. Maeda, "Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 12, 237 (2011).
- [19] J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K.Cho, H. Dai, "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors", *Science* 287, 622 (2000).
- [20] A. Battigelli, C. Ménard-Moyon, T. Da Ros, M. Prato, A. Bianco, "Endowing carbon nanotubes with biological and biomedical properties by chemical modifications", *Advanced Drug Delivery Reviews* 65, 1899 (2013).
- [21] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, "Carbon Nanotube Actuators", *Science* 284, 1340 (1999).

- [22] B. S. Wong, S. L. Yoong, A. Jagusiak, T. Panczyk, H. K. Ho, W. H. Ang, G. Pastorin, "Carbon nanotubes for delivery of small molecule drugs", *Advanced Drug Delivery Reviews* 65, 1964 (2013).
- [23] W. Yang, K. R. Ratinac, S. P. Ringer, P. Thordarson, J. J. Gooding, F. Braet, "Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene?", *Angewandte Chemie International Edition* 49 (12), 2114 (2010).
- [24] J. Kong, M. G. Chapline, H. Dai, "Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors", *Advanced Materials* 13 (18), 1384 (2001).
- [25] D.S. Ballantine, R. M. White, S. J. Martin, A. J. Ricco, E. T. Zellers, G.C. Frye, H. Wohltjen, "Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico – Chemical Applications", Academic Press, San Diego, USA, 1997.
- [26] A. Mandelis, C. Christofides, "Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices", Wiley, New York 1993.
- [27] MRS Bull, "Gas sensing materials" 24 (special issue) 1993.
- [28] A. Mandelis, C. Christofides, "Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices", Wiley, New York 1993.
- [29] J. Miasik, A. Hooper, B. Tofield, "Conducting polymer gas sensors", *J Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (82), 1117(1986).
- [30] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, G. Cassano, M.A. Signore, E. Serra, R. Giorgi, "Pt- and Pd-nanoclusters functionalized carbon nanotubes networked films for sub-ppm gas sensors" *Sensors and Actuators B* 135, 289 (2008).
- [31] S. Kim, H.R. Lee, Y.J. Yun, S. Ji, K. Yoo, W.-S. Yun, J.-Y. Koo, D.-H. Ha, "Effects of polymer coating on the adsorption of gas molecules on carbon nanotube networks", *Appl. Phys. Lett.* 91, 093126 (2007).
- [32] Y. X. Liang, Y.JJ. Chen, T.H. Wang, "Low resistance gas sensors fabricated from multiwalled carbon nanotubes coated with a thin tin oxide layer", *Appl. Phys. Lett* 85, 666 (2004).

- [33] T. Zhang, S. Mubeen, E. Bekyarova, B. Y. Yoo, R. C. Haddon, N. V. Myung, M. A. Deshusses, "Poly(m-aminobenzene sulfonic acid) functionalized single-walled carbon nanotubes based gas sensor", *Nanotechnology* 18, 165504 (2007).
- [34] M. Kimura, S. Kobayashi, T. Kuroda, K. Hanabusa, H. Shirai, "Assembly of gold nanoparticles into fibrous aggregates using thiol-terminated gelators", *Advanced Materials* 16 335 (2004).
- [35] J. Kong, M. G. Chapline, H. J Dai, "Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors", *Adv. Mater.* 13, 1384 (2001).
- [36] Y. J. Li, J. Li, J. Han, H. T. Ng, C. Binder, C. Partridge, M. Meyyappan, "Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection" *Chem. Phys. Lett.* 391, 344 (2004).
- [37] B.M. Quinn, C. Dekker, S.G. Lemay, "Electrodeposition of noble metal nanoparticles on carbon nanotubes", *Journal of the American Chemical Society* 127, 6146 (2005).
- [38] H.C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, H.J. Dai, "Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes", *Journal of the American Chemical Society* 124, 9058 (2002).
- [39] A. Ruiz, J. Arbio, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, "Surface activation by Pt-nanoclusters on titania for gas sensing applications", *Mater. Sci. Eng.C* 19, 105 (2002).
- [40] A. Z. Sadek, V. Bansal, D. G. McCulloch, P. g. Spizzirri, K. Latham, D. W. M. Lau, Z. Hu, K. Kalantar-zadeh, "Facile, size-controlled deposition of highly dispersed gold nanoparticles on nitrogen carbon nanotubes for hydrogen sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical* 160, 1034 (2011).
- [41] B. Parida, S. Iniyar, R, Goic, "A review of solar photovoltaic technologies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 1625 (2011).
- [42] G.K. Singh, "Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: A review", *Energy* 53, 1 (2013)

- [43] A. Heintz, "Solar energy combined with chemical reactive systems for the production and storage of sustainable energy. A review of thermodynamic principles", *The Journal of Chemical Thermodynamics* 46, 99 (2012)
- [44] K. Maeda, "Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 12, 237 (2011)
- [45] S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, N. D. Gohar, "Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active", *Journal of Hazardous Materials* 170, 560 (2009).
- [46] R. Dholam, N. Patel, A. Miotello, "Efficient H₂ production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO₂ multilayer thin film photocatalyst", *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 6519 (2011).
- [47] A. Nakaruk, D. Ragazzon, C.C. Sorrell, "Anatase-rutile transformation through high-temperature annealing of titania films produced by ultrasonic spray pyrolysis", *Thin Solid Films* 518, 3735 (2010).
- [48] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, "Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion", *The Journal of Physical Chemistry* 94 (2), 829 (1990)
- [49] C. Ming-liang, Z. Feng-jun, W. Oh, "Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO₂ composites derived from MWCNTs and titanium sources", *New Carbon Materials* 24 (2), 159 (2009).
- [50] H. Wang, H. Wang, W. Jiang, Z. Li, "Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol (DNP) by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂ composite in aqueous solution under solar irradiation", *Water Research* 43, 204 (2009).
- [51] G. Hu, X. Meng, X. Feng, Y. Ding, S. Zhang, M. Yang, "Anatase TiO₂ nanoparticles/carbon nanotubes nanofibers: preparation, characterization and photocatalytic properties", *Journal of Materials Science* 42, 7162 (2007).

- [52] G. K. Isbister, M. C. Kiernan, "Neurotoxic marine poisoning", *Lancet. Neurol.* 4, 219 (2005)
- [53] K. Sefah, Z.W. Tang, D.H. Shangguan, H. Chen, D. Lopez-Colon, Y. Li, P. Parekh, J. Martin, L. Meng, J.A. Phillips, Y.M. Kim, W.H. Tan," Molecular recognition of acute myeloid leukemia using aptamers", *Leukemia* 23, 235 (2009).
- [54] P.R. Bouchard, R.M. Hutabarat, K.M. Thompson, "Discovery and development of therapeutic aptamers", *Annu. Rev. Pharmacol.* 50, 237 (2010).
- [55] K. Sefah, Z.W. Tang, D.H. Shangguan, H. Chen, D. Lopez-Colon, Y. Li, P. Parekh, J. Martin, L. Meng, J.A. Phillips, Y.M. Kim, W.H. Tan," Molecular recognition of acute myeloid leukemia using aptamers", *Leukemia* 23, 235 (2009).
- [56] S. Balamurugan, A. Obubuafo, S.A. Soper, D.A. Spivak, "Surface immobilization methods for aptamer diagnostic applications", *Anal. Bioanal. Chem.* 390, 1009 (2008).
- [57] B. J. Borah, D. Dutta, D. K. Dutta, "Controlled nanopore formation and stabilization of gold nanocrystals in acid – activated montmorillonite", *Applied Clay Science* (49) 3, 317 (2010).
- [58] S. Srivastava, S. S. Sharma, S. Kumar, S. Agrawal, M. Singh, Y. K. Vijay, "Characterization of gas sensing behavior of multi walled carbon nanotube polyaniline composite films", *International Journal of Hydrogen Energy* (34) 19, 8444 (2009).
- [59] A. Z. Sadek, V. Bansal, D. G. McCulloch, P. g. Spizzirri, K. Latham, D. W. M. Lau, Z. Hu, K. Kalantar-zadeh, "Facile, size-controlled deposition of highly dispersed gold nanoparticles on nitrogen carbon nanotubes for hydrogen sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical* 160, 1034 (2011).
- [60] K. Maeda, "Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 12, 237 (2011).
- [61] J.H. Park, S. Kim, A. J. Bard, "Novel carbon - doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting", *Nano letters* 6 (1), 24 (2006).

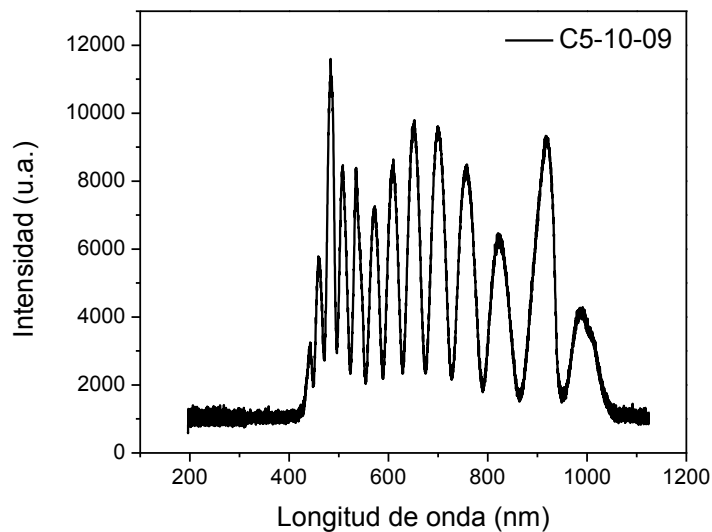
[62] R. Segura, S. Hevia, and P. Häberle, "Growth of carbon nanostructures using a Pd – based catalyst", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (11), 1 (2011).

[63] S. M. Handy, B. J. Yakes, J. A. DeGrasse, K. Campbell, C. T. Elliott, K. M. Kanyuck, S. L. DeGrasse, "First report of the use of a saxitoxin–protein conjugate to develop a DNA aptamer to a small molecule toxin", *Toxicon* 61, 30 (2013).

Anexo

Determinación del Espesor Óptico de la muestra mediante Espectroscopía de Interferencia Reflectométrica

El análisis de las muestras mediante Espectroscopía de Interferencia Reflectométrica entrega como resultado un gráfico como el que se puede observar a continuación.



Espectro de Interferencia Reflectométrica determinado para la muestra C5-10-09.

La determinación del espesor óptico de las muestras se lleva a cabo utilizando el software matemático MATLAB®. Dicho software permite manipular y extraer los datos del gráfico obtenido de la espectroscopía. Para lo anterior, se efectúa la carga del gráfico al software mencionado y se ejecutan las siguientes acciones: (las cuales fueron programadas utilizando el mismo software) primero se realiza un suavizado de la curva, posteriormente se localizan los peaks del gráfico y se determinan los valores de λ correspondientes. Luego se determina el inverso de los valores de λ y se convierten a valores enteros. Por último se grafica una recta con los valores determinados, en la cual la pendiente de la curva corresponde al inverso de dos veces el espesor óptico ($1/2nL$). Desde el valor de pendiente es posible despejar el espesor óptico deseado. Cabe mencionar que mientras son ejecutadas estas acciones, los valores obtenidos quedan registrados en la pantalla principal del software, desde donde son extraídos posteriormente.