

Síntesis y caracterización de electrodos de aerogeles de carbono y puntos cuánticos de CuS para su posible aplicación en biosensores tipo PEC

E. Duarte Fierro¹, C.A. Rodríguez González^{1*}, F. Jiménez Vega², S. A. Martel Estrada¹, L.E. Valencia Gómez¹, H. Reyes Blas¹, J.F. Hernández Paz¹,
I. Olivas Atmendáriz¹

¹ Física y Matemáticas, Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

² Instituto de Ciencias Biológicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

**claudia.rodriguez@uacj.mx*

Resumen

Electrodos de aerogeles de carbono con puntos cuánticos de sulfuro de cobre (5 a 10 nm) fueron sintetizados por deposición catódica y reacciones sólido vapor. El análisis de espectrometría UV-VIS-NIR de los electrodos indicó que la presencia de los puntos cuánticos de CuS incrementa la absorbancia del electrodo. Los electrodos se funcionalizaron con una proteína modelo (Glutaraldehído) la cual permitió la unión con el anticuerpo anti-GSTT1 que está relacionado a procesos celulares y rutas relacionadas a la oncogénesis. Análisis de FTIR confirmaron los grupos funcionales y enlaces en los electrodos funcionalizados. Curvas I-V fueron obtenidas para los electrodos funcionalizados y sin funcionalizar confirmando que las propiedades conductivas del electrodo se mantienen después de la funcionalización.

Palabras clave: electrodos, aerogeles de carbono, puntos cuánticos, sulfuro de cobre.

1. Introducción

Hoy en día, el cáncer de mama es una de las diez principales razones de muerte entre mujeres alrededor del mundo, la incidencia de cáncer de mama en el mundo sigue incrementando año con año y generalmente es detectado en sus últimas etapas, por lo que sigue afectando directamente la esperanza de vida entre las mujeres que presentan este padecimiento [1-2], esto debido a que las técnicas que comúnmente se utilizan para su detección no están diseñadas para la detección temprana del cáncer. Un sistema de detección temprana de cáncer de mama proporcionaría la oportunidad de otorgar un tratamiento en tiempo y forma al paciente y esto disminuiría la tasa de morbilidad a causa de este padecimiento. Algunos investigadores han desarrollado sistemas para la detección de cáncer basados en biosensores y varios biomarcadores de cáncer [3-5], y a pesar de que han obtenido buenos resultados en la detección de los biomarcadores, los materiales necesarios para la fabricación de estos biosensores son de alto costo, por lo tanto, si se buscara comercializarlos para el público en general, esto representaría un problema de accesibilidad para la población de bajos recursos, por lo que, se buscó fabricar biosensores que tuvieran una buena respuesta en la detección de los biomarcadores y, a la vez, que sus materiales de fabricación tuvieran costos más reducidos, esto con el fin de que su comercialización tuviera un mayor alcance, entonces, los investigadores optaron por buscar métodos más económicos de detección temprana del cáncer a bajo costo, creando así, biosensores enzimáticos[6], de fluorescencia [7], de electroquimioluminiscencia[8], entre otros. Estos biosensores

presentan de igual manera buena capacidad de detección, pero su costo puede ser elevado y su fabricación compleja, por lo que se continua con la búsqueda de un biosensor que cubriera los requerimientos deseado. Los biosensores electroquímicos y fotoelectroquímicos con materiales nanoestructurados [9-12] representan una promesa para la señalización [13] ya que pueden elaborarse con procesos no muy costosos y proporcionan resultados de una forma rápida [14,15] Hoy en día hay un gran interés en la fabricación de biosensores tipo PEC multiplexados con la capacidad de detectar diferentes biomarcadores tumorales [16-18]. Uno de los primeros pasos para la obtención de los biosensores consiste en la obtención de los electrodos funcionalizados. El presente trabajo se enfoca en la síntesis y caracterización de electrodos basados en sustratos de aerogel de carbono, con puntos cuánticos de sulfuro de cobre para desarrollar un biosensor tipo PEC para la detección de cáncer de mama. Estos electrodos deben presentar propiedades semiconductoras con alta uniformidad, propiedades ópticas y estabilidad. Los electrodos se funcionalizaron con una proteína modelo ya que la unión entre el anticuerpo y el electrodo debe realizarse a través de interacciones electrostáticas o enlaces covalentes, y el electrodo de aerogel de carbono no presenta cargas en su superficie por sí solo. Es importante que durante la funcionalización no se afecten las propiedades ópticas y conductivas del propio electrodo.

2. Metodología

El procedimiento experimental se representa en la Fig. 1. Para la síntesis de los electrodos se utilizaron laminillas de aerogel de carbono (READE Grade II) las cuales se seccionaron en piezas de 1 cm x 1 cm y se recubrieron con cobre (Cu) por la técnica de deposición catódica durante 1, 2 y 3 min utilizando un equipo Denton Vacuum Model Desk V con un "target" de 99.9% Cu (Ted Pella No.8077). Posteriormente, las muestras se sulfuraron por un período de 3 h a 110°C utilizando 3 gr de azufre sublimado y 100 ml de agua. Las muestras se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) marca Hitach SU5000, espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS), difracción de rayos X (X'Pert pro PANalytical con radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=0.1542$ nm) y UV-VIS-NIR, utilizando un espectrómetro Stellar Net con esfera integrada Newport, con lámpara de luz de xenón. Por otra parte, el aerogel de carbono con puntos cuánticos de sulfuro de cobre fue funcionalizado con una proteína modelo (Glutaraldehído) como agente de anclaje entre la superficie del electrodo y el anticuerpo (anti-GSTT1). La funcionalización de la superficie del electrodo de carbono con puntos cuánticos de sulfuro de cobre y la proteína, se realizó por duplicado, colocando los electrodos de 1 cm x 1 cm dentro de una placa de 12 pozos, luego, se prepararon varias soluciones proteicas, conteniendo suero PBS 1x estéril con pH de 7.0 y en conjunto con Glutaraldehído (0.5% (10 μL + 2 ml PBS) y 1.0% (20 μL + 2 ml PBS)) en diferentes concentraciones. Dichas soluciones fueron colocadas en los pozos correspondientes a temperatura ambiente por medio de inmersión, y fueron puestas en constante agitación por 1 hora, al terminar la incubación, cada muestra fue enjuagada con suero PBS por lo menos un mínimo de 3 veces para asegurar que todo el material que no reaccionó fuera retirado de la superficie del electrodo. Después de la funcionalización, el material fue conservado a una temperatura de 4°C. Posteriormente, los electrodos funcionalizados con la proteína modelo se colocaron en una placa de 12 pozos. Se generaron dos controles, uno negativo que consistía en el electrodo con únicamente suero PBS 1x y un control positivo que contenía además del suero PBS 1x Glutaraldehído (0.5%), mientras que en el resto de los pozos se agregó al aerogel de carbono con puntos cuánticos de sulfuro de cobre el Glutaraldehído (0.5%) y el anticuerpo en dos concentraciones distintas, 1:5000 (PBS (1.6 ml) + Glutaraldehído (0.5%) + ABS 1 (400 μl)) y 1:20000 (PBS ((1.9 ml) + Glutaraldehído (0.5%) + ABS 2 (100 μl)). Una vez que los pozos estuvieron listos, se procedió a incubar el anticuerpo por 24 horas con el electrodo y el glutaraldehído para lograr una mejor adhesión. Las muestras funcionalizadas fueron analizado por medio de las técnicas de caracterización de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada FTIR-ATR (Nicolet 6700) para determinar la presencia de

los grupos funcionales y bandas características de las proteínas funcionalizadas en la superficie del electrodo. Las propiedades eléctricas (curvas I-V) de las películas delgadas de los aerogeles de carbono funcionalizados y sin funcionalizar se caracterizaron por triplicado utilizando el método de 4 puntas con un equipo Keithley 2400. Como blancos se utilizaron electrodos de aerogel de carbono sin puntos cuánticos, aerogeles de carbono con puntos cuánticos sin funcionalizar y aerogeles de carbono con puntos cuánticos y PBS (Ver Fig. 3, 4 y 5)



Fig. 1. Diagrama esquemático del procedimiento experimental.

3. Resultados y discusión

La Fig. 2 muestra imágenes de SEM correspondientes al aerogel de carbono puro, y los puntos cuánticos de CuS depositados en tiempos de 1, 2 y 3 minutos sobre la superficie de la película de carbono por medio de deposición catódica. Los resultados de análisis de caracterización por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X y difracción de rayos x para la identificación de su composición química y fases se presentan en trabajos previos del equipo de investigación [19-22]. También, el mecanismo de reacción se explica en estos trabajos donde se describe que el crecimiento de los sulfuros se divide en 5 fases principales, siendo la primera la difusión de las especies de crecimiento (fase vapor o líquido) hacia la superficie de crecimiento. Esta fase es seguida por la fase de adsorción y desorción de las especies de crecimiento en, y desde la superficie de crecimiento, donde los gases sulfurados empiezan a reaccionar con la superficie del aerogel de carbono y empiezan a formar parte de su superficie, y al mismo tiempo la superficie del aerogel de carbono se deshidrata y pierde por medio de gases los compuestos orgánicos que existan en su superficie. En la Fig. 2 puede observarse que a mayor tiempo de depósito se observa un mayor tamaño de partícula y más presencia de aglomerados. En este caso, se busca que la superficie del aerogel se encuentre recubierta con los puntos cuánticos de sulfuro de cobre con la menor cantidad de aglomerados posible, ya que es necesario un buen transporte electrolítico hacia el contraelectrodo para la detección de reacciones fotoelectroquímicas [23].

La Fig. 3 muestra la gráfica correspondiente a las absorbancias obtenidas por medio de UV-VIS NIR de las muestras elaboradas con 1, 2 y 3 minutos de depósito de puntos cuánticos y/o nanopartículas de CuS sobre el aerogel de carbono, además, en la gráfica se muestra la absorbancia obtenida en el aerogel de carbono puro con fines comparativos. De acuerdo con la literatura, el sulfuro de cobre presenta un aumento de absorbancia característico que se encuentra entre los rangos que van de 400 a 520 nm y de 600 a 700 nm [24-27], siendo estas absorbancias las correspondientes a los puntos cuánticos o nanopartículas de sulfuro de cobre con morfología esférica, correspondiendo a las obtenidas en estos experimentos, dicha morfología puede ser corroborada en las imágenes obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido. Por otra parte, la literatura reporta que los aumentos de absorbancia en los rangos de 700 nm en adelante se deben a una fuerte resonancia plasmónica de superficie localizada típica del CuS [28]. En la gráfica se puede observar que las muestras de 1 y 2 minutos que contienen depósitos de puntos cuánticos de sulfuro de cobre sobre el aerogel de carbono tienen una mayor absorbancia a comparación con el aerogel puro [26-28] mientras que la muestra de 3 min presenta menor absorbancia. En este caso se busca que la superficie del aerogel de carbono esté cubierta con puntos cuánticos de sulfuro de cobre con la menor cantidad de aglomerados posibles para

que la absorbancia del compuesto no se vea disminuida, ya que esta favorecerá la alimentación (fuente) del sensor.

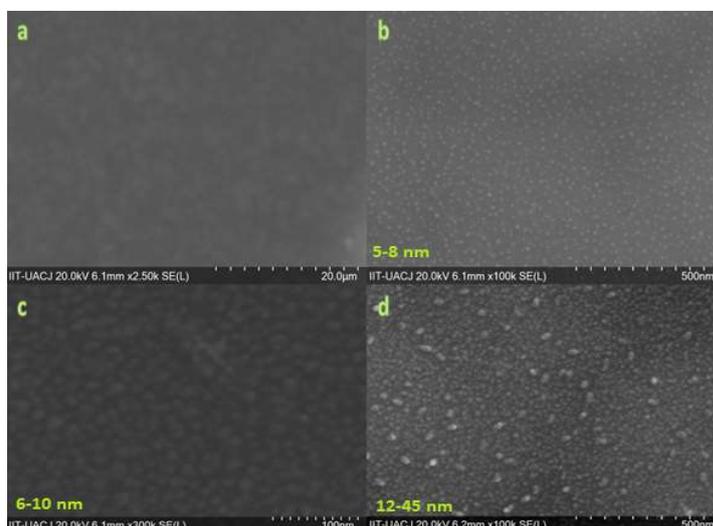


Fig. 2. a) Aerogel de carbono blanco, b) Aerogel de carbono con puntos cuánticos de CuS 1 minuto de depósito, c) Aerogel de carbono con puntos cuánticos de CuS 2 minutos de depósito, d) Aerogel de carbono con puntos cuánticos de CuS 3 minutos de depósito.

La caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier fue realizada para comprobar la presencia de los grupos funcionales correspondientes al aerogel de carbono, al Glutaraldehído y al anticuerpo GSTT1, la Fig. 4 muestran los espectros de 2 muestras con diferentes concentraciones de anticuerpo, contrastadas contra un blanco negativo que solo consiste del aerogel de carbono con puntos cuánticos de sulfuro de cobre con suero PBS 1x, y un blanco positivo que consiste del aerogel de carbono con puntos cuánticos de sulfuro de cobre con suero PBS 1x y Glutaraldehído al 0.5%. Como se puede observar en el espectro correspondiente al blanco (aerogel de carbono con puntos cuánticos de sulfuro de cobre en suero PBS 1x) se expresan las bandas características del carbono, siendo las bandas situadas entre 1050 – 1300 (C-O), que pueden ser observadas en los 3 espectros, cabe destacar que el ruido presente en los espectros es debido a la fluorescencia generada por los puntos cuánticos de sulfuro de cobre al ser irradiados por el haz infrarrojo del equipo. En cuanto al recubrimiento del aerogel de carbono con el Glutaraldehído, pueden observarse las bandas características correspondientes al Glutaraldehído en las 3 muestras que lo contienen, situadas en 1500 – 2000 correspondiente al enlace C=O (fuerte), en 2850 – 3000, correspondiente al enlace C-H fuerte y por último en 3000 – 3500, correspondiente a O-H fuerte, en Hidrógeno, lo que comprueba la presencia del recubrimiento de Glutaraldehído sobre la superficie del aerogel de carbono con puntos cuánticos de sulfuro de cobre [29, 30]. Por otra parte, en el área situada entre 1500 y 2000 se puede encontrar la banda característica del anticuerpo anti-GSTT1, correspondiente a un enlace C=O, dicha banda aumenta de intensidad cuando existe una mayor concentración de anticuerpo en la superficie del aerogel, como puede observarse en el espectro correspondiente a la concentración del anticuerpo 1:5000 la banda aparece en el espectro (comparándola con los blancos en donde no existe una banda en esa zona específica), y si se compara con el espectro donde el anticuerpo se encuentra en una concentración de 1:20000, puede observarse un incremento en la intensidad de la banda característica al anticuerpo anti-GSTT1 (C=O), sin embargo, la banda sigue siendo muy pequeña, debido a que se utilizó una cantidad de tan solo 100 y 400 μ l de anticuerpo para dichas concentraciones, respectivamente, y no es suficiente

para generar una banda intensa y definida en el espectro, esto debido a su pequeña cantidad representativa en respecto a la cantidad de aerogel de carbono y glutaraldehído presentes en las muestras.

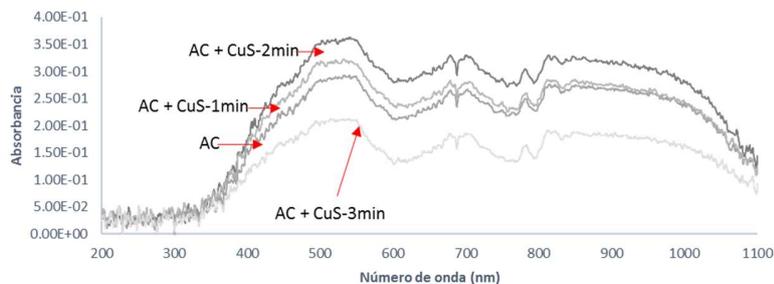


Fig. 3. Absorbancias de las muestras de aerogel de carbono puro y con puntos cuánticos de CuS.

La Fig. 5 muestra las curvas I-V de los electrodos antes y después de su funcionalización. Se puede observar que el depósito de puntos cuánticos sobre la superficie del electrodo mejora la conductividad del mismo cuando se compara con el aerogel de carbono puro, de igual manera un mayor tiempo de depósito genera una mejor conductividad. Es importante notar que las propiedades conductivas del electrodo se mantienen prácticamente sin cambios al añadir el anticuerpo en el complejo del electrodo dopado con puntos cuánticos de sulfuro de cobre, recubierto con la proteína de anclaje (Glutaraldehído) y funcionalizados con el anticuerpo (anti-GSST1).

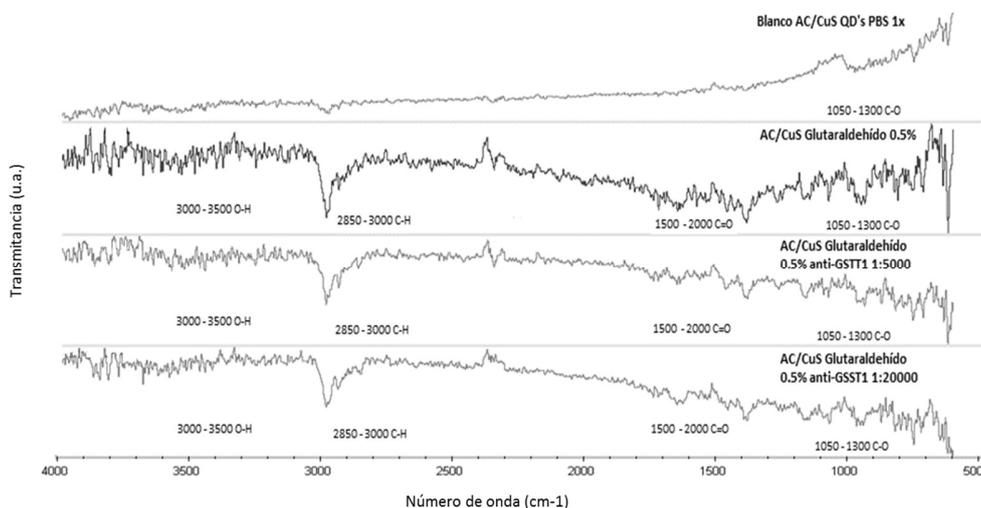


Fig. 4. Espectros de FTIR, BCO AC/CuS QD's PBS 1x, AC/CuS QD's Glutaraldehído 0.5%, AC/CuS QD's ABS 1:5000 y AC/CuS QD's ABS 2 1:20000.

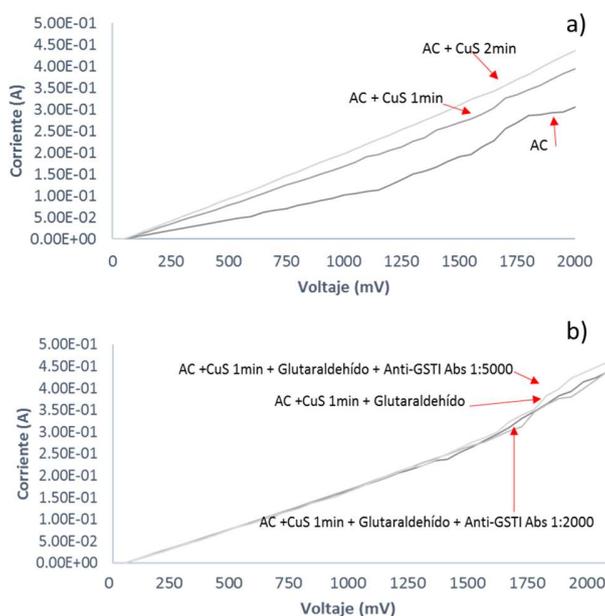


Fig. 5. Curvas I-V de los electrodos sintetizados (a) Sin funcionalizar (b) Funcionalizados.

4. Conclusiones

Fue posible sintetizar y caracterizar electrodos de aerogeles de carbono con puntos cuánticos de sulfuro de cobre por medio de deposición catódica y reacciones sólido vapor, obteniendo tiempos óptimos de depósito de puntos cuánticos de sulfuro de cobre sobre la superficie del electrodo de 1 y 2 minutos, en los cuales se obtuvo una distribución de tamaño en las partículas más estable (6 – 10 nm), y además se consiguió una mejor distribución de las mismas sobre la superficie del electrodo sin la generación de aglomerados. Aumentar el tiempo de depósito de los puntos cuánticos de cobre sobre la superficie del electrodo, conlleva a un crecimiento de partícula más allá del rango de tamaño de los puntos cuánticos (12 – 45 nm) y además da paso a la generación de aglomerados. En cuanto a la absorbancia, se determinó que de igual manera al aumentar la concentración de puntos cuánticos de sulfuro de cobre sobre la superficie del aerogel mejora la absorbancia del electrodo (400 -520 nm en la zona cercana a la región uv), llegando a un tiempo de depósito máximo de 2 minutos, ya que sobrepasar este límite de tiempo, lleva a la generación de aglomerados que disminuyen la absorbancia del mismo. Los espectros obtenidos por medio de FTIR mostraron que el anticuerpo se encuentra presente en la superficie del electrodo y que está enlazado con el glutaraldehído. Con respecto a las propiedades conductivas del electrodo se encontró que estas se mantienen prácticamente sin cambios al realizar la funcionalización. De tal forma que se considera que el sistema obtenido posee propiedades prometedoras para ser utilizado como electrodo en biosensores tipo PEC para la detección temprana de cáncer de mama.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo recibido al proyecto (SEP-CONACYT 286011).

Declaración de conflictos de interés

Los autores declaran no tener ningún conflicto de interés para este trabajo.

Referencias

- [1] The global burden of disease: 2004 update, OMS, 2004.
- [2] Informe sobre la situación mundial de las enfermedades no transmisibles, OMS, 2014
- [3] V. S. A. Jayanthi, A.B. Das, U.A. Saxena, Sankra, B. Asim, “Recent Advances in Biosensor Development for the Detection of Cancer Biomarkers”, *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, Vol. 91, pp 15-23 (2017).
- [4] S.Y. Loke, A. S. G. Lee, “The future of blood-based biomarkers for the early detection of breast cancer”, *European Journal of Cancer*, Vol. 92, pp. 54-68, 2018.
- [5] L. Farzin, M. Shamsipur, “Recent advances in design of electrochemical affinity biosensors for low level detection of cancer protein biomarkers using nanomaterial-assisted signal enhancement strategies”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Vol. 147, pp. 185 – 210, 2018.
- [6] M. Maiga, I. Yazgan, V.M. Kariuki, D.O. Demirkol, “Brilliant Green sequestered poly(amic) acid film for dual-mode detection: Fluorescence and electrochemical enzymatic biosensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 256, pp. 71 – 78, 2018.
- [7] Z. Qu, W. Na, X. Liu, H. Liu, X. Su, “A novel fluorescence biosensor for sensitivity detection of tyrosinase and acid phosphatase based on nitrogen-doped Graphene quantum dots”, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 997, pp. 52 – 59, 2018.
- [8] X. Sun, B. Li, C. Tian, F. Yu, N. Zhou, Y. Zhan, L. Chen, “Rotational paper-based electrochemiluminescence immunodevices for sensitive and multiplexed detection of cancer biomarkers” *Analytica Chimica Acta*, Vol.1007, pp. 33 – 39, 2018.
- [9] T. Mavrič, M. Benčina, R. Imani, I. Junkar, M. Valant, V. Kralj-Iglič, A. Iglič, “Electrochemical biosensor based on TiO₂ nanomaterials for cancer diagnostics”. In *Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly*, Vol. 27, pp. 63-105, 2018.
- [10] W.W. Zhao, J. Xu, H.Y. Chen “Photoelectrochemical enzymatic biosensors”, *Biosensors and bioelectronics*, Vol. 92, pp. 294 – 304, 2017.
- [11] S.A. Ansari, M.M. Khan, S. Kalathil, A. Nisar, J. Lee, M.H. Cho, “Oxygen vacancy induced banda prohibida narrowing of ZnO nanostructures by an electrochemically active biofilm”, *Nanoscale*, Vol. 5, pp. 9238 – 9246, 2013.
- [12] C. Zhu, D. Du, Y.Liin, “Graphene-like 2D nanomaterial-based biointerface for biosensing applications”, *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 89, pp. 43 – 55, 2017.
- [13] A. Devadoss, P. Sudhagar, C. Terashima, K. Nakata, A. Fujishima, “Photoelectrochemical biosensors: New insights into promising photoelectrodes and signal amplification strategies”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry reviews*, Vol. 24, pp. 43 – 63, 2015.
- [14] Y. Zang, J. Lei, H. Ju. “Principles and applications of photoelectrochemical sensing strategies based on biofunctionalized nanostructures”, *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 96, pp. 8 – 16, 2017.

- [15] L. Lan, Y. Yao, J. Ping, Y. Ying, “Recent advances in nanomaterial-based biosensors for antibiotics detection”, *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 91, pp. 504 – 514, 2017.
- [16] J. Wang, J. Long, Z. Liu, W. Wu, C. Hu, “Label-free and high-throughput biosensing of multiple tumor markers on a single light-addressable photoelectrochemical sensor”, *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 91, pp. 53 – 59, 2017.
- [17] Y. Zheng, W. Liang, Y. Yuan, C. Xiong, S. Xie, H. Wang, R. Yuan, “Wavelength-resolved simultaneous photoelectrochemical bifunctional sensor on single interface: A newly in vitro approach for multiplexed DNA monitoring in cancer cells” *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 81, pp. 423 – 430, 2016.
- [18] Y. Wang, S. Zhang, T. Xu, T. Zhang, Y. Mo, J. Liu, F. Xing, “Ultra-sensitive and ultra-fast detection of whole unlabeled living cancer cell responses to paclitaxel with Graphene-based biosensor”, *Sensors and actuators*, 2018.
- [19] H.A. Soto Rosales, “Desarrollo de celdas solares de tipo DSSC utilizando estructuras avanzadas de carbono (aerogeles) y sulfuros de plata y cobre como contra-electrodos”, Tesis de Maestría, Depto. Física y Matemáticas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Cd. Juárez, México, 2016.
- [20] H.S. Rangel, A. Castillo, J.F. Hernández Paz, H. Camacho Montes, P. García, C.A. Martínez, C.A. Rodríguez González, “Synthesis of copper sulfide (CuS) thin films by a solid-vapor reaction” *Chalcogenide Letters*, 12(6), 381-387, 2015.
- [21] H. Reyes Blas, J.F. Hernández Paz, I. Olivas Armendariz, C.A. Rodríguez González, “Síntesis de nanoestructuras 2D y 3D de sulfuro de plata y cobre a través de la reacción sólido-vapor”, *Academic Journals*, 2017.
- [22] E. Duarte-Fierro, I. Olivas-Armendariz, J.F. Hernández Paz, C.A. Rodríguez González, R.R. García Martínez, H.A. Soto Rosales, Solicitud de Patente Mexicana Mx/a/2019/011019, 2019.
- [23] M. Tajmul, F. Parween, L. Singh, S.R. Mathur, J.B. Sharma, S. Kumar, S. Yadav, “Identification and validation of salivary proteomic signatures for non-invasive detection of ovarian cancer”, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 108, pp. 503 – 514, 2018.
- [24] G. R. Chaudhary, P. Bansal, S.K. Mehta, “Recyclable CuS quantum dots as heterogeneous catalyst for Biginelli reaction under solvent free conditions”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 243, pp. 217 – 224, 2014.
- [25] J. Du, M. Yang, F. Zhang, X. Cheng, H. Wu, H. Qin, D.J. Kang, “Enhanced charge separation of CuS and CdS quantum-dot- sensitized porous TiO₂-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting”, *Ceramics International*, Vol 44, pp. 3099 – 3106, 2018.
- [26] J. Wu, B. Liu, Z. Ren, M. Ni, C. Li, Y. Gong, X. Liu, “CuS/RGO hybrid photocatalyst for full solar spectrum photoreduction from UV/Vis to near-infrared light”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 517, pp. 80-85, 2018.
- [27] X. Wang, L. Li, Z. Fu, F. Cui, “Carbon quantum dots decorated CuS nanocomposite for effective degradation of methylene blue and antibacterial performance”, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 268, pp. 578 – 586, 2018.
- [28] S. Li, Z.H. Ge, B.P. Zhang, Y. Yao, H.C. Wang, J. Yang, “Mechanochemically synthesized sub-5 nm sized CuS quantum dots with high visible-light-driven photocatalytic activity”, *Applied Surface Science*, Vol. 348, pp. 272 – 278, 2016.
- [29] T. U, Patro, H.D. Wagner, “Influence of graphene oxide incorporation and chemical cross-linking on structure and mechanical properties of layer-by-layer assembled poly (Vinyl alcohol) -Laponite free-standing films”. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 54(22), 2377-2387, 2016.
- [30] Y. Meng, T.M. Young, P. Liu, C.I. Contescu, B. Huang “Ultralight carbon aerogel from nanocellulose as a highly selective oil absorption material”, *Cellulose* Vol. 22, 435–447, 2015.