

## INFORME FINAL

### Implementación de novedosos nanosensores fotónicos para la detección de ínfimas concentraciones de gases contaminantes (NANOFOTOSENS)

#### 1. RESUMEN DEL PROYECTO

El proyecto **NANOFOTOSENS** pretende ofrecer un novedoso nanosensor fotónico, utilizando una nueva clase de materiales nanoporosos, los denominados “Metal-Organic Frameworks (MOFs)” como receptores, para la detección rápida y selectiva de bajas concentraciones de contaminantes gaseosos relevantes como parámetros de control de la calidad del medio ambiente. El nanosensor, además, incluye transductores nanofotónicos basados en guías de ondas heteromodales que permite la medida directa del proceso de reconocimiento por los MOF del gas a detectar. Ambos componentes, MOFs y nanotransductores, se integran conjuntamente por primera vez para ofrecer un dispositivo de características sin precedentes, en cuanto a sensibilidad y selectividad se refiere.

Es de esperar un avance significativo para superar las limitaciones de las técnicas convencionales de análisis ofreciendo la sensibilidad requerida, detección en múltiples canales, facilidad de manejo y portabilidad, utilizando volúmenes de muestra muy reducidos. Los micro/nanosensores fotónicos se basan en una nuevas guías bimodales (BiMW) (ver Figura 1) fabricadas con tecnología de silicio cuya principal característica es su elevada sensibilidad, y que ya han demostrado su capacidad para detectar concentraciones extremadamente bajas (pico/femtomolar) de sustancias biológicas.

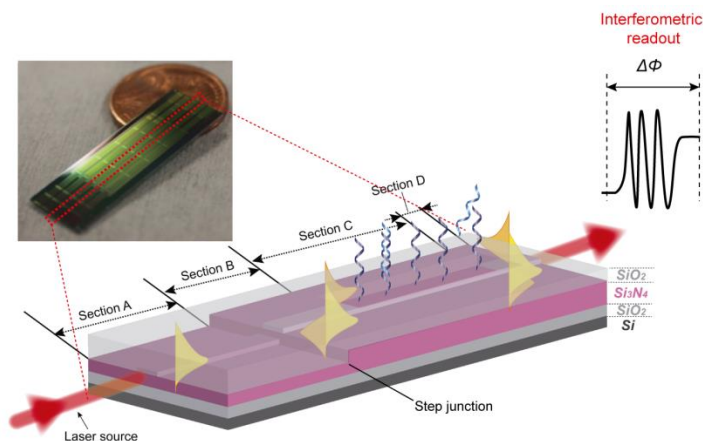


Figura 1. Esquema del transductor de guías de onda bimodal.

Como prueba de concepto para demostrar el grado de funcionamiento del novedoso sensor nanofotónico se ha seleccionado como contaminante diana el gas CO<sub>2</sub>. Con la sensibilidad, estabilidad y selectividad del sensor desarrollado se pretende poder evaluar la calidad del aire interior de edificios.

El proyecto se centra fundamentalmente en el desarrollo del nanosensor, con pruebas de concepto que demuestren su viabilidad. Sin embargo, su aplicación sería fácilmente extensible a otros gases contaminantes o gases relevantes en aplicaciones clínicas, como por

ejemplo la detección de óxido de nitrógeno, debido a que la infinita variedad de MOFs, su flexibilidad y su capacidad para ser funcionalizados, los hace candidatos ideales como receptores selectivos. La plataforma ha sido diseñada para evaluar en continuo e *in situ* los contaminantes seleccionados.

## 2- RESUMEN DEL TRABAJO REALIZADO. OBJETIVOS ALCANZADOS

### 1. Selección y síntesis de MOFs. Los sensores ópticos que se proponen están basados en

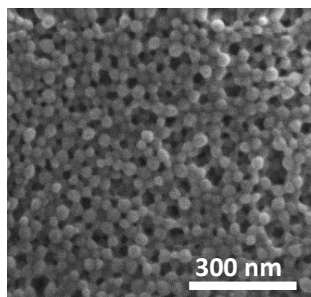


Figura 2. Imagen SEM de nanoZIF-8.

el empleo de MOFs como elemento de reconocimiento. Se realizó una búsqueda detallada de MOFs selectivos para CO<sub>2</sub>. Finalmente se seleccionó ZIF-8, formado por núcleos de zinc unidos por anillos de imidazolato. Para obtener el MOF más idóneo como receptor en las guías de onda bimodales se desarrolló un protocolo de síntesis para un nanoZIF-8 de 30 nm de diámetro, muy monodisperso y transparente (ver Figura 2). El tamaño nanométrico del MOF evita problemas con la difusión, mejorando así la sensibilidad. La transparencia y la organización del MOF

permiten que la luz viaje a través de la guía de ondas evitando problemas de absorción y dispersión de la luz. Dichos problemas se presentaban con otros MOFs o con el propio ZIF-8 de distinto tamaño (ver Figura 3).

Para la caracterización de ZIF-8 se confirmó primero la cristalinidad del MOF-8 por rayos X comparándolo con el patrón de ZIF-8 previamente publicado (ver Figura 4a). Con la técnica de BET (Brunauer, Emmett y Teller) se pudo confirmar que el ZIF-8 sintetizado era efectivamente poroso con una superficie de 1370 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> coincidiendo con el teórico esperado de 1300-1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (ver Figura 4b). Para la caracterización óptica de los MOFs primero se confirmó por espectroscopia que la transmitancia de la luz para la longitud de onda empleada en el sensor (660 nm) era mayor al 90 % (ver Figura 4c). Finalmente por elipsometría se determinó que el índice de refracción del ZIF-8 era de n≈1,1-1,2.

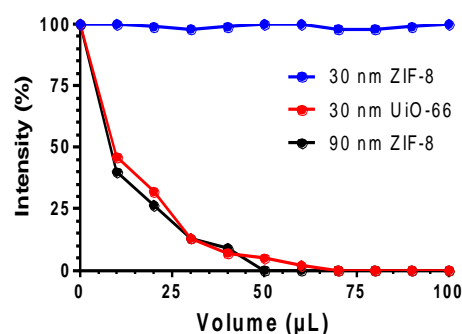


Figura 3. Transmisión de luz a través de las guías de onda bimodales con distintos MOFs depositados en la zona sensora.

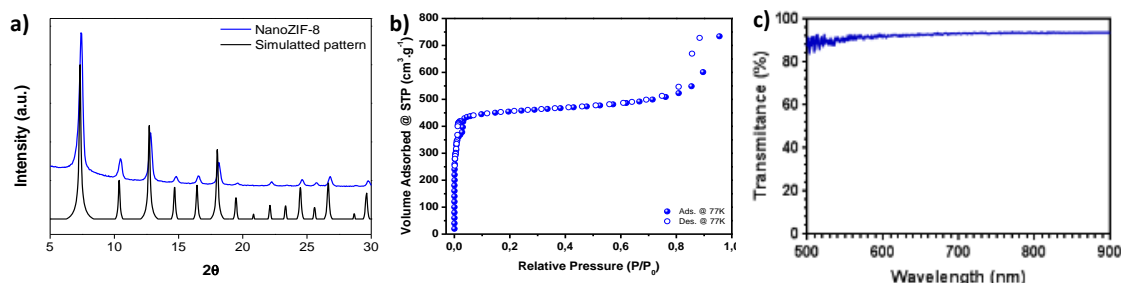


Figura 2. a) Patrones de rayos X del nanoZIF-8 y el simulado. b) Isotermas de adsorción y desorción de las nanopartículas sintetizadas de ZIF-8 a 77 K. c) Espectro de la transmisión de la luz visible de una capa de ZIF-8 depositada sobre un sustrato de cristal. La transmitancia > 90 % destaca la alta calidad óptica del nanoZIF-8.

2. **Integración de los MOFs en el sensor.** Debido a que la transparencia del MOF solo fue posible obtenerla sintetizándolo en volumen, se evaluaron diferentes métodos de deposición en superficie. La capa más homogénea de nanoZIF-8 se obtiene empleando la técnica de *spin-coating*. Con este método se puede controlar, además, la densidad y el espesor de la capa de MOF. Además, para el anclaje permanente de la capa de nanoZIF-8, se depositó también por *spin-coating* una capa del polímero PDMS sobre el MOF previamente depositado. Esta capa de polímero además evita que la capa de nanoZIF-8 se agriete, lo cual afectaría a la buena transmitancia de la luz por fenómenos de dispersión.
- a. **Optimización del espesor de la capa de nanoZIF-8.** La importancia del espesor de la capa de los MOFs sobre la superficie sensora se debe al principio del funcionamiento de las guías BiMW, en las que la sensibilidad aumenta cuanto más cerca esté el analito a detectar sobre la superficie del transductor. Esto es debido a que la onda evanescente del campo electromagnético de la luz que recorre la BiMW decae exponencialmente desde la superficie del sensor hasta un máximo de 200 nm, estando mucho más concentrado en la región inmediatamente superior de la superficie (decaimiento exponencial). Para ello se evaluaron diferentes concentraciones del nanoZIF-8 en metanol y diferentes velocidades de *spin-coating*. El cambio del índice de refracción de la superficie debido a la presencia de la capa del MOF produce un cambio de fase entre el modo fundamental y el primer modo de propagación de la luz en el sensor BiMW óptico. La señal de lectura será la interferencia producida entre ambos modos, medida en radianes.
- i. Se evaluaron diferentes velocidades de recubrimiento a una concentración constante de 60 mg/mL de nanoZIF-8 en metanol, durante 1 min y a 250 rpm de aceleración. Los resultados se muestran en la Figura 5a. Como se puede observar, las diferencias tanto en el espesor como en la respuesta del sensor al variar la velocidad de depósito son mínimas. La velocidad finalmente seleccionada fue **2000 rpm** ya que se observó que la capa de ZIF-8 obtenida es la más homogénea. Por otro lado, el aumentar el tiempo de recubrimiento no resultó en cambios significativos (*resultados no mostrados*) por lo que **1 min** fue el tiempo finalmente seleccionado.
- ii. Una vez determinados los parámetros del proceso de recubrimiento por *spin-coating*, se evaluó el empleo de diferentes concentraciones de nanoZIF-8 en metanol (ver Figura 5b). A 2000 rpm, 1 min y aceleración de 250 rpm, se observa como la sensibilidad del sensor mejora a mayor concentración empleada. En cambio, a una alta concentración (115 mg/mL), la sensibilidad del sensor vuelve a disminuir. Eso es debido a que el grosor de la capa de MOF es ya mucho mayor que la longitud de penetración del campo electromagnético de la onda evanescente de medida, dificultando la difusión del analito a la superficie sensora. La concentración finalmente seleccionada fue de **60 mg/mL**, valor que proporciona la mayor sensibilidad.

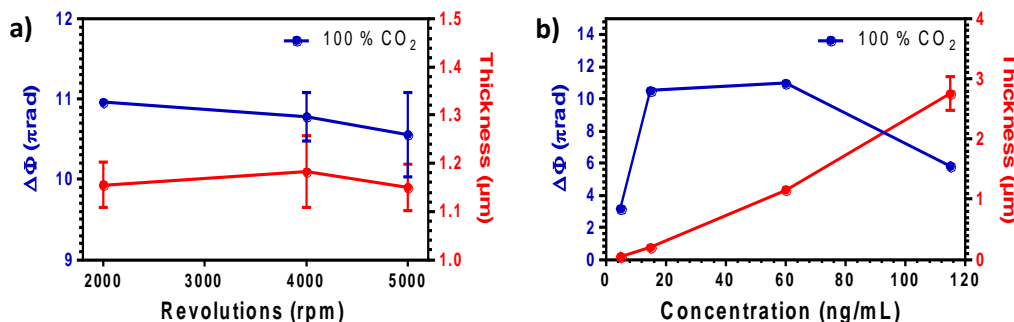


Figura 5. Respuesta del nanosensor para 100 % de  $\text{CO}_2$  para nanoZIF-8 depositado sobre el chip sensor a) diferentes velocidades y con b) diferentes concentraciones y el grosor de cada capa de MOFs.

### b. Optimización del espesor de la capa de PDMS.

Una vez ha sido depositado el nanoZIF-8 sobre la superficie del chip sensor, este se recubre con una capa de PDMS empleando de nuevo la técnica de *spin-coating*. Nos interesa que esta capa de polímero sea lo más delgada posible para mejorar la difusión del gas a detectar a través de la misma. De esta forma nos aseguramos que el gas entre en contacto con los MOFs-receptores lo antes posible, sin retraso debido a problemas de transporte de masas (ver

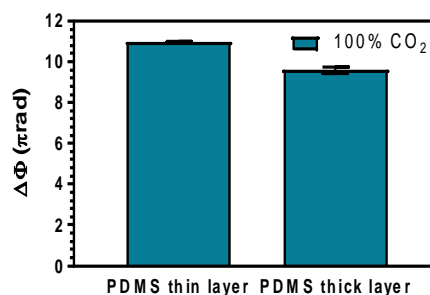


Figura 6. Respuesta del sensor para una capa de 8  $\mu$ m de grosor de PDMS y para una capa de 600 nm de PDMS.

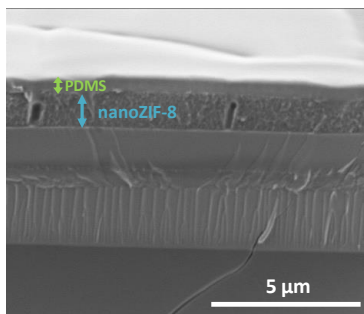


Figura 7. Capa de PDMS y nanoZIF-8 depositadas sobre la superficie sensora por *spin-coating*.

Figura 6). Para disminuir este espesor, fue necesario mezclar el PDMS con tolueno para disminuir su viscosidad y obtener una capa homogénea inferior a la micra de grosor. El resultado es un anclaje permanente del MOF a la superficie del sensor y la buena transmisión de la luz a lo largo de la guía de onda bimodal, incluso una vez activados los receptores. Las condiciones optimizadas para el depósito de la capa de PDMS son: velocidad de 5000 rpm durante 1 min, con una aceleración de 250 rpm y con una dilución de nanoZIF-8 en tolueno de 1:4 (m/m). Se obtiene una capa de PDMS de  $0,66 \pm 0,17 \mu$ m de grosor sobre la capa de nanoZIF-8 (ver Figura 7).

- 3. Funcionamiento del sensor.** En primer lugar se evaluó el funcionamiento del sensor solo para la detección de gases sin incluir los MOFs receptores. Posteriormente, se procedió a evaluar la respuesta del sensor con una capa de PDMS o con una mezcla de ZIF-8 y PDMS y finalmente con los MOFs-receptores para la detección de  $\text{CO}_2$ . Para ello fue necesario el diseño de un panel de gases específico y una celda de gases que se adapte al sensor (ver Figura 8).

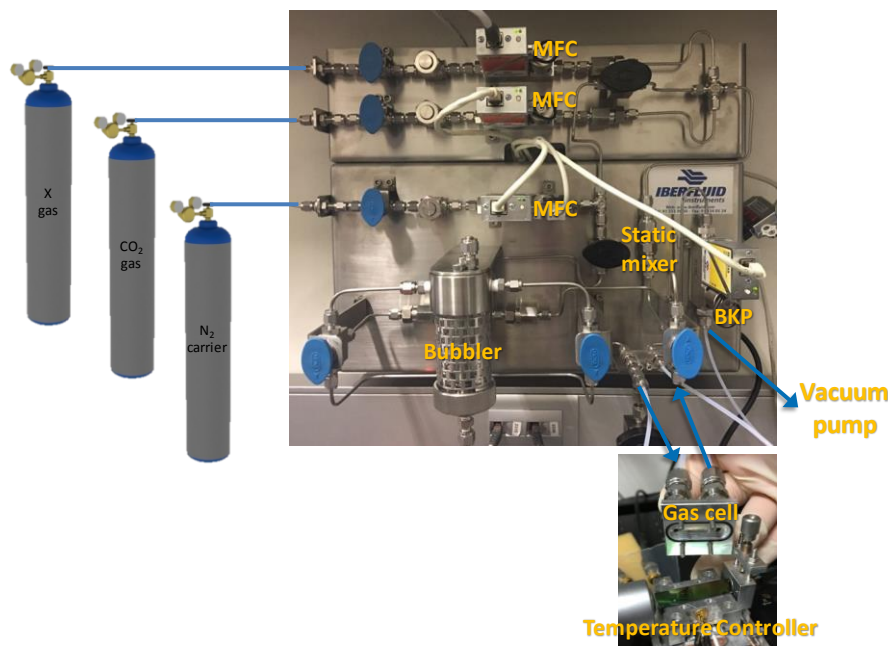


Figura 8. Imágenes del panel de gases y el sensor con la celda de gases diseñada.

El sistema de gases que hemos diseñado e instalado permite tanto medidas de vapores como de mezcla de gases con un control constante de la presión. Por otro lado, para emplear los MOFs como receptores en el sensor es necesario activarlos previamente mediante el vaciado de los poros del solvente en el que ha sido sintetizado el MOF. Como la síntesis de ZIF-8 se realiza en metanol, la activación se realiza en vacío toda una noche a una temperatura constante de 60° C. El panel y el equipo del sensor permiten una activación *in-situ* de los MOF sobre la superficie del chip sensor ya que además de poder realizar vacío, el sensor consta de un elemento calefactor tipo Peltier que permite calentar hasta 60° C el chip sensor.

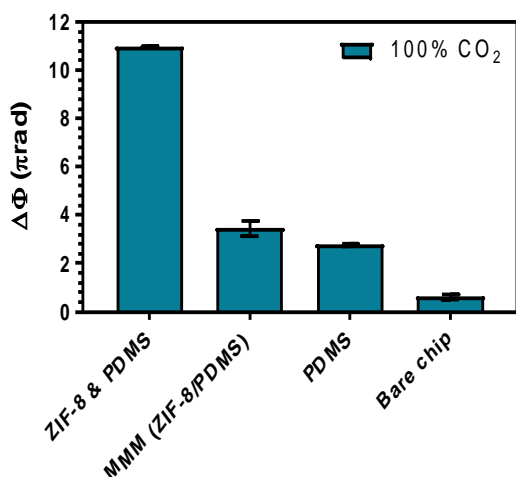


Figura 9. Respuesta del sensor para 100% de  $\text{CO}_2$  con distintas superficies receptoras.

El sensor desarrollado con nanoZIF-8 y la capa de PDMS ultra-fina muestra un aumento de la señal de respuesta de ~ 18 veces comparado con el chip solo (ver Figura 9). El límite de detección (LOD) del sensor BiMW es de  $10^{-8}$  Refractive Index Units (RIU) por lo que el chip sin receptores es capaz de detectar el cambio del índice de refracción de nitrógeno a dióxido de carbono que es de tan solo  $10^{-4}$  RIU. En el caso del chip con PDMS, la sensibilidad es mayor gracias a la alta permeabilidad al  $\text{CO}_2$  pero esta sensibilidad está muy por debajo que la conseguida con el ZIF-8 sobre el sensor. Otro enfoque fue emplear una matriz mixta de ZIF-8 embebido en PDMS. En este caso, la superficie desarrollada del sensor tiene una sensibilidad similar a la capa de PDMS ultra-fina, probablemente debido a que la membrana es demasiado gruesa, con un grosor medio de 15  $\mu\text{m}$ . La presencia además de partículas de ZIF-8 a lo largo de la membrana dificulta todavía más la difusión de  $\text{CO}_2$  a través de la misma hacia la superficie del sensor. Además, en la zona de contacto con la superficie sensora hay tanto partículas de ZIF-



8 como de PDMS con menor capacidad de adsorción por el CO<sub>2</sub>. Todo ello contribuye a disminuir la sensibilidad del sensor.

- Optimización del funcionamiento del sensor.** Para aumentar más la sensibilidad del sensor decidimos emplear dos estrategias alternativas. Por un lado se empleó bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) para el autoensamblado de las nanopartículas de ZIF-8. El empleo de un surfactante compacta las nanopartículas de MOF eliminando espacio intersticial entre ellas, tal como muestra la Figura 5a. De esta forma conseguimos aumentar la capacidad de carga de la capa receptora y, con ello, la sensibilidad del sensor (ver Figura 5b).

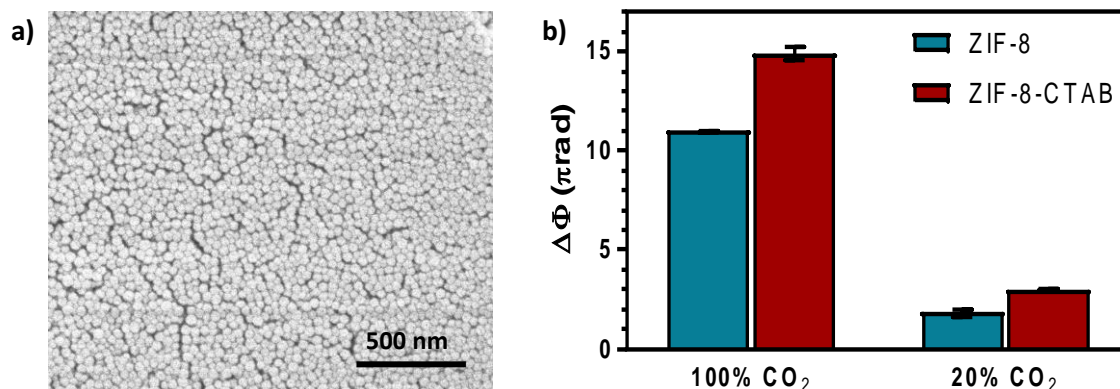


Figura 3 a) Imagen SEM de nanopartículas de ZIF-8 autoensambladas con CTAB. b) Respuesta del sensor para 100% y 20% de CO<sub>2</sub> con una capa de ZIF-8 y con una capa de ZIF-8 autoensamblada con CTAB.

Otro parámetro importante para aumentar la sensibilidad es la disminución de la temperatura del sensor para aumentar la capacidad de adsorción de ZIF-8. Se ha rediseñado el soporte del chip para poder disipar mayor calor con el elemento Peltier y llegar a 0° C (todas las medidas, a no ser que se especifique lo contrario, fueron tomadas a temperatura ambiente de 20° C). El resultado es que al disminuir a 0° C la temperatura del chip sensor, la sensibilidad del sensor se duplica (ver Figura 6a). A una temperatura de 0° C podemos medir la respuesta del sensor para 2000 ppm de CO<sub>2</sub> (ver Figura 6b). Con estos resultados parece evidente que el límite de cuantificación está muy por debajo de los 2000 ppm de CO<sub>2</sub>. Con el soporte del que disponíamos no era posible disipar el calor y mantener estable la temperatura del chip a 0° C por lo que no se pudieron evaluar menores concentraciones.

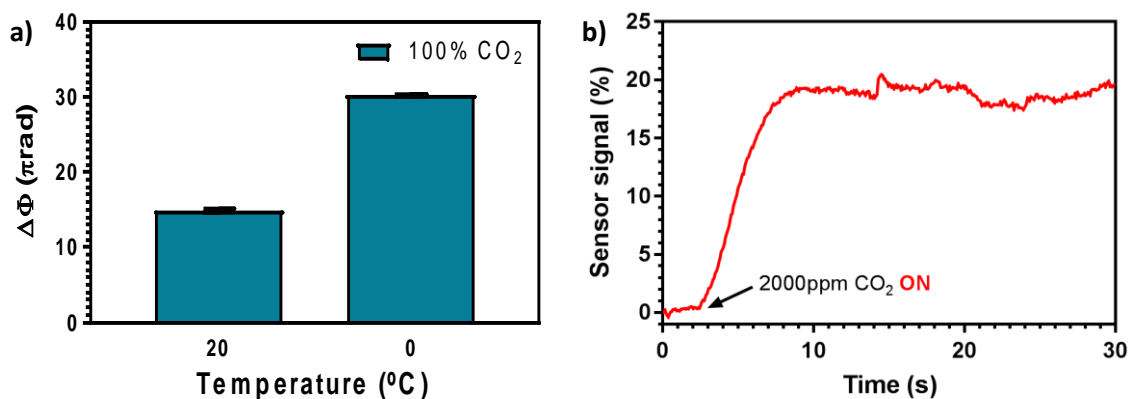


Figura 4 a) Respuesta del sensor para 100% de CO<sub>2</sub> a una temperatura ambiente de 20° C y a 0° C. b) Respuesta del sensor a la entrada de 2000 ppm de CO<sub>2</sub>.

**5. Caracterización analítica de los dispositivos MOFs-nanosensores.** Una vez optimizados los parámetros de síntesis de los MOFs y la integración de estos en el sensor, se evaluó su **sensibilidad a temperatura ambiente**. Se realizaron medidas por triplicado de diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, comprendiendo el rango de 1-100% de CO<sub>2</sub> (ver Figura 7). Tal como se observa en la recta de calibrado, la respuesta del sensor evaluada es lineal. El **LOD** alcanzado es de **3000 ppm de CO<sub>2</sub>**. El LOD teórico se determinó a partir de la regresión lineal de la recta de calibración, como la concentración correspondiente a la señal mínima medible, es decir, tres veces la desviación estándar de la línea base. En el caso de trabajar con el sensor a bajas temperaturas sería posible alcanzar un LOD mucho menor. A diferencia de muchos gases tóxicos que necesitan sensores con una sensibilidad en el rango de pocas ppb e incluso de ppt, en el caso de CO<sub>2</sub> el rango deseado de evaluación para una finalidad práctica es mucho mayor. Los valores de CO<sub>2</sub> en la atmósfera son aproximadamente 400 ppm, pero en el caso del interior de edificios este valor varía típicamente entre 1000 y 1200 ppm. El aliento de un adulto contiene aproximadamente 35000 ppm de CO<sub>2</sub> por lo que el control de la calidad del aire interior es de suma importancia. La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) ha establecido una concentración máxima de 5000 ppm de CO<sub>2</sub> en el puesto de trabajo ya que a mayores concentraciones supone un riesgo para la salud. Con el sensor desarrollado, los valores de medida deseados pueden ser evaluados siendo un sensor aplicable para evaluar la calidad del aire interior. La tecnología empleada permitiría fabricar un dispositivo portátil y con capacidad de medida en continuo. Por otro lado, y debido a la gran novedad de integrar los MOFs como receptores en un dispositivo nanofotónico de este tipo, consideramos que los resultados preliminares alcanzados son de gran valor.

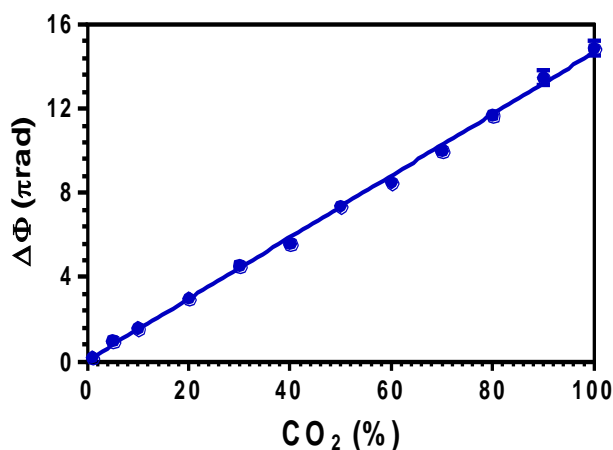


Figura 5. Recta de calibrado en % de CO<sub>2</sub> para el nanosensor desarrollado.

Para una validación analítica más completa del sensor desarrollado, este se caracterizó en términos de selectividad, repetitividad, estabilidad, reutilización, reproducibilidad y tiempo de respuesta. El gas más común en la atmósfera es el nitrógeno (78 %) y por ello se ha utilizado como gas portador para nuestras mediciones. El nitrógeno es comúnmente utilizado como un gas inerte y ZIF-8 casi no presenta adsorción de nitrógeno en comparación con su adsorción de CO<sub>2</sub>. En nuestro caso evaluamos la selectividad para el CO<sub>2</sub> en comparación con N<sub>2</sub> desde vacío hasta 1 bar para cualquiera de los dos gases (ver Figura 8). Como puede verse, la selectividad es de alrededor de 1:8.

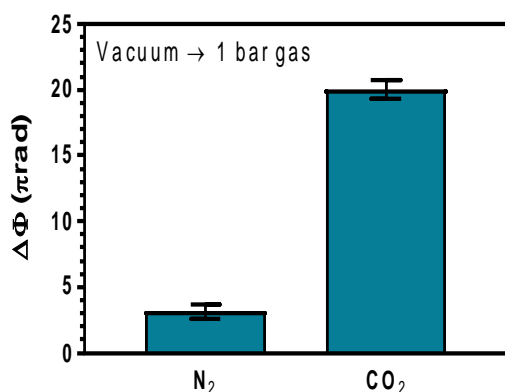


Figura 6. Respuesta del sensor para 1 bar de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

También se evaluó la sensibilidad del sensor para la detección de CH<sub>4</sub>. Se evaluó por triplicado la respuesta del sensor para diferentes concentraciones en el rango de 5-100 % de metano (ver Figura 9a). Para este gas, la sensibilidad del sensor presenta un LOD de 1.5 % de CH<sub>4</sub>. Gracias a esta baja capacidad de adsorción por el metano, podemos detectar selectivamente diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub>, siempre que la presencia de CH<sub>4</sub> sea inferior a su LOD (ver Figura 9b).

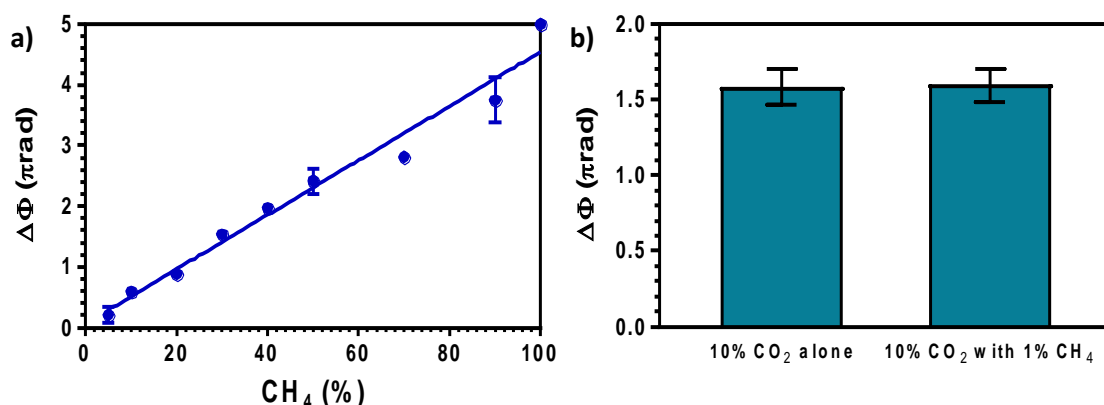


Figura 7 a) Recta de calibrado en % de CH<sub>4</sub> para el nanosensor desarrollado. b) Respuesta del sensor para 10% de CO<sub>2</sub> y para 10% de CO<sub>2</sub> en presencia de 1% de CH<sub>4</sub>.

Para evaluar el **tiempo de respuesta** del sensor se tiene que tener en cuenta que depende de los caudales del caudalímetro (MFC) empleado. Comprobamos que a mayor o menor caudal, la respuesta es la misma, por lo que al trabajar a caudales de, por ejemplo, 10 mL/min, la respuesta del sensor es de pocos segundos. Para la **reutilización** del sensor se empleó tanto el vacío como la purga con N<sub>2</sub>. En ambos casos conseguimos siempre regenerar recuperando la señal original. Para nuestro caso experimental, el flujo de N<sub>2</sub> fue el método seleccionado para reutilizar la superficie sensora (ver Figura 10). En el caso de aplicaciones reales, la purga con N<sub>2</sub> no es un método válido y emplearíamos el vacío o incluso el método de calentar el chip con el Peltier del sensor para poder reutilizar el sensor numerosas veces.

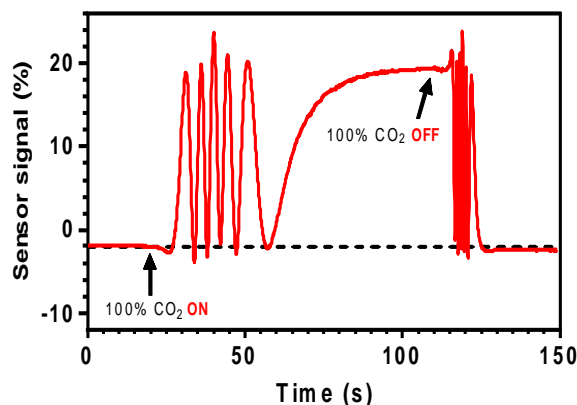


Figura 8. Respuesta del sensor para la entrada de 100% de CO<sub>2</sub> y para la salida de CO<sub>2</sub> purgando el sensor con N<sub>2</sub>.

La **repetitividad** del sensor se evaluó durante más de 50 ciclos de medida-regeneración con una disminución de la señal inferior al 2%. Después de una semana trabajando con la misma superficie sensora, la señal de respuesta disminuyó menos de un 10 % (ver Figura 11a). Estos resultados son de gran valor para el posible desarrollo de un sensor comercial. En el caso de los



sensores electroquímicos comerciales, estos sufren, con el uso, una deriva en la señal por lo que es necesario recalibrados muy continuos.

Con el fin de estudiar la **estabilidad** del sensor almacenado, se preparó un chip sensor con la capa de nanoZIF-8 y de PDMS y se almacenó al aire durante un mes. Los resultados demuestran que la respuesta del chip sensor almacenado durante un mes es la misma que para la de un sensor recién preparado con ZIF-8 y PDMS (ver Figura 11b). La gran estabilidad del sensor puede ser debida a la capa de PDMS que, no solo ancla permanentemente los MOFs, sino que también los protege del ambiente. Esto permitiría que el sensor pueda estar almacenado durante un largo periodo de tiempo, lo que es de sumo interés de cara a una posible transferencia industrial.

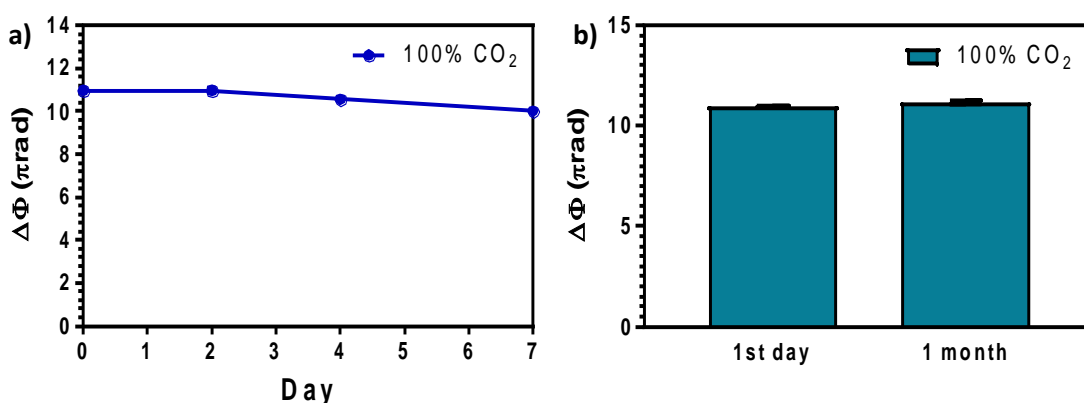


Figura 9. a) Respuesta del sensor para 100% de CO<sub>2</sub> a lo largo de varios días empleando el mismo chip sensor. b) Respuesta del sensor para una concentración del 100% de CO<sub>2</sub> con un chip con la capa de MOFs y PDMS recién preparada y activada y para un chip con la capa de MOFs y PDMS un mes al aire, respectivamente.

Finalmente se evaluó la **reproducibilidad** del sensor. Primero se prepararon distintos lotes de síntesis de ZIF-8 y se evaluaron los mismos reciclando el mismo chip o bien empleando diferentes chips (ver Figura 12a). Los resultados demuestran una alta reproducibilidad para distintos lotes de síntesis cuando se sintetizan bajo el mismo protocolo y las mismas condiciones. Otro parámetro a evaluar fue la reproducibilidad entre diferentes chips (ver Figura 12b) que también resultó muy buena. La baja variabilidad observada entre chips sensores y entre lotes de síntesis son excelentes premisas para una futura producción industrial de sensores con estas características.

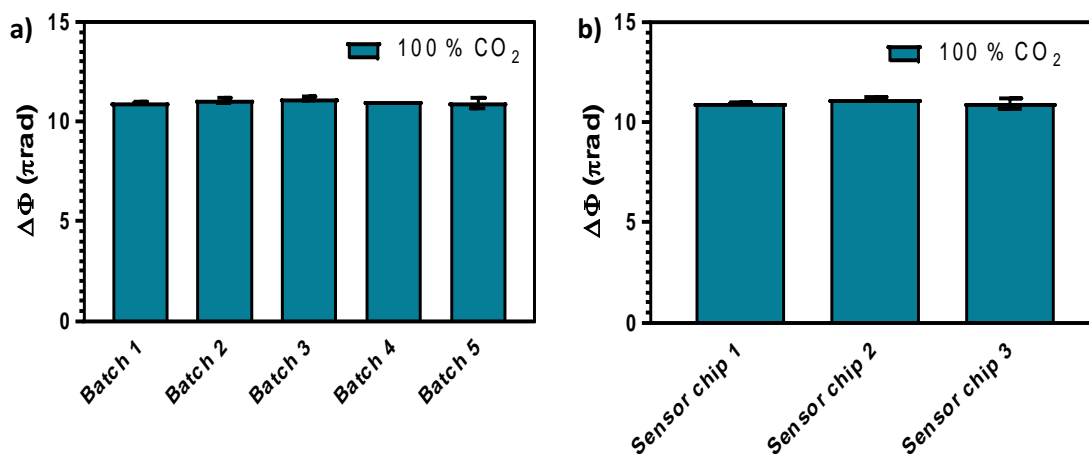


Figura 10. a) Respuesta del sensor para 100% de CO<sub>2</sub> con distintos lotes de síntesis de nanoZIF-8. b) Respuesta del sensor para 100% de CO<sub>2</sub> con distintos chips sensores.

### 3.- CONCLUSIONES PRINCIPALES

Uno de los principales contaminantes ambientales es el CO<sub>2</sub>, el gas de efecto invernadero más relevante. Proponemos un dispositivo combinando la plataforma de BiMW con MOFs para la detección selectiva de CO<sub>2</sub>. Por primera vez se ha conseguido una prueba de concepto para un sensor empleando transductores nanointerferométricos integrando MOFs como receptores. El MOF elegido es ZIF-8 cuya hidrofobicidad puede potencialmente evitar interferencias de humedad y que además presenta una alta capacidad de adsorción para CO<sub>2</sub>. Con el protocolo desarrollado y optimizado para la síntesis de ZIF-8, obtenemos cristales transparentes de 30 nm de diámetro y altamente monodispersos. El tamaño nanométrico de los MOFs evita problemas de la difusión del analito, mejorando así la sensibilidad.

El LOD del nuevo nanosensor es de 3000 ppm de CO<sub>2</sub> cuando se utiliza CTAB para el autoensamblaje de las nanopartículas de ZIF-8 y es mucho menor cuando enfriamos el chip llegando a medir una concentración de 2000 ppm de CO<sub>2</sub> a 0° C. El nuevo sensor puede detectar selectivamente CO<sub>2</sub> cuando está en una mezcla de otros gases comunes tales como N<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>. La detección tiene una repetitividad con una RSD <2% para más de 50 ciclos de medida-regeneración. Además, la respuesta del sensor es de tan solo pocos segundos. Después de 7 días de uso, la señal sólo disminuye por debajo del 10% y el chip sensor puede almacenarse durante más de un mes sin observar ninguna degradación del mismo, indicando un excelente nivel de estabilidad. Finalmente, el nanosensor es muy reproducible entre diferentes chips y lotes de síntesis de MOFs.

El nanosensor propuesto supone un notable avance para la consecución de dispositivos de análisis portátiles para el control medioambiental, con indudables ventajas frente a las técnicas convencionales por su elevada sensibilidad, bajo coste, fiabilidad, robustez y portabilidad. Actualmente ya existen muchos dispositivos comerciales como los sensores de infrarrojo o los electroquímicos, pero algunos problemas deben abordarse como las interferencias por la humedad con los primeros o un tiempo de vida útil breve para los segundos. Con la tecnología sensora desarrollada en este proyecto de la FDM podemos ofrecer un tipo de sensor susceptible a ser almacenado sin que su sensibilidad se vea afectada, además de presentar unos niveles muy altos de reproducibilidad tanto entre medidas como a lo largo de los días. El ZIF-8 además de ser un receptor con una alta capacidad de adsorción por el CO<sub>2</sub>, es hidrófobo al agua. Como experimentos próximos a abordar, será necesario confirmar que con el dispositivo desarrollado evitamos problemas de interferencia por la humedad.

Por último destacar la idoneidad del nanosensor para evaluar la calidad del aire interior en cuanto a la concentración de CO<sub>2</sub>. El valor máximo establecido por OSHA es de 5000 ppm y queda dentro del rango evaluable con esta nueva tecnología sensora.

- **Difusión de resultados**

Hasta el momento los resultados se han presentado en los siguientes congresos:

1.- VIII International Congress on Analytical Nanoscience and Nanotechnology (NyNA) que tuvo lugar en Barcelona del 3-5 de julio del 2017.

B. Chocarro-Ruiz, J. Pérez, D. Maspocho, L. M. Lechuga. **Novel interferometric nanosensor for CO<sub>2</sub> detection using nanoZIF-8 Metal-Organic Frameworks as specific receptors**. Tipo de producción: Comunicación Oral

2.- 2nd European Conference on Metal-Organic Frameworks and Porous Polymers, Delf (Holanda) del 29 de octubre al 1 de noviembre del 2017.

**B. Chocarro-Ruiz, J. Pérez, C. Avci, D. MasPOCH, L. M. Lechuga. Novel photonic nanosensor integrating MOFs as specific receptors for gas sensing.** Tipo de producción: Póster

3.- EUROPT(R)ODE XIV - Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors en Nápoles (Italia) del 25 al 28 de marzo del 2018.

**B. Chocarro-Ruiz, J. Pérez, D. MasPOCH, L. M. Lechuga. Integrating Metal-Organic Frameworks in a nanophotonic sensor for environmental monitoring.** Tipo de producción: Póster

Además un primer manuscrito está siendo finalizado para su envío a una revista de prestigio internacional:

**B. Chocarro-Ruiz, J. Pérez, C. Avci, D. MasPOCH, L. M. Lechuga. Novel photonic nanosensor integrating Metal-Organic Frameworks.**

Los resultados formarán parte, además, de la Tesis doctoral: “Desarrollo de un nanosensor combinando nanoredes metal-orgánico porosas (MOFs) como receptores en transductores nanofotónicos para el control medioambiental” de Blanca Chocarro Ruiz con fecha prevista de presentación en Octubre del 2018 en la Universidad Autónoma de Barcelona

#### • PERSPECTIVAS FUTURAS

Los prometedores resultados obtenidos para el nanosensor desarrollado en una escala relativamente corta de tiempo, nos inclinan a pensar en las posibilidades futuras de esta tecnología, que una vez completamente desarrollada, podría ser la base de un dispositivo comercial altamente competitivo. Con estos resultados preliminares hemos demostrado que no solo su sensibilidad está dentro del rango de interés para el analito estudiado sino que también presenta ventajas en términos de selectividad, repetitividad, estabilidad, reutilización, reproducibilidad y tiempo de respuesta. En el caso de la selectividad, se necesitaría un estudio más profundo para evaluar, por ejemplo, su selectividad frente a otros gases y las posibles interferencias con la humedad. Pero en lo que realmente parece robusto nuestro nanosensor es en repetitividad y estabilidad. Las medidas no se perpetuaron más allá de la semana de estudio con la misma superficie sensora, pero para una posible implementación comercial sería necesario evaluar la respuesta del sensor durante un período de tiempo mayor y llevando a cabo medidas en continuo. En el caso de la estabilidad, se evaluó su almacenaje a lo largo de un mes sin verse prácticamente afectada la sensibilidad, por lo que mayores tiempos de almacenaje parecen posibles. Para la regeneración de la superficie sensora se evaluó tanto con un caudal continuo del gas portador y con vacío. En ambos casos se consigue regenerar totalmente la superficie sensora, pero para una posible aplicación industrial sería más interesante emplear el vacío o temperatura. Ambas posibilidades son factibles con nuestro dispositivo. Otro de los problemas que presentan muchos de los sensores es la reproducibilidad. En el caso de nuestro sensor, la respuesta se mantiene igual empleando no solo diferentes lotes de síntesis del ZIF-8 sino que también reciclando y empleando el mismo chip con una nueva superficie receptora o empleando diferentes chips sensores. Por último, la respuesta del sensor es muy rápida, de pocos segundos, y su regeneración también, por lo que sería posible implementarlo para su uso en medidas en continuo.

Al tratarse de una prueba de concepto, el analito seleccionado es el gas común CO<sub>2</sub>. Se trata del gas más relevante del efecto invernadero, pero hay otros gases tóxicos que presentan también enorme interés comercial. Se trata de gases contaminantes o gases relevantes en aplicaciones clínicas, como por ejemplo la detección de óxido de nitrógeno. Con la infinita variedad de

MOFs, su flexibilidad y su capacidad para ser funcionalizados, parece posible que su utilización fuera fácilmente extensible a muchos otros gases. El problema reside en los problemas de dispersión y absorción de la luz cuando son empleados como receptores en transductores ópticos en caso que no sean completamente transparentes en la región de frecuencias del visible. Para solventar este problema hemos desarrollado la síntesis de un ZIF-8 transparente, pero esto podría ser un hándicap para toda la variedad de MOFs existente. Es por ello que sería interesante evaluar otras plataformas sensoras con las que emplear los MOFs como receptores. Estos novedosos resultados han permitido iniciar una colaboración con el prestigioso laboratorio del Profesor Aydogan Ozcan de la Universidad de California en Los Ángeles (UCLA) para el desarrollo de nuevos dispositivos sensores empleando los MOFs como receptores. En los próximos meses una de nuestras estudiantes de doctorado se desplazará durante 6 meses al laboratorio del Prof. Ozcan para este fin.