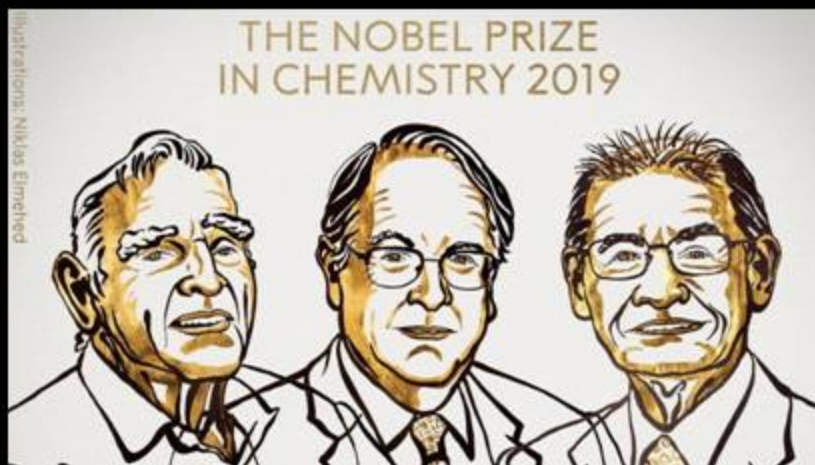


(+)  
**Avances en Química**

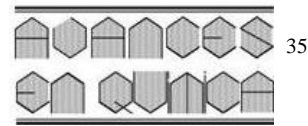
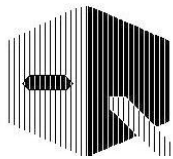
Mayo – Agosto 2020  
Volumen 15  
Número 2



**Batería de ion litio**

(-)





## **Efecto de los tratamientos alcalino y de oscuridad-salinidad en agar de *Gracilaria domingensis***

**Maribel Quintero<sup>1\*</sup>, José Rafael Martínez<sup>2</sup>, Carmen Maldonado<sup>3</sup>, Jalexa Leañez<sup>3</sup>, Debora Duno<sup>1</sup>**

<sup>1)</sup> Universidad Nacional Experimental "Francisco de Miranda", Área de Tecnología, Departamento de Química. Punto Fijo - Venezuela

<sup>2)</sup> Universidad Nacional Experimental Politécnica de las Fuerzas Armadas, San Felipe-Venezuela

<sup>3)</sup> Centro de Investigaciones Tecnológicas, Universidad Nacional Experimental "Francisco de Miranda". Santa Ana de Coro, Falcón - Venezuela

(\*) [mquintero05@gmail.com](mailto:mquintero05@gmail.com)

**Recibido:** 31/05/2020

**Revisado:** 20/06/2020

**Aceptado:** 21/08/2020

### **Resumen**

Para la extracción del agar de *Gracilaria domingensis*, el alga fue dividida en dos partes, a una parte se le aplicó tratamiento alcalino con NaOH, mientras que a la otra se le aplicó tratamiento de oscuridad-salinidad. La evaluación de la temperatura de gelificación, temperatura de fusión y fuerza de gel de los agares extraídos mediante tratamiento alcalino indican que son de mejor calidad que los extraídos con tratamiento de oscuridad-salinidad. El análisis estadístico muestra que con tratamiento alcalino la concentración de 0,04 M de NaOH fue la que reportó el mayor rendimiento, mientras que a 0,06 M se extrajo el de mejor calidad.

**Palabras claves:** agar; fuerza de gel, *Gracilaria*; oscuridad-salinidad; tratamiento alcalino

### **Abstract**

**Effect of the alkaline and dark-salinity treatments in agar of *Gracilaria domingensis*.** For the extraction of *Gracilaria domingensis* agar, the alga was divided into two parts, a specific alkaline treatment with NaOH, while the other was applied a dark-salinity treatment. The evaluation of the gelation point, melting point and gel strength of the agar extracted by alkaline treatment indicates that they are of better quality than those extracted with dark-salinity treatment. Statistical analysis shows that with alkaline treatment the concentration of 0.04 M NaOH was the one that reported the highest yield, while the best quality was extracted at 0.06 M NaOH.

**Keywords:** Agar; Gel strength; *Gracilaria*; Treatment alkaline; Darkness-salinity

### **Introducción**

El agar es una mezcla de polisacáridos, la agarosa que es el polisacárido con propiedades gelificantes y posee una estructura alternante de 3,6 anhidro-L-galactosa (3,6-AG) y D-galactosa, y la agarpectina que es un polisacárido sulfatado con baja fuerza de gel<sup>1,2</sup>. Las unidades repetitivas pueden estar sustituidas en mayor o menor grado por grupos sulfatos, metilos y piruvatos<sup>2</sup>, los grupos sustituyentes interfieren en la formación de la estructura en hélice durante el proceso de gelificación, por ejemplo agares con un alto contenido de grupos sulfato están asociados con geles de poca dureza<sup>3</sup>, la cantidad y localización de estos grupos sustituyentes en la molécula, además de factores medioambientales y diferentes procedimientos de extracción, pueden influir en la calidad del agar obtenido<sup>1,4</sup>. El rendimiento y las propiedades físicas del agar son función de la fuente del agarofito, los factores ambientales y fisiológicos, así como los procedimientos de extracción y

recuperación<sup>5</sup>. La calidad del agar se refleja en sus características físicas, por ejemplo, sinéresis de gel, temperaturas de fusión y gelificación y fuerza de gel, este último es el principal indicador de la calidad del agar<sup>6</sup>.

El agar se extrae de las paredes de las algas Rhodophyta de los géneros *Gelidium*, *Gracilaria*, *Pterocladia*, *Gelidiella* y *Ahnfeltia*<sup>7,8</sup>, siendo *Gelidium* y *Gracilaria* los géneros que constituyen la mayor parte de la materia prima utilizada para la extracción de agar<sup>9</sup>. *Gelidium* es el género de preferencia en la extracción de agar, esto debido a la facilidad en el proceso de extracción<sup>10</sup>, pero las poblaciones naturales de este género han disminuido debido a que es un alga pequeña, posee una tasa de crecimiento baja y los intentos de cultivo no han demostrado ser comercialmente viables, en contra parte las especies de *Gracilaria* son algas más grandes y se han cultivado con éxito<sup>11</sup>, estas son grupo de algas de aguas tanto frías como templadas<sup>9</sup>, según la FAO hay más de ciento cincuenta especies

en el mundo, algunas de las cuales tienen un valor económico muy importante<sup>12</sup>. El uso industrial que se le da a las especies del género *Gracilaria*, es principalmente como materia prima para la producción de agar<sup>12-14</sup>, por lo que ahora son la principal fuente (alrededor del 65 por ciento) de agar<sup>11</sup>.

Especies del género *Gracilaria* producen agares débiles debido a que contienen grandes cantidades de sulfatos en comparación con agares obtenidos de especies de *Gelidium*<sup>7</sup>, es por ello que a través de los años se han realizado diversos estudios con la finalidad de disminuir la gran cantidad de grupos sulfatos que contienen los agares de este género<sup>6</sup>. Una manera de solucionar la alta concentración de grupos sulfatos y la baja cantidad de agarosa del agar de especies de *Gracilaria* es por medio de un tratamiento alcalino con hidróxido de sodio. El tratamiento de especies de *Gracilaria* con NaOH reduce el alto contenido de sulfatos en el agar de estas especies, al convertir la L-galactosa-6-sulfato en 3-6 anhidro-L-galactosa<sup>1,2,8,10,15</sup>, como consecuencia de este tratamiento se ha observado la reducción del rendimiento en el agar y un incremento en la fuerza de gel, así como aumento de su temperatura de gelificación y fusión<sup>5,16</sup>. Debido a que las diferentes especies de *Gracilaria* poseen agar con diferentes concentraciones de sulfatos, el rendimiento y las características del agar de una especie en particular dependerán de la concentración de álcali utilizado<sup>7</sup>.

Existe otro método alternativo para inducir la conversión del sulfato inestable a 3,6-AG para incrementar el rendimiento del agar, este método involucra el manejo de algunos procesos enzimáticos en el alga, a través de un tratamiento bajo condiciones de hiper e hiposalinidad y de oscuridad. Bajo estas condiciones se produce la activación de enzimas sulfhidrolasas y sulfotransferasas que provocan la desulfatación de la molécula aumentando los niveles de 3,6-AG y por lo tanto, la fuerza del agar<sup>17-20</sup>. Ekman *et al.* sugieren que el carbono resultante de la degradación del almidón florideano y del florodósido durante estas condiciones de oscuridad y choque osmótico puede movilizarse hacia la síntesis de agar<sup>17</sup>.

Se ha reportado varios estudios de extracción de agar en *G. domingensis*, Lahaye *et al.*, extrajeron agar con etanol y agua caliente, y empleando espectroscopía de I3C-NMR determinaron que una fracción de agar estaba compuesta de 6-O-metilado agarobiosa, 6-sulfato-agarobiosa, agarobiosa y una unidad repetitiva con 4-O-metil- $\alpha$ -L-galactosa<sup>21</sup>. Duckworth *et al.*, demostraron que la fuerza del gel del agar de *G. domingensis*, mejoró muy poco, de 14 a 22 g al aplicar tratamiento alcalino<sup>15</sup>. Durairatnam *et al.*, evaluaron durante un año la influencia sobre el rendimiento y la fuerza de gel del agar de *G. domingensis*, extraído con ácido clorhídrico al 1%, blanqueado y tratado con una solución alcalina al 1% con calcio, los autores observaron que a pesar de mejorar el rendimiento del agar este mostró baja fuerza de gel<sup>22</sup>. Valiente *et al.* empleando espectroscopía RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, confirmaron que los polisacáridos de *G. domingensis* pertenecen al grupo de agar con un patrón de sustitución en C-6- de D-galactopiranosas con residuos de grupos O-metil y éster sulfato<sup>23</sup>.

Países como Argentina, Brasil, México y Venezuela ofrecen las mejores perspectivas para el desarrollo de las industrias de algas<sup>11,24</sup>. La naturaleza de la estructura química de los agares de especies de *Gracilaria* permite que sean ampliamente usados como agente espesante y gelificante en la industria alimentaria y en numerosas aplicaciones biotecnológicas, médicas y farmacéuticas<sup>4,12</sup>. Por lo que el propósito de este estudio fue observar el efecto que tienen los tratamientos de alcalinidad y oscuridad-salinidad sobre el rendimiento y las propiedades fisicoquímicas de agar de *Gracilaria domingensis* presente en las playas de la Península de Paraguaná, Venezuela.

## Parte experimental

### Área de estudio

La recolección de la especie *G. domingensis* (Kützing) Sonder ex Dickie 1874 se realizó en las costas de la Península de Paraguaná, específicamente en Puerto Escondido (69°41' - 70°17' O y 12°11' N). Rodríguez *et al.*<sup>25</sup> señalan que en dicha zona intermareal predominan las especies del género *Gracilaria*, debido a las condiciones ambientales adecuadas para su crecimiento, como es el movimiento moderado del agua. Las algas fueron lavadas en agua de mar para eliminar sedimentos y epifitas y fueron transportadas al laboratorio en bolsas de polietileno. A su llegada se dividió en dos partes para aplicarles los respectivos tratamientos de extracción.

### Tratamiento alcalino

Para el tratamiento alcalino las algas fueron lavadas con agua dulce, secadas sobre una superficie lisa expuestas al sol y pesadas, luego se siguió la metodología con modificaciones descritas por Meena *et al.*<sup>26</sup>, remojando 25 g de cada alga seca en un 1 L de agua por 12 h, seguidamente se realizaron extracciones por triplicado a una temperatura de 90 °C por 2 h empleando concentraciones de hidróxido de sodio entre 0,02 y 0,10 M. Bechara y Betancourt<sup>27</sup> trabajaron esta especie a concentraciones entre 0,10 y 1,0 M de NaOH, reportando el mayor rendimiento a 0,10 M, por lo que recomendaron extraer el agar a concentraciones inferiores a esta. Luego se filtraron las soluciones con la ayuda de un trozo de tela, los extractos obtenidos, se dejaron en reposo a temperatura ambiente hasta que gelificaron, mientras que a los residuos se les aplicó una segunda extracción con 1 L de agua por 90 min por 1 h. Transcurrido este tiempo las soluciones se filtraron, los extractos se dejaron en reposo a temperatura ambiente hasta que gelificaron. Después se congelaron a una temperatura menor de 10 °C y se descongelaron para filtrarlos en frío. Una vez descongeladas las muestras se procedió a filtrarlas con una tela y con la ayuda de una espátula se retiraron los agares, y se llevaron a calentamiento con 250 mL de agua hasta ebullición por 15 min. Después se filtraron al vacío, secaron, pesaron y se calculó el rendimiento.

### Tratamiento de oscuridad-salinidad

Para el tratamiento de oscuridad-salinidad se siguió la metodología descrita por Freile *et al.*<sup>18</sup>, las algas de *G. domingensis* fueron almacenadas en tobos plásticos pintados de negro, con

aireación y en oscuridad con soluciones al 50% de salinidad por 4 días, pasado estos, se les aplicó oscuridad en soluciones al 25% de salinidad por 4 días, al final de este tratamiento fueron pesadas, lavadas con agua dulce, secadas sobre una superficie lisa expuestas al sol y pesadas. Luego se remojaron por separado 25 g de algas secas de cada especie en 1 L de agua por 24 h. Transcurrido este tiempo las algas fueron sumergidas en 1 L de agua destilada a un pH de 6,3–6,4 y llevadas a ebullición a una temperatura de 100–105 °C durante 1,5 h. Una vez culminada la extracción se procedió a filtrar las soluciones con la ayuda de una tela para separar los extractos de los residuos y se dejaron en reposo a temperatura ambiente hasta que gelificaron. A los residuos obtenidos de cada especie se les realizó una segunda extracción con 500 mL de agua por 30 min. Después de este paso se siguió la metodología descrita a partir de la segunda extracción de agar del tratamiento alcalino. Una vez pesados los agares se procedió a calcular el rendimiento.

#### Determinación de las propiedades fisicoquímicas

El porcentaje de humedad se determinó de acuerdo con el protocolo de la Association of Official Agricultural (AOAC 14.004)<sup>28</sup>. Las temperaturas de gelificación y fusión se determinaron siguiendo la metodología descrita por Freile-Pelegri y Robledo<sup>16</sup>, utilizando soluciones de agar al 1,5% (p/v). Mientras que para la fuerza de gel se preparó una solución de agar al 1,5% (p/v) y se determinó utilizando un analizador de textura (TA-TX Plus, Stable Micro Systems Ltd.) equipado con un émbolo cilíndrico de 10 mm de diámetro, operado con una velocidad de penetración de 1 mm s<sup>-1</sup>. La fuerza del gel se calculó y expresó en g cm<sup>-2</sup>. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

#### Análisis estadístico

Mediante el paquete estadístico STATPOINT TECHNOLOGIES. STARGRAPHICS Centurion XV1.0.2.1. 2012, primero se aplicó un diseño completamente al azar (ANOVA) de un factor a los valores de rendimiento y de las propiedades físicas con tratamiento alcalino para demostrar que las concentraciones de NaOH utilizadas en el tratamiento alcalino tuvieron un efecto sobre el rendimiento y las propiedades físicas del agar extraído, seguido de la prueba LSD para demostrar cuales concentraciones provocaron la diferencia. Luego mediante un ANOVA de un factor se realizó una comparación de los valores de rendimiento y propiedades físicas entre los mejores

resultados bajo tratamiento alcalino con respecto a los obtenidos en el tratamiento de oscuridad-salinidad. Por último se realizó una regresión polinomial para explicar el comportamiento de alguna de las tres propiedades físicas.

#### Resultados y discusión

Los resultados de los rendimientos y propiedades fisicoquímicas del agar empleando el tratamiento alcalino a concentraciones de 0,02 y 0,10 NaOH y el de oscuridad-salinidad, se muestran en la tabla 1. Se encontró que con el tratamiento alcalino el rendimiento osciló entre 6,8 y 13,2%, obteniéndose el menor rendimiento a 0,10 M y el mayor a 0,04 M. A excepción del agar obtenidos con 0,08 M de NaOH los rendimientos obtenidos para todos los demás agares fueron superiores a los requeridos por la industria (>8%)<sup>10</sup>. El rendimiento obtenido a la concentración de 0,04 M de NaOH (13,2%) fue mayor que los reportados con el mismo tratamiento para *G. longissima* (5,8%) y *G. vermiculophylla* (9%)<sup>29</sup>, similares a los reportados para agares de *G. gracilis* (Turkey), *G. chilensis* (Chile), *G. tenuistipitata* (China), *G. edulis* (Indonesia), *G. gracilis* (Argentina) y *G. gracilis* (Brazil), con rendimientos entre 13,37% y 39,5%<sup>5</sup>; al agar de *G. gracilis* de Suráfrica (20,1%)<sup>30</sup>, a los de *G. crassissima* (13,1%) y *G. blodgettii* (26,2%)<sup>2</sup> y a los obtenidos de de *G. corticata* (17,47%) y *G. verrucosa* de la costa de Kerala (23,77%)<sup>31</sup>. El rendimiento con el tratamiento de oscuridad-salinidad fue de 4,8±0,1%, esta disminución puede ser atribuible a la alta salinidad de exposición, lo que conlleva a la pérdida de carbono por respiración o degradación, ocasionando una disminución en la cantidad de agar extraído<sup>22</sup>. Por otra parte, Wikibia *et al.*<sup>30</sup> señalan que los rendimientos obtenidos con este método deben ser interpretados con cautela porque el método de extracción puede llevar a la inclusión de almidón florideano en el agar.

Para el agar extraído de *G. domingensis* empleando el tratamiento alcalino el contenido de humedad varió entre 12,8 y 16,7%, reportando el menor porcentaje de humedad a la concentración de 0,10 M y el mayor a 0,04 M; mientras que el porcentaje de humedad del agar del tratamiento de oscuridad-salinidad fue de 12,6±0,1%. En general los valores obtenidos de humedad indican altos contenidos de agua en el agar, sin embargo, se consideran aceptables, ya que se encuentran por debajo de lo establecido por la farmacopea de los Estados Unidos (USP) estándares<sup>10</sup>.

**Tabla 1.** Rendimiento y propiedades fisicoquímicas del agar extraído empleando los tratamientos alcalino y de oscuridad-salinidad. Promedio de tres repeticiones.

| [NaOH]<br>(M)       | Rendimiento<br>(%)    | Humedad<br>(%)        | Temperatura de<br>gelificación (°C) | Temperatura de<br>fusión (°C) | Fuerza de gel<br>(g.cm <sup>-2</sup> ) |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--|
| 0,02                | 9,8±0,5 <sup>a</sup>  | 16,4±0,1              | 36,3±0,6 <sup>a</sup>               | 76,2±0,3 <sup>a</sup>         | 69,1±1,3 <sup>a</sup>                  |
| 0,04                | 13,2±0,1 <sup>b</sup> | 16,7±0,2              | 37,3±0,6 <sup>b</sup>               | 77,3±0,6 <sup>b</sup>         | 90,8±1,3 <sup>b</sup>                  |
| 0,06                | 8,8±0,3 <sup>c</sup>  | 15,3±0,2              | 38,7±0,6 <sup>c</sup>               | 78,3±0,6 <sup>c</sup>         | 137,0±1,4 <sup>c</sup>                 |
| 0,08                | 6,8±0,6 <sup>d</sup>  | 15,4±0,2              | 35,0±0,0 <sup>d</sup>               | 75,8±0,3 <sup>ad</sup>        | 64,9±1,6 <sup>d</sup>                  |
| 0,10                | 8,6±0,6 <sup>c</sup>  | 12,8±0,1              | 34,3±0,6 <sup>d</sup>               | 75,3±0,3 <sup>d</sup>         | 61,0±1,6 <sup>e</sup>                  |
| Oscuridad-Salinidad | 4,8±0,1 <sup>f</sup>  | 12,6±0,1 <sup>f</sup> | 24,2±0,3 <sup>f</sup>               | 58,2±0,3 <sup>f</sup>         | 13,8±1,1 <sup>f</sup>                  |

Las letras representan agrupamientos de acuerdo a la prueba LSD; medias con la misma letra no son significativamente distintas ( $\alpha = 0,05$ )



En cuanto a la temperatura de gelificación de los agares aplicando el tratamiento alcalino, varió entre 34,3 y 38,7 °C, mostrando la menor temperatura a la concentración de 0,10 M, observándose un máximo a la concentración de 0,06 M, el cual fue disminuyendo sustancialmente a medida que se disminuyó la concentración de NaOH, mientras que la temperatura de gelificación del agar del tratamiento de oscuridad-salinidad fue de 24,2±0,3 °C. La diferencia en las temperaturas de gelificación observadas en los diferentes tratamientos se atribuye al grado de metoxilación de la agarobiosa que contiene el agar, a una mayor metoxilación en C<sub>6</sub> corresponde una mayor temperatura de gelificación, mientras que la metoxilación del resto de los carbonos reduce la temperatura de gelificación<sup>4</sup>. Las temperaturas de gelificación empleando tratamiento alcalino se encuentran dentro del rango de 29 y 42 °C que reportan la UNDP/FAO para otras especies del género *Gracilaria*<sup>12</sup>, lo que indica que puede formar geles firmes antes de llegar a la temperatura ambiente, mientras que la temperatura del agar mediante tratamiento de oscuridad-salinidad se encuentra por debajo del rango reportado por FAO. Según Duckworth *et al.* la presencia de 6-0-metil-D-galactosa afecta la temperatura de gelificación<sup>15</sup>.

La temperatura de fusión de los agares empleando tratamiento alcalino osciló entre 75,3 y 78,3 °C, reportando la menor temperatura a la concentración de 0,10 M y la mayor a 0,06 M, también se observa que la temperatura de fusión incrementa a medida que aumenta la concentración NaOH hasta 0,06 M, pero disminuye a valores mayores a 0,06 M. Para las concentraciones mayores de 0,06 M bajo tratamiento alcalino las temperaturas de fusión se encuentran fuera del rango de 76 y 92 °C que reporta la UNDP/FAO<sup>12</sup> para temperaturas de fusión de otras especies. La temperatura de fusión del agar mediante tratamiento de oscuridad-salinidad fue de 58,2±0,3 °C, indicando que es un agar muy soluble ya que dicho valor se encuentra muy por debajo de los límites establecidos.

La fuerza de gel de los agares empleando el tratamiento alcalino osciló entre 61,0 y 137,0 g/cm<sup>2</sup>, obteniendo la menor fuerza de gel a la concentración de 0,10 M y la mayor a 0,06 M, observándose que la fuerza incrementa a medida que se aumenta la concentración NaOH, hasta llegar a 0,06 M NaOH pero decrece sustancialmente a partir de este valor; mientras que para el agar obtenido aplicando el tratamiento de oscuridad-salinidad la fuerza de gel fue de 13,8±1,1 g/cm<sup>2</sup>. El aumento en la fuerza del gel después del tratamiento alcalino está relacionado con la presencia de un ester sulfato en el oxígeno del C<sub>6</sub> de la unidad de la galactosa enlazada en C<sub>4</sub>, y estos residuos con este tipo de sustitución son precursores de 3,6 A-G. De esta manera, la concentración de 3,6-AG se incrementó con la aplicación del tratamiento alcalino, este alto contenido de 3,6-AG produce geles fuertes, mientras que los geles de baja fuerza como el obtenido con el tratamiento de oscuridad-salinidad (13,8±1,1 g/cm<sup>2</sup>) son asociados a altas concentraciones de sulfatos y baja cantidad de 3,6-AG<sup>10,15</sup>. La fuerza de gel de *G. domingensis* con tratamiento alcalino con

NaOH al 0,06 M se acerca a los valores reportados con tratamiento para agares de *G. longissima* (280 g cm<sup>-2</sup>) y *G. vermiculophylla* (177,5 g cm<sup>-2</sup>)<sup>29</sup> y de *G. corticata* (116,77 g cm<sup>-2</sup>) y *G. verrucosa* (276,53 g cm<sup>-2</sup>)<sup>31</sup> pero es muy inferior a los reportados para agares de *G. tikvahiae* (309-485 g cm<sup>-2</sup>) y *G. blodgettii* (1059-1293 g cm<sup>-2</sup>)<sup>32</sup>, de *G. gracilis* de Turquía (335 g cm<sup>-2</sup>)<sup>5</sup>, de *G. cornea* (974-1758 g cm<sup>-2</sup>)<sup>16</sup>, de *G. gracilis* de Suráfrica (612 g cm<sup>-2</sup>)<sup>30</sup>, de *G. cornea* (1020 g cm<sup>-2</sup>) y *G. crassissima* (1266 g cm<sup>-2</sup>)<sup>33</sup>.

En el ANOVA de un factor realizado a los valores de rendimiento y de las propiedades físicas obtenidos en el tratamiento alcalino para *G. domingensis*, se observó que el valor-P calculado fue de 0,000 (tabla 2) lo que indica que las concentraciones empleadas en dicho tratamiento tuvieron un efecto sobre el rendimiento y las propiedades físicas de los agares extraídos.

**Tabla 2.** Valor-P del ANOVA del rendimiento y propiedades físicas de los agares obtenidos a diferentes concentraciones de NaOH.

| Parámetro                   | Razón-F  | Valor-P |
|-----------------------------|----------|---------|
| Rendimiento                 | 82,620   | 0,000   |
| Temperatura de gelificación | 34,380   | 0,000   |
| Temperatura de fusión       | 24,230   | 0,000   |
| Fuerza de gel               | 1470,980 | 0,000   |

De igual forma en la prueba LSD se evidenció que para las concentraciones 0,06 y 0,10 M no presentaron diferencias significativas entre ellas con respecto al rendimiento. Respecto a los valores de temperatura de gelificación se observa que las medias que no reportaron diferencias significativas fueron a 0,08 y 0,10 M, mientras que para la temperatura de fusión las concentraciones 0,02 y 0,08 M y las concentraciones 0,08 y 0,10 M no presentaron diferencias significativas entre ellas. Por su parte con respecto a la fuerza de gel todas las medias tuvieron diferencias significativas (tabla 1).

En el ANOVA de un factor con los valores de rendimiento y propiedades físicas de la concentración con tratamiento alcalino donde se obtuvieron los mejores resultados (0,06 M de NaOH) y los obtenidos en el tratamiento de oscuridad-salinidad, se observó que el valor-P calculado fue de 0,000 (tabla 3); lo que indica que la metodologías de extracción utilizadas si tuvieron un efecto sobre el rendimiento y las propiedades físicas de los agares extraídos.

Con los valores obtenidos de la fuerza de gel de los agares se realizó una regresión polinomial (figura 1), esto debido a que

**Tabla 3.** Valor-P del ANOVA del rendimiento y propiedades físicas en la comparación entre las metodologías de extracción empleadas.

| Parámetro                   | Razón-F   | Valor-P |
|-----------------------------|-----------|---------|
| Rendimiento                 | 385,350   | 0,000   |
| Temperatura de gelificación | 1513,800  | 0,000   |
| Temperatura de fusión       | 2928,200  | 0,000   |
| Fuerza de gel               | 15495,310 | 0,000   |

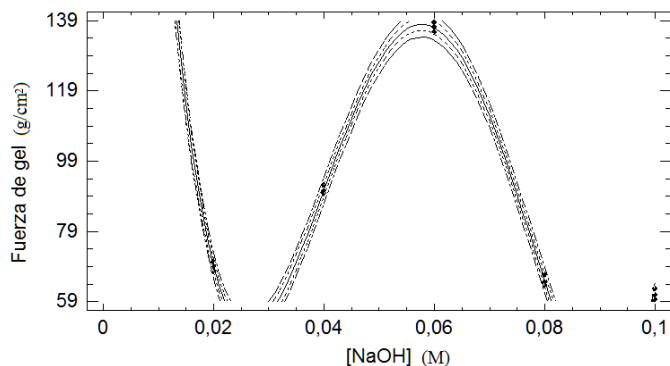


Fig. 1: Regresión polinomial de la fuerza de gel del agar

es la propiedad más importante, ya que también tiene una relación directa con el contenido de 3,6-AG y entre más alta es la concentración 3,6-AG, mayor será la fuerza de gel<sup>10,15,34</sup>. En dicha regresión se observó que los valores se ajustaron a una ecuación de grado 4 (Ec. 1) con  $R^2$  igual a 0,9983 en el rango de concentraciones estudiados.

$$FG = 544,217 - 48158,7[NaOH] + 1,5885 \times 10^6[NaOH]^2 - 2,0128 \times 10^7[NaOH]^3 + 8,5713 \times 10^7[NaOH]^4 \quad (\text{Ec. 1})$$

## Conclusiones

El rendimiento con el tratamiento alcalino fue mayor al obtenido en el tratamiento de oscuridad-salinidad. El agar extraído empleando el tratamiento de alcalinidad fue el que reportó los resultados aceptables de temperatura de gelificación, temperatura de fusión y fuerza de gel. Si se desea el mayor rendimiento de agar se debe realizar la extracción a la concentración de 0,04 M de NaOH, mientras que si lo que se desea es un agar de mejor calidad se debe emplear la concentración de 0,06 M.

Se comprobó que tanto la concentración empleada en el tratamiento alcalino, como la metodología de extracción utilizadas generaron diferencias significativas en el rendimiento y las propiedades físicas del agar extraído; y que los valores de fuerza de gel se ajustaron a un polinomio de grado 4.

A pesar de que el agar obtenido mostró baja fuerza de gel en comparación a otros agares, la calidad de los geles de agar en la industria, suele ser evaluado en términos de sus aplicaciones prácticas.

## Agradecimientos

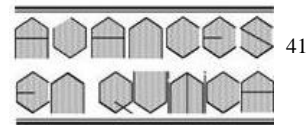
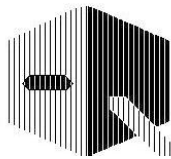
Los autores desean expresar su agradecimiento a la Dra. Aura Coba del Laboratorio de Alimentos de la Universidad Simón Bolívar por el apoyo en la determinación de la fuerza de los geles, y al Centro de Investigaciones Tecnológicas de la UNEFM por la subvención otorgada al proyecto.

## Referencias

1. E Murano. Chemical structure and quality of agars from *Gracilaria*. **J. Appl. Phycol.**, **7**(3), 245–254 (1995).
2. Y Freile-Pelegrín, E Murano. Agars from three species of *Gracilaria* (Rhodophyta) from Yucatan Peninsula. **Bioresour. Technol.**, **96**(3), 295–302 (2005).

3. M Lahaye, C Rochas. Chemical structures and physicochemical properties of agar. **Hydrobiologia**, **221**(1), 137–148 (1991).
4. R Armisen, F Galatas. Agar. En: Handbook of Hydrocolloids. Eds. G Phillips y P Williams. Woodhead Publishing. England (2000).
5. J Rebello, M Ohno, H Ukeda, M Sawamura. Agar quality of commercial agarophytes from different geographical origins. 1. Physical and rheological properties. **J. Appl. Phycol.**, **8**, 517–521 (1997).
6. WK Lee, YY Lim, A Leow, P Namasivayam, J Ong, Ch Ho. Factors affecting yield and gelling properties of agar. **J. Appl. Phycol.**, **29**(3), 1527–1540 (2017).
7. R Armisen, F Galatas. Production, properties and uses of agar. En: *Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds*. Ed. McHugh (pp. 1–44). FAO Fish Tech, 288 (1987).
8. DJ McHugh. A guide to the seaweed industry. Food and Agriculture Organization of the United Nations. (pp. 105) FAO Fisheries Technical Paper, 441 (2003). Disponible en: <http://www.fao.org/3/a-y4765e.pdf>
9. DJ McHugh. Alcance de la industria de las algas marinas. En: *El estado mundial de la pesca y la acuicultura*. Eds. U. Wijkström, A. Gumy y R. Grainger. Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAO (2004). Disponible en: [http://www.fao.org/3/y5600s/y5600s07.htm#P5\\_1117](http://www.fao.org/3/y5600s/y5600s07.htm#P5_1117)
10. R Armisen. Worldwide use and importance of *Gracilaria*. **J. Appl. Phycol.**, **7**, 231–243 (1995).
11. DJ McHugh. Prospects for seaweed production in developing countries. (pp. 968). FAO Fish. Circ., 968 (2002). Disponible en: <http://www.fao.org/3/Y3550E/Y3550E00.htm>
12. UNDP/FAO (1990) Training Manual on *Gracilaria* Culture and Seaweed Processing in China. Training Manual 6. Regional Seafarming Development and Demonstration Project (RAS/90/002) – UNDP/FAO, People's Republic of China (1990). Disponible en: <http://www.fao.org/3/AB730E/AB730E00.htm>
13. P Torres, J Pires, F Chow, D dos Santos. A comprehensive review of traditional uses, bioactivity potential, and chemical diversity of the genus *Gracilaria* (Gracilariales, Rhodophyta). **Algal Research**, **37**, 288–306 (2019).
14. A Espi, D Robledo, L Hayashi. Development of seaweed cultivation in Latin America: current trends and future prospects. **Phycologia**, **58**(5), 462–471 (2019).
15. M Duckworth, K Hong, W Yaphe. The agar polysaccharides of *Gracilaria* species. **Carbohydr. Res.**, **18**(1), 1–9 (1971).
16. Y Freile-Pelegrín, D Robledo. Influence of alkali treatment on agar from *Gracilaria cornea* from Yucatán, México. **J. Appl. Phycol.**, **9**(6), 533–539 (1997).
17. P. Ekman, S Yu, M Pedersén. Effect of altered salinity, darkness and algal nutrient status on florodósido and starch content,  $\alpha$ -galactosidase activity and agar yield of cultivated *Gracilaria sordida*. **Br. Phycol. J.**, **26**(2), 123–131 (1991).
18. Y Freile-Pelegrín, D Robledo, M Pedersén, E Bruno, J Rönnqvist. Efecto del tratamiento de oscuridad y salinidad en el

- rendimiento de calidad del agar de *Gracilaria comea* (Rhodophyceae). **Cienc. Mar.**, **28(3)**, 289-296 (2002).
19. R Rincones, S Yu, M. Pedersén. Effect of dark treatment on the starch degradation and the agar quality of cultivated *Gracilaria lemaneiformis* (Rhodophyta, Gracilariales) from Venezuela. **Hydrobiologia**, **260/261**, 633–640 (1993).
  20. P Ekman, M Pedersén. The influence of photon irradiance, day length, dark treatment, temperature, and growth rate on the agar composition of *Gracilaria sordida* and *Gracilaria verrucosa* (Hudson) Papenfuss (Gigartinales, Rhodophyta). **Bot. Mar.**, **33(6)**, 483–495 (1990).
  21. M Lahaye, W Yaphe. The chemical structure of agar from *Gracilaria compressa* (C. Agardh) Greville, *G. cervicornis* (Turner) J. Agardh, *G. damaecornis* J. Ag and *G. domingensis* Sonder ex Kützting (Gigartinales, Rhodophyta). **Bot. Mar.** **32(4)**, 369–377 (1989).
  22. M Durairatnam, T de Brito, A de Sena, Studies on the yield and gel strength of agar from *Gracilaria domingensis* Sonder ex Kuetzing (Gracilariales, Rhodophyta) following the addition of calcium. **Hydrobiologia**, **204/205**, 551-553 (1990).
  23. O Valiente, LE Fernandez, RM Perez, G Marquina, H Velez. Agar polysaccharides from the red Seaweeds *Gracilaria domingensis* Sonder ex Kützing and *Gracilaria mammillaris* (Montagne) Howe. **Bot. Mar.**, **35(2)**, 77-81 (1992).
  24. L Hayashi, C Bulboa, P Kradolfer, G Soriano, D Robledo. Cultivation of red seaweeds: a Latin American perspective. **J. Appl. Phycol.**, **26(2)**, 719–727 (2013).
  25. J Rodríguez, C Rodríguez, L Molins, M Nuñez, M Colmenares. Comunidad bentónica asociada a una plataforma rocosa en el Cabo San Román Edo. Falcón. IV Congreso de investigación sobre la Investigación en el siglo XXI: Oportunidades y retos (2007). Disponible en: [http://facyt.uc.edu.ve/sites/default/files/Paraguana%20Gregorio\\_0.pdf](http://facyt.uc.edu.ve/sites/default/files/Paraguana%20Gregorio_0.pdf)
  26. R. Meena, K Prasad, M Ganesan, AK Siddhanta. Superior quality agar from *Gracilaria* species (Gracilariales, Rhodophyta) collected from the Gulf of Mannar, India. **J. Appl. Phycol.**, **20(4)**, 397–402 (2008).
  27. N Bechara, R Betancourt. Efecto del tratamiento alcalino en el proceso de extracción solido-liquido del agar-agar de algas agarofitas. Trabajo de grado no publicado. Universidad Nacional Experimental “Francisco de Miranda”. Coro-Falcón, Venezuela (2001).
  28. Association of Official Agricultural Chemists [AOAC]. Official methods of analysis (18th Ed.). Arlington, Virginia: AOAC (2005).
  29. J Orduña-Rojas, R Suárez-Castro, E López-Álvarez, R Riosmena-Rodríguez, I Pacheco-Ruiz, J Zertuche-González, A Meling-López. Influence of alkali treatment on agar from *Gracilariopsis longissima* and *Gracilaria vermiculophylla* from the Gulf of California, México. **Cienc. Mar.** **34(4)**, 503-511 (2008).
  30. JG Wakibia, RJ Anderson, DW Keats. Growth rates and agar properties of three Gracilarioids in suspended open-water cultivation in St. Helena Bay, South Africa. **J. Appl. Phycol.**, **13(3)**, 195–207 (2001).
  31. J Lekshmi. Difference in agar content of major agarophytes from coast of Kerala. **Trends in Biosciences**, **11(7)**, 1507-1510 (2018).
  32. KT Bird, TK Hinson. Seasonal variations in agar yields and quality from North Carolina agarophytes. **Bot. Mar.**, **35(4)**, 291–295 (1992).
  33. J Espinoza-Avalos, E Hernández-Garibay, JA Zertuche-González, ME Meave. Agar from two coexisting species of *Gracilaria* (Gracilariaceae) from the Mexican Caribbean. **Cienc. Mar.**, **29(2)**, 211–228 (2003).
  34. N Montaña, R Villanueva, J Romero. Chemical characteristics and gelling properties of agar from tow Philippine *Gracilaria* spp. (Gracilariales, Rhodophyta). **J. Appl. Phycol.**, **11**, 27-34 (1999).



## Preparación del compuesto Beta/MCM-41: un material con una isoterma de adsorción-desorción poco convencional (†)

Julio Colmenares-Zerpa<sup>1\*</sup>, José Miguel Delgado<sup>2</sup>, Jines Contreras<sup>2</sup>,  
Alirio Balza<sup>3</sup>, Delsy Dávila<sup>3</sup>, Carlos Valero<sup>1</sup>, Pedro Rodríguez-Sulbarán<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Cinética y Catálisis (LABCYCAT), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela

<sup>2</sup>Laboratorio de Cristalografía-LNDRX, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela.

<sup>3</sup>Centro de Microscopía Electrónica “Dr. Ernesto Palacios Pru”, Facultad de Medicina, Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela

(\*) [jccolzer@gmail.com](mailto:jccolzer@gmail.com), [pedrojrs@gmail.com](mailto:pedrojrs@gmail.com)

Recibido: 30/04/2020

Revisado: 17/06/2020

Aceptado: 29/07/2020

### Resumen

Se reporta la preparación de un material micro/mesoporoso Beta/MCM-41 mediante la recristalización de zeolita Beta en medio alcalino. El material es caracterizado por Difracción de Rayos X en polvo (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y fisisorción de nitrógeno. Los resultados de DRX corroboran la presencia de la zeolita Beta y del material MCM-41. La isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del material muestra un comportamiento no convencional que hace sugerir la presencia de un sistema estructurado y jerarquizado en el que coexisten las fases, micro y mesoporosa.

**Palabras claves:** Beta/MCM-41; isoterma de adsorción-desorción; método de recristalización

### Abstract

The preparation of a micro/mesoporous Beta/MCM-41 material by recrystallization of Beta zeolite in an alkaline medium is reported. The material is characterized by X-Ray Powder Diffraction (XRPD), Fourier Transformed Infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and nitrogen physisorption. XRPD results corroborate the presence of the Beta zeolite and the MCM-41 material. Nitrogen adsorption-desorption isotherm showed a non-conventional behavior suggesting the presence of a structured and hierarchical system in which the micro- and mesoporous phase coexist.

**Keywords:** Beta/MCM-41; adsorption-desorption isotherm; recrystallization method

### Introducción

Durante los últimos años, el enfoque de diversos grupos de investigación en el diseño y la preparación de materiales con múltiples niveles de porosidad se ha incrementado debido a sus potenciales aplicaciones<sup>1-7</sup>. Uno de estos sistemas, que incluye la participación de fragmentos zeolíticos y de materiales mesoporosos ordenados ha dado lugar a los compuestos micro/mesoporosos, los cuales han demostrado una mayor eficiencia en transformaciones catalíticas de moléculas voluminosas al compararse con los materiales microporosos individuales de partida<sup>8-14</sup>.

Es bien conocido que los materiales porosos pueden ser descritos de acuerdo a sus propiedades de adsorción<sup>15,16</sup>. La relación entre la porosidad y la adsorción de un material viene dada por el tamaño del poro y la clasificación de la isoterma obtenida, de acuerdo a las convenciones de la IUPAC de 1985<sup>17</sup>. En este contexto, el comportamiento del mecanismo de adsorción y desorción asociado a los materiales microporosos y mesoporosos es característico de isothermas tipo I y tipo IV, respectivamente<sup>18</sup>. Por lo tanto, es de esperar que el análisis por fisisorción de N<sub>2</sub> en materiales compuestos micro/mesoporosos adquiera comportamientos de ambos tipos de materiales.

Dentro de estos compuestos micro/mesoporosos se han reportado diversos trabajos de síntesis con contribución variable de zeolita Beta, uno de los catalizadores heterogéneos más importantes a nivel industrial<sup>19</sup> y de MCM-41, un material cuya estructura forma poros hexagonales y unidireccionales siendo el más representativo de la familia M41S<sup>20</sup>. Consecuente con

(†) Dedicado a la memoria del Excelentísimo Profesor **Dr. Santos Adán López Rivera** (✱11-11-1945 ✱ 23-05-2020), en virtud de su excelente y exclusiva dedicación a la docencia e investigación en el área de la Física Fundamental y áreas afines.



ello, se exponen algunos reportes sobre la preparación de compuestos del tipo Beta/MCM-41, haciendo énfasis en sus análisis texturales. En 2001, Guo y col.<sup>21</sup> prepararon materiales Beta/MCM-41 a través de un proceso de cristalización en dos etapas. Los autores indicaron que los datos de porosidad sugieren que los compuestos contienen sistemas bimodales de estructuras mesoporosas y microporosas de zeolita beta. Años más tarde, Ooi y col.<sup>22</sup> usaron el método de cristalización en dos etapas para la preparación de materiales Beta/MCM-41 y lo compararon con el método de siembra. Los autores informaron que los materiales obtenidos por el método de siembra muestran un mayor aumento en el proceso de adsorción para valores de  $P/P_0 = 0,3-0,4$ , asociándolo con la presencia de un tamiz molecular mesoporoso. Además, indicaron un sistema de poros no uniforme, porque la isoterma mostró una histéresis de tipo B<sup>23</sup>. Otra metodología, que implicó la disolución de la zeolita Beta en medio alcalino seguida de su recristalización, para sintetizar compuestos micro/mesoporosos fue aplicada por Ordonsky y col.<sup>24</sup> Una de las muestras recristalizadas mostró una isoterma con un aumento agudo a un valor de presión relativa de 0,35, relacionado con la presencia de mesoporos uniformes. El ciclo de histéresis ( $P/P_0 = 0,45$ ) sugiere la existencia de mesoporos texturales secundarios. Posteriormente, Xu y col.<sup>25</sup> sintetizaron materiales compuestos Beta/MCM-41 a través del ensamble de nano-agregados de zeolita Beta y su posterior hidrólisis en presencia del surfactante correspondiente, en condiciones estáticas y de agitación. Todos los materiales compuestos mostraron isotermas de tipo IV con una etapa aguda de condensación de nitrógeno a una presión relativa entre 0,3 a 0,4. Por último, Scherban y col.<sup>26</sup> obtuvieron unos materiales micro/mesoporosos parcialmente zeolitizados, usando una plantilla micelar con precursores de zeolita Beta. Estos autores informaron que un grupo de muestras presentaban isotermas de adsorción con un aumento entre 0,40 y 0,45 de  $P/P_0$ , lo cual indica presencia de poros más grandes que los característicos para el material MCM-41.

En este trabajo se presenta la preparación de un material compuesto micro/mesoporoso (Beta/MCM-41) empleando zeolita Beta como material de partida a través del método de recristalización en medio alcalino, seguido de un tratamiento en presencia de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como Agente Director de Estructura (ADE). El material preparado y modificado se caracteriza por un conjunto de técnicas dando especial atención al análisis textural, debido a su comportamiento no convencional.

## Metodología

### *Síntesis de la zeolita Beta*

La síntesis de la zeolita Beta se llevó a cabo de acuerdo a la metodología encontrada en un trabajo previamente reportado por nuestro grupo de investigación<sup>27</sup>. Luego, la zeolita sintetizada, denominada Beta, se calcinó en modo estático desde temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 500 °C por 18 h. Posteriormente, se realizó un

proceso de calcinación adicional, con flujo de O<sub>2</sub> (60 mL/min), desde temperatura ambiente con un aumento gradual 2 °C/min hasta 500 °C por 8 h y se enfrió a temperatura ambiente. El sólido obtenido se intercambió con una solución acuosa de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1,5 M por 6 h, se filtró, se lavó con agua y se secó a 80 °C. El proceso de intercambio se repitió. Por último, el sólido se calcinó en modo dinámico (flujo de N<sub>2</sub>=60 mL/min) desde temperatura ambiente con una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 500 °C por 10 h y se enfrió a temperatura ambiente. Este proceso de calcinación final modificó el sólido a su forma ácida, el cual se denotó como H-Beta.

### *Síntesis del compuesto Beta/MCM-41*

El compuesto Beta/MCM-41 se preparó por tratamiento alcalino de la zeolita H-Beta en presencia de una solución acuosa de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Merck, 98%), de acuerdo a la metodología propuesta por Ivanova y Knyaseva<sup>28</sup>. Se suspendió la zeolita H-Beta en una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH, Baker, 99%) y se agitó lentamente por 3 h. Luego, se añadió CTAB y se continuó la agitación por 1,5 h. La suspensión resultante, que poseía las siguientes relaciones másicas: H-Beta/NaOH = 2,5000, H-Beta/H<sub>2</sub>O = 0,0600 y H-Beta/CTAB = 0,5377, fue introducida en un reactor de teflón con camisa de acero inoxidable y se mantuvo isotérmicamente a 110 °C por 24 h. El reactor se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadieron 12 g de agua a la suspensión, además se reguló el pH a 10,3 con adición gota a gota de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Erba, 98 % m/m). Finalmente, la mezcla resultante se trató hidrotermalmente a 110 °C por 48 h en el mismo reactor, limpio y seco. El sólido se filtró, se lavó con agua hasta que los lavados alcanzaron un pH neutro y se secó a 80 °C durante la noche, obteniéndose el material sintetizado que se denominó Beta/MCM-41. Los procedimientos para la transformación del producto sintetizado a su forma ácida son los mismos que los descritos en el apartado anterior. En este caso, el material final obtenido se denotó como H-Beta/MCM-41. Adicionalmente, se preparó una mezcla mecánica, denotada como MM, con iguales proporciones másicas de H-Beta y de MCM-41. El material MCM-41 fue preparado de acuerdo al protocolo seguido por Rodríguez y col.<sup>29</sup>

### *Caracterización*

Los patrones de Difracción de Rayos X en polvo de los materiales sintetizados fueron registrados en un difractómetro Siemens D5005 con geometría Bragg-Brentano, equipado con radiación CuK<sub>α</sub> ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) operando a 40 kV y 30 mA. Los espectros infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro Perkin Elmer con transformada de Fourier, modelo Frontier, en un rango de número de onda de 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Las micrografías de los materiales sintetizados fueron registradas en un microscopio electrónico de barrido Hitachi modelo S2500. Las muestras fueron recubiertas con una capa delgada de oro a fin de hacerlas conductoras y mejorar su brillo y contraste. El voltaje de aceleración empleado fue de 10 kV. La adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C se realizó en un

sortómetro Micromeritics TriStar II Series. Las muestras fueron pre-tratadas a 350 °C por 3 h bajo un vacío de  $10^{-3}$  torr. Los modelos BET<sup>30</sup> y *t*-plot<sup>31</sup> fueron aplicados para calcular los parámetros texturales y el modelo BJH<sup>32</sup> para determinar la distribución del tamaño de poros.

### Discusión de resultados

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de las muestras Beta y Beta/MCM-41. Se observa una disminución en la intensidad del conjunto de picos de difracción a ángulos convencionales para el compuesto Beta/MCM-41, lo cual se puede asociar con la disolución parcial de fragmentos zeolíticos en el tratamiento alcalino e hidrotérmico durante su preparación. Además, se observan cuatro líneas de difracción en Beta/MCM-41 que están ausentes en la zeolita Beta, lo cual sugiere la formación de un material meso-estructurado. Estos picos de difracción están relacionados con los del reporte PDF 00-049-1712 del material MCM-41, a través de los planos de difracción y de las distancias interplanares siguientes: (100) = 42,2 Å, (110) = 24,5 Å, (200) = 21,3 Å y (210) = 16,1 Å<sup>20,33</sup>. Por otro lado, existe una correlación en la posición de los picos de difracción de la muestra Beta con el reporte PDF 00-056-0467, relacionado con la preparación de la zeolita Beta desarrollada por Caullet y col.<sup>34</sup> De acuerdo a la intensidad

de las líneas de difracción, se puede inferir una proporción mesoporosa predominante en la muestra Beta/MCM-41.

En la tabla 1 se muestra la asignación de las vibraciones de las muestras H-Beta y H-Beta/MCM-41 que se encuentran en el espectro infrarrojo (Fig. 2). Se hace evidente la similitud para la mayoría de las bandas en ambas muestras. La presencia de agua adsorbida en los materiales se corrobora por los modos vibracionales de tensión (A) y de deformación (B) del enlace O-H, respectivamente. La principal diferencia entre los espectros IR-TF es la banda de deformación del enlace T-O de los tetraedros internos, es decir, la banda H. Se propone que el tratamiento alcalino modifica dicha banda por disolución de las unidades de construcción primarias del entramado zeolítico. Ambas muestras exhiben el modo de tensión asimétrica T-O-T (C), lo cual confirma la presencia de unidades de construcción tetraédricas, las cuales conforman a materiales zeolíticos y/o meso-estructurados. Esta misma banda (señal C) se encuentra desplazada hacia un valor más bajo de número de onda en la muestra H-Beta/MCM-41, lo cual podría indicar la desilicación de la zeolita Beta durante el tratamiento de síntesis para la formación del material compuesto<sup>35,36</sup>.

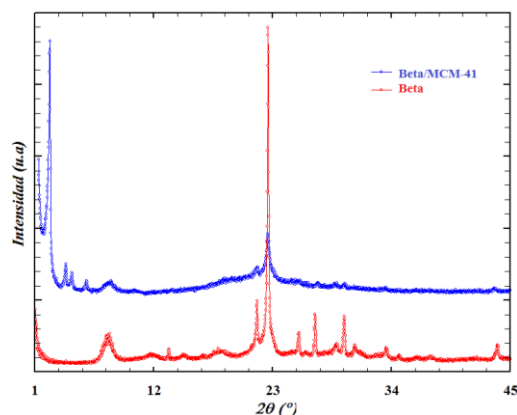
**Tabla 1.** Asignación de las vibraciones en el infrarrojo de las muestras H-Beta y H-Beta/MCM-41.

| Banda | Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) |               | Asignación              |
|-------|------------------------------------|---------------|-------------------------|
|       | H-Beta                             | H-Beta/MCM-41 |                         |
| A     | 3430(f,a)                          | 3446(f,a)     | vO-H                    |
| B     | 1635(d)                            | 1635(m)       | δO-H                    |
| C     | 1229(f)                            | 1230(f)       | v <sub>as</sub> T-O-T*  |
| D     | 1096(f)                            | 1083(f)       | v <sub>as</sub> T-O-T** |
| E     | 956(d)                             | 964(d)        | δT-O-H                  |
| F     | 797(d)                             | 795(d)        | v <sub>s</sub> T-O-T*   |
| G     | 572 y 525(d)                       | 571 y 523(d)  | Vib. anillos*           |
| H     | 467 y 431(m)                       | 463(m)        | δT-O**                  |

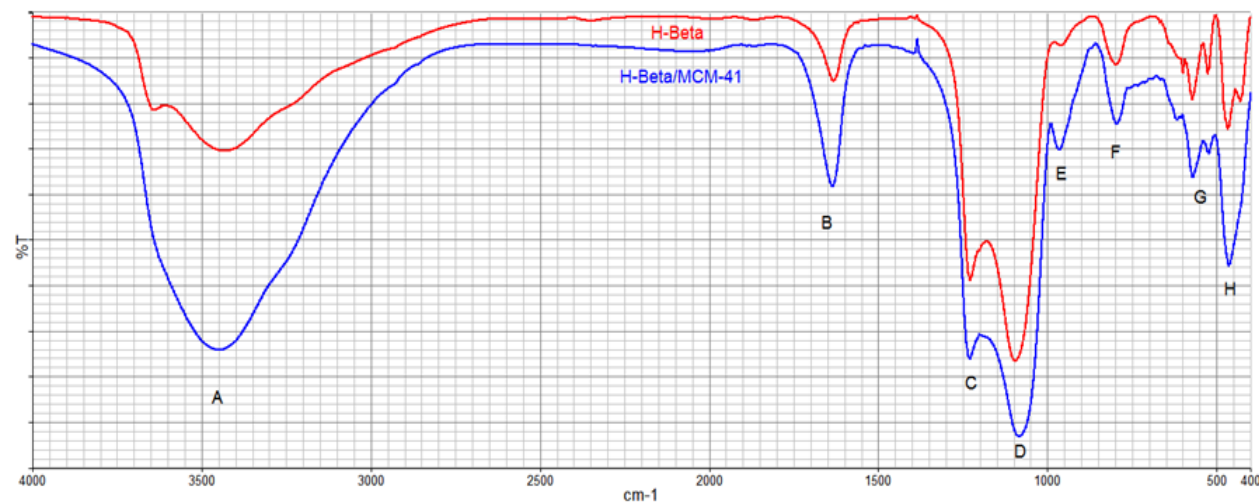
v = tensión, δ = deformación, as = asimétrica, s = simétrica, T = Si o Al, f = fuerte, d = débil, m = mediana, a = a ncha.

(\*) Enlaces externos entre tetraedros T04

(\*\*) Vibraciones internas entre tetraedros T04.



**Fig. 1:** Patrones de difracción de las muestras sintetizadas Beta y Beta/MCM-41.

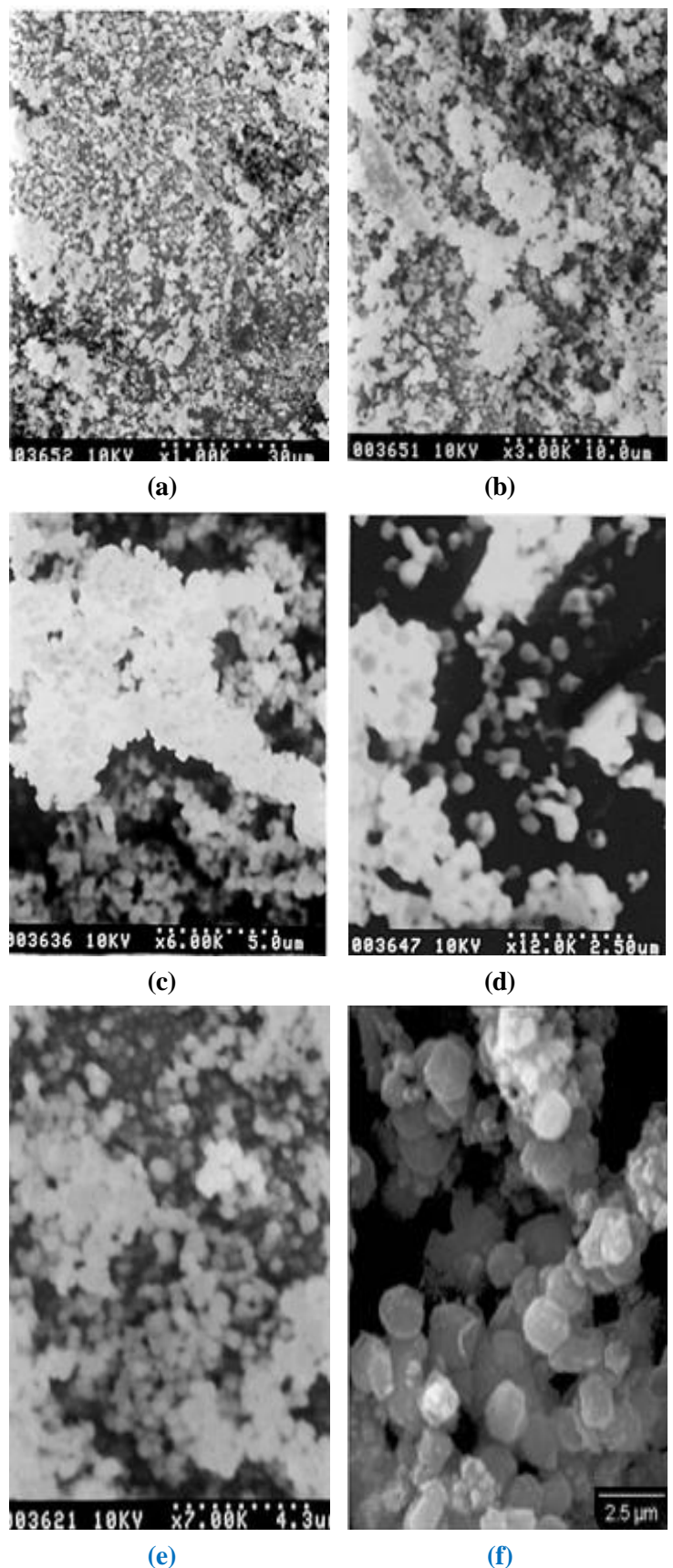


**Fig. 2:** Espectros IR-TF de las muestras ácidas H-Beta y H-Beta/MCM-41.

Las micrografías electrónicas de barrido del compuesto H-Beta/MCM-41 se muestran en la figura 3(a-d). Las micrografías se tomaron a diferentes escalas con la intención de conocer los diferentes tamaños y morfologías de las partículas correspondientes al material compuesto. En estas se puede apreciar una serie de agregados en forma de corales [Fig. 3(a-b)], compuestos por otras partículas más pequeñas [Fig. 3(c-d)], cuyo tamaño promedio es de 0,5  $\mu\text{m}$ . La morfología de dichas partículas da cuenta de cubos y también se pueden apreciar partículas con forma de esferas ovaladas, tal como se encuentra reportado en la literatura para la zeolita Beta<sup>37,38</sup>. En la figura 3(e) se muestra la micrografía del material sintético de partida (H-Beta), corroborando la morfología descrita anteriormente. En este caso, las partículas de H-Beta presentan un tamaño promedio de 0,4  $\mu\text{m}$ . La micrografía mostrada en la figura 3(f) corresponde al material mesoporoso cristalino (MCM-41), sintetizado en el laboratorio, y se puede observar que la morfología de este material consiste de partículas esféricas con tamaños promedios de 2,0  $\mu\text{m}$ . La comparación morfológica de H-BEA/MCM-41 con los materiales BEA y MCM-41, podría sugerir que el material híbrido tiene características morfológicas que pueden coincidir con las halladas para los materiales en su forma separada.

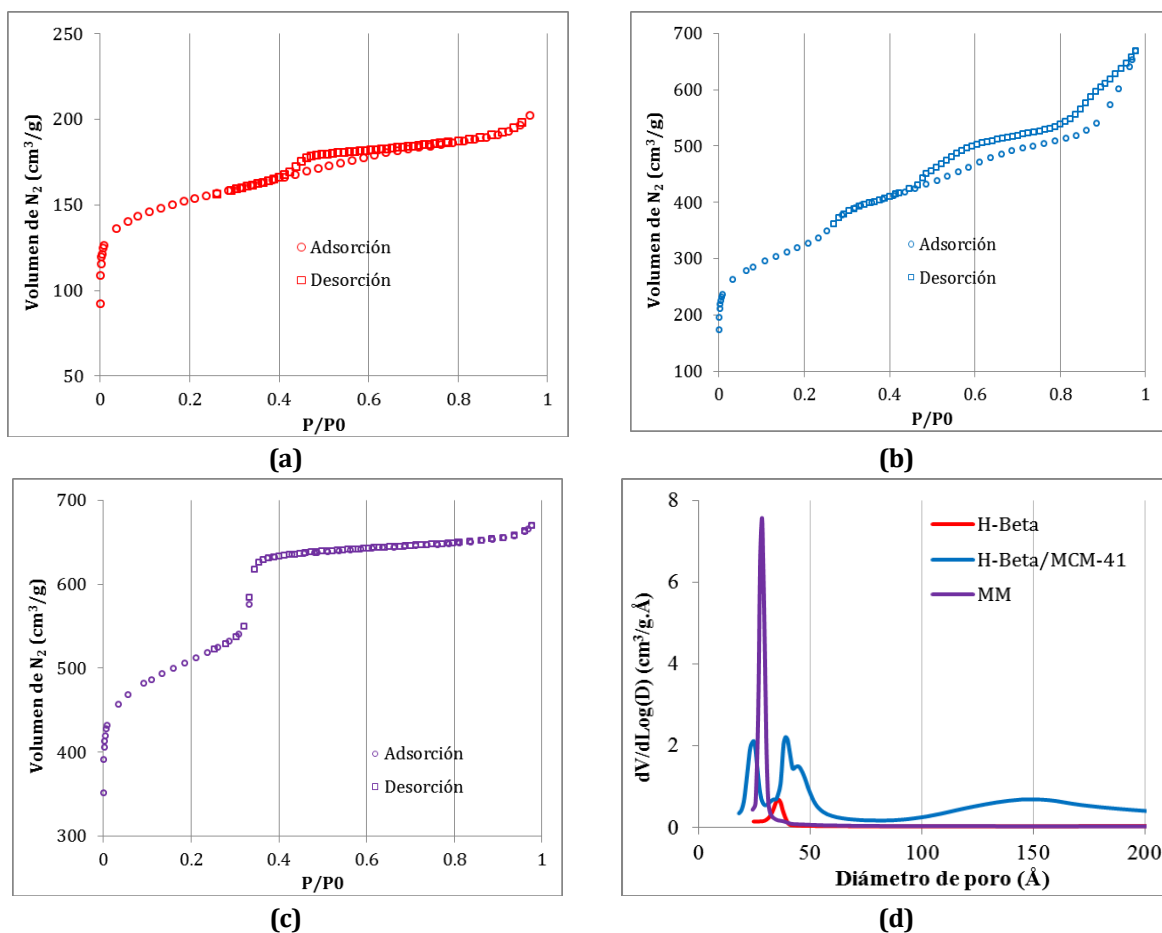
En la figura 4(a-c) se muestran las isotermas de adsorción-desorción de las muestras H-Beta, H-Beta/MCM-41 y de la mezcla mecánica MM. La isoterma de la muestra H-Beta es de tipo IV con un ciclo de histéresis H4<sup>39</sup>. El ciclo de histéresis hace sugerir la presencia de mesoporosidad intercrystalina, la cual se confirma por la distribución del tamaño de poros (Fig. 4d). García<sup>40</sup> reporta que algunos materiales zeolíticos presentan ciclo de histéresis en su isoterma, mientras que Cambor y col.<sup>41</sup> indican que la presencia de histéresis está directamente relacionada con la desaluminación generada por tratamientos de calcinación oxidantes. El proceso de adsorción del material H-Beta/MCM-41 (Fig. 4b) está caracterizado por la presencia de tres cambios de pendientes a 0,05, a 0,23 y a 0,83 en el eje de  $P/P_0$ . El primer cambio está asociado con el llenado de los microporos y los cambios posteriores, a mesoporos de diferentes tamaños. Esto se respalda por los resultados obtenidos de la distribución del tamaño de poros, lo cual indica una repartición de mesoporos con tamaños desde 100 hasta 200  $\text{Å}$ , pudiéndose asociar a fracciones minoritarias de óxido de silicio y de aluminio, de tipo aluminosilicatos amorfos, obtenidos como producto del tratamiento alcalino al que se somete la zeolita Beta.

Las otras contribuciones para las distribuciones más estrechas se observan con tamaños aproximados a 25 y a 40  $\text{Å}$ , los cuales se pudieran asociar con mesoporos intercrystalinos formados por la interacción de fragmentos zeolíticos y/o mesoporos propios del material MCM-41. Por otra parte, la isoterma de la muestra MM presenta un comportamiento tipo IV, característico de un rango estrecho de mesoporos uniformes ( $P/P_0 = 0,35$ )



**Fig. 3:** Micrografías electrónicas de barrido (a-d) del compuesto H-Beta/MCM-41, (e) de H-Beta y (f) de MCM-41. El voltaje de aceleración de la micrografía 3(f) corresponde a 20 kV.





**Fig. 4:** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las muestras (a) H-Beta, (b) H-Beta/MCM-4, (c) MM, y (d) la distribución de los tamaños de poros de las muestras H-Beta, H-Beta/MCM-41 y MM.

**Tabla 2.** Valores de área superficial y volumen de poros de las muestras H-Beta, H-Beta/MCM-41 y MM.

| Material      | A.S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | A.S <sub>micro</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | A.S <sub>meso</sub><br>* (m <sup>2</sup> /g) | V <sub>poro</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>micro</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>meso</sub><br>° (cm <sup>3</sup> /g) |
|---------------|---|---|--|---|--|---|
| H-Beta        | 515                                       | 351   | 164  | 0,327                                     | 0,159                                      | 0,168                                       |
| MM            | 794                                       | 327   | 467  | 0,602                                     | 0,104                                      | 0,498                                       |
| H-Beta/MCM-41 | 826                                       | 266   | 560  | 0,957                                     | 0,075                                      | 0,882                                       |

A.S = Área superficial específica, V = volumen,

\*  $S_{meso} = S_{BET} - S_{micro}$ ,  $V_{meso}^{\circ} = V_{poro} - V_{micro}$

Es muy evidente la diferenciación entre las isothermas y la distribución del tamaño de poros del material compuesto y de la mezcla mecánica. De igual forma, en la tabla 2 se muestran los parámetros texturales de las muestras H-Beta, H-Beta/MCM-41 y MM. Se observa que la muestra H-Beta/MCM-41, cuyo patrón de DRX en polvo confirma la presencia de MCM-41, presenta los valores más altos de área superficial BET, de volumen de microporo y de mesoporo, así como también los valores más bajos de los parámetros microporosos. Esto puede explicarse a partir del hecho de que el tratamiento sintético disuelve una fracción importante del material zeolítico y lo transforma en fase mesoporosa.

## Conclusiones

El método de recristalización en medio alcalino de la zeolita Beta permitió sintetizar un material compuesto Beta/MCM-41, cuyas fases, micro y mesoporosa, fueron determinadas por DRX, IR-TF y MEB. El proceso de adsorción-desorción de  $N_2$  del material compuesto en forma ácida genera una isoterma con un comportamiento no convencional. El compuesto H-Beta/MCM-41 exhibió mayores valores en los parámetros texturales de área superficial y volumen de poro, así como una marcada diferencia en la distribución del tamaño de poros con respecto a las muestras H-Beta y MM.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento por parte del CDCHT-ULA por el proyecto C-2005-18-08-C y al Laboratorio Nacional de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes por su proyecto N° LAB-97000821 que permitió el registro de los patrones de difracción. Además, J.C-Z expresa un agradecimiento especial, a su Padre Emmanuel Jesús, por todo el amor y las bendiciones recibidas en cada día de su vida.

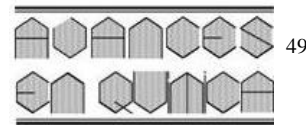
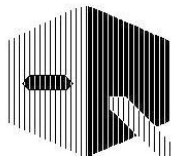
## Referencias

- ME Davis. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, **417**, 813-821 (2002).



2. C Sanchez, G Soler-Illia, F Ribot, D Grosso. Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic-inorganic interfaces. **Comptes Rendus Chimie**, **6**, 1131-1151 (2003).
3. F Fajula, A Galarneau, F Di Renzo. Advanced porous materials: New developments and emerging trends. **Microporous Mesoporous Mater.**, **82**, 227-239 (2005).
4. M Coppens, J Sun, T Maschmeyer. Synthesis of hierarchical porous silicas with a controlled pore size distribution at various length scales. **Catal. Today**, **69**, 331-335 (2001).
5. Y Lee, JS Lee, YS Park, KB Yong. Synthesis of large monolithic zeolite foams with variable macropore architectures. **Adv. Mater.**, **13**, 1259-1263 (2001).
6. D Kuang, T Brezesinski, B Smarsly. Hierarchical porous silica materials with a trimodal pore system using surfactant templates. **J. Am. Chem. Soc.**, **126**, 10534-10535 (2004).
7. T Sen, GJT Tiddy, JL Casci, MW Anderson. Synthesis and characterization of hierarchically ordered porous silica materials. **Chem. Mater.**, **16**, 2044-2054 (2004).
8. JC Groen, LA Peffer, JA Moulijn, J Pérez-Ramírez. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. **Microporous Mesoporous Mater.**, **69**, 29-34 (2004).
9. J Čejka, S Mintova. Perspectives of Micro/Mesoporous Composites in Catalysis. **Catal. Rev.**, **49**, 457-509 (2007).
10. J Vernimmen, V Meynen, P Cool. Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials. **Beilstein J. Nanotechnol.**, **2**, 785-801 (2011).
11. S López-Orozco, A Inayat, A Schwab, T Selvam, W Schwieger. Zeolitic materials with hierarchical porous structures. **Adv. Mater.**, **23**, 2602-2615 (2011).
12. DP Serrano, JM Escola, P Pizarro. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chem. Soc. Rev.**, **42**, 4004-4035 (2013).
13. K Li, J Valla, J García-Martínez. Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: New opportunities in catalytic cracking. **ChemCatChem**, **6**, 46-66 (2013).
14. X Vu, U Armbruster, A Martin. Micro/mesoporous zeolitic composites: Recent developments in synthesis and catalytic applications. **Catalysts**, **6**, 1-23 (2016).
15. Z Allothman. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, **5**, 2874-2902 (2012).
16. S Brunauer, L Deming, W Deming, E Teller. On a theory of the van der waals adsorption of gases. **J. Am. Chem. Soc.**, **62**, 1723-1732 (1940).
17. K Sing, D Everett, R Haul, L Moscou, R Pierotti, J Rouquerol, T Siemieniowska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, **57(4)**, 603-619 (1985).
18. S Lowell, J Shields, M Thomas, M Thommes. Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density. Springer, Países Bajos (2004).
19. R Martínez-Franco, C Paris, ME Martínez-Armero, C Martínez, M Moliner, A Corma. High-silica nanocrystalline Beta zeolites: Efficient synthesis and catalytic application. **Chem. Sci.**, **7**, 102-108 (2016).
20. V Meynen, P Cool, EF Vansant. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous Mesoporous Mater.**, **125**, 170-223 (2009).
21. W Guo, C Xiong, L Huang, Q Li. Synthesis and characterization of composite molecular sieves comprising zeolite Beta with MCM-41 structures. **J. Mater. Chem.**, **11**, 1886-1890 (2001).
22. Y Ooi, R Zakaria, A Mohamed, S Bhatia. Synthesis of composite material MCM-41/Beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking. **Appl. Catal. A-Gen.**, **274**, 15-23 (2004).
23. J Thomas, W Thomas. Principles and practice of heterogeneous catalysis. VCH, Alemania (1997).
24. V Ordonsky, V Murzin, Y Monakhova, Y Zubavichus, E Knyazeva, N Nesterenko, I Ivanova. Nature, strength and accessibility of acid sites in micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of zeolite BEA. **Microporous Mesoporous Mater.**, **105**, 101-110 (2007).
25. H Xu, J Guan, S Wu, Q Kan. Synthesis of Beta/MCM-41 composite molecular sieve with high hydrothermal stability in static and stirred condition. **J. Colloid Interf. Sci.**, **329**, 346-350 (2009).
26. N Shcherban, R Barakov, P Yaremov, V Solomakha, S Gryn, O Khaynakova, V Ilyin. Template synthesis, structure, sorption properties and acidity of micro-mesoporous materials obtained from sol-precursor of zeolite BEA. **J Porous Mater.**, **21**, 355-363 (2014).
27. J Colmenares-Zerpa, P Rodríguez-Sulbarán, G Márquez, A Dugarte, JM Delgado, J Contreras, C Lugo, M Villarroel, H Del Castillo, F Imbert. Caracterización estructural mediante difracción de rayos X de polvo de la zeolita Beta. **Av. Quím.**, **13**, 45-48 (2018).
28. I Ivanova, E Knyazeva. Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications. **Chem. Soc. Rev.**, **42**, 3671-3688 (2013).
29. P Rodríguez, F Aguirre, E Sosa, E García, M Villarroel, Á Uzcategui, H Del Castillo, E Bastardo, F Imbert. Síntesis y caracterización de catalizadores mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 modificados con ácido tungstosfosfórico. **Rev. Soc. Quím. Perú**, **75**, 464-472 (2009).
30. S Brunauer, P Emmett, E Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, **60**, 309-319 (1938).
31. R Lippens, J De Boer. Studies on pore systems in catalysis V. the  $t$  plot method. **J. Catal.**, **4**, 319-323 (1965).
32. EP Barrett, LG Joyner, PP Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, **73**, 373-380 (1951).
33. CT Kresge, ME Leonowicz, WJ Roth, JC Vartuli, JS Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, **359**, 710-712 (1992).

34. P Caullet, J Hazm, J Guth, J Joly, J Lynch, R Raatz. Synthesis of zeolite Beta from nonalkaline fluoride aqueous aluminosilicate gels. **Zeolites**, **12**, 240-250 (1992).
35. W Chester, EG Derouane. Zeolite Characterization and Catalysis. Springer, EUA (2001).
36. SM Auerbach, KA Carrado, PK Dutta. Handbook of zeolite science and technology. Marcel Dekker Inc, EUA (2003).
37. M Cambor, J Pérez-Pariente. Crystallization of zeolite beta: Effect of Na and K ions. **Zeolites**, **11**, (1991) 202-210.
38. M Quintero, M Pérez, H Meléndez, J Rondón, F Imbert. Síntesis y caracterización de la zeolita Beta. **Av. Quim.**, **7**, 223-226 (2012).
39. M Thommes, K Kaneko, A Neimark, J Olivier, F Rodríguez-Reinoso, J Rouquerol, K Sing. Physisorption of gases with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure. Appl. Chem.**, **87**, 1051-1069 (2015).
40. J García-Martínez, J Pérez-Pariente. Materiales Zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. Publicaciones de la Universidad de Alicante, España (2003).
41. M Cambor, A Corma, S Valencia. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. **Microporous Mesoporous Mater.**, **25**, 59-74 (1998).



## Synthesis and characterization of Cu(II), Zn(II) and Sm(III) metal complexes with itaconic acid

Amal El-Halah<sup>1</sup>, Valeria Boide-Trujillo<sup>1</sup>, Marcela Erder-Concordia<sup>1</sup>, Marietta Vizcaya<sup>1</sup>, Gerzon E. Delgado<sup>2</sup>, Francisco López-Carrasquero<sup>1\*</sup>

1) Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

2) Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

(\*) [flopezcarrasquero@gmail.com](mailto:flopezcarrasquero@gmail.com)

Recibido: 24/05/2020

Revisado: 18/08/2020

Aceptado: 28/08/2020

### Resumen

**Síntesis y caracterización de complejos metálicos de Cu(II), Zn(II) y Sm(III) con ácido itacónico.** En este trabajo, se presentan los resultados de la síntesis en solución alcohólica y la caracterización de complejos metálicos de Cu (II), Zn (II) y Sm (III) con el ácido itacónico. Todos estos materiales se caracterizaron por espectroscopía FT-IR y de UV-visible, análisis termogravimétrico (TGA), análisis de volatilización térmica (TVA), conductimetría y difracción de polvo. Los análisis FT-IR y UV sugieren una coordinación monodentada para los complejos de zinc y cobre y los resultados termogravimétricos sugieren que existen dos moléculas de agua coordinadas en la estructura y cuya estequiometría sería  $Zn(C_5H_4O_4) \cdot 2H_2O$  y  $Cu(C_5H_4O_4) \cdot 2H_2O$ , respectivamente, donde el ligando es el carboxilato de ácido ( $C_5H_4O_4$ ). Para el complejo de samario se sugiere una estructura iónica con una estequiometría  $Sm_2(C_5H_4O_4)_3 \cdot 4H_2O$ . El estudio de difracción de rayos-X indica que los complejos de Cu y Zn cristalizan en celdas monoclinicas con grupo espacial  $P2_1/c$ .

**Palabras claves:** ácido itacónico; itaconato; cristalización; complejos metálicos; complejos monodentados e iónicos

### Abstract

In this work, the synthesis in alcoholic solution and characterization of Cu(II), Zn(II), and Sm(III) metal complexes with the itaconic acid are presented. All materials were characterized by the FT-IR and UV spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), thermal volatilization analysis (TVA), conductimetry, and powder diffraction. FT-IR and UV-visible analyses suggest a monodentate coordination for the zinc and copper complexes and thermogravimetric results indicate the presence of two water molecules in the structure with a stoichiometry  $Zn(C_5H_4O_4) \cdot 2H_2O$  and  $Cu(C_5H_4O_4) \cdot 2H_2O$ , respectively, where the ligand is the acid carboxylate ( $C_5H_4O_4$ ). For the samarium complex an ionic structure with a  $Sm_2(C_5H_4O_4)_3 \cdot 4H_2O$  stoichiometry is suggested. The X-ray diffraction study indicates that the Cu and Zn complexes crystallize in monoclinic cells with space group  $P2_1/c$ .

**Keywords:** Itaconic acid; itaconate; crystallization; metal complexes; monodentate and ionic complexes

### Introduction

Itaconic acid (IA) is a natural compound, which can be obtained from the fermentation of *Aspergillus itaconicus* and *Aspergillus terreus* fungi<sup>1,2</sup>. This dicarboxylic acid has two different acid groups that can be selectively esterified<sup>3</sup>. The acid and its esters, possibly due by their structural similarity with acrylates and methacrylates, have found interest in the preparation of high molecular weight polymers and various copolymers with other vinyl monomers since they were first polymerized by Cowie in the mid-70s<sup>4-8</sup>. This carboxylic acid has been used in the polymer industry in copolymerization reactions to improve properties such as adhesion, emulsion stability, and dye receptivity<sup>9</sup>.

Moreover, itaconic acid has been employed in the synthesis of hydrogels (HG)<sup>10,11</sup>, and more recently itaconic acid and the monomethoxy ethyl itaconate have been used in the synthesis of superabsorbent hydrogels (HG), finding that in some cases they are capable of absorbing up to 43,00% of their weight in water<sup>12</sup>. These materials are also capable to absorb metal ions from aqueous solutions<sup>13</sup>. It has been shown that the carboxylic groups of itaconic acid or its monoesters are responsible for the adsorption process of metallic ions and it is believed that this occurs through different mechanisms among which is the complexes formation<sup>13</sup>.

On the other hand, the use of itaconic acid as a ligand in the synthesis of metal complexes has also been reported in several

studies, in which were used different metal salts, in particular nitrates and carbonates. Among the first studies is that of Yasuda *et al.*<sup>14</sup> in which they found by acid-base titration that for Pb, Cu, Cd, Zn and Ni, the metal: itaconic molar ratio in the complexes was 1:1. Afterward, in 1987 Allan<sup>9</sup> synthesized itaconic acid complexes with Mn, Co, Ni, Cu and Zn, demonstrating by IR spectroscopy that the complexes, except for Cu, possessed water of crystallization and proposes that the metal: ligand: water molar ratio is 1: 1: 1. In 1994 El-Bellihi<sup>15</sup> studied complexes with Cu and Co, by elemental analysis, IR, TGA/DTA, and powder diffraction, obtaining that the empirical formula of these complexes was  $M(C_5H_4O_4)_2 \cdot H_2O$ . More recently Wibowo *et al.* (2018)<sup>16</sup> synthesized itaconic acid complexes with Zn, finding by X-ray diffraction, electron microscopy, IR spectroscopy, and thermogravimetric analysis, that the metal: ligand: water molar ratio is 1: 1: 2.

In particular, the interest in studying Cu and Zn complexes lies in the fact that these metals are involved in several biological processes and after iron they are the most abundant transition metals in the human body. There are a considerable number of metalloproteins and other enzymes that contain Cu and Zn<sup>17</sup>. Due to this they have also been used in the study of complex that presents antitumor and anticancer activity<sup>18-20</sup>.

From the crystallographic point of view, transition metal (Zn, Cd)<sup>16, 21</sup>, earth-alkaline (Ba, Ca)<sup>22, 23</sup>, and lanthanide complexes (La, Gd, Tb, Dy)<sup>24, 25</sup> with itaconic acid have been reported.

In these complexes, packing in the solid-state could originate diverse cohesive interactions that allow the formation of coordination polymers where water molecules would complete the geometry coordination around metals. In this sense, in recent years, significant attention had been paid in designing and development of coordination polymers which are undoubtedly very promising as multifunctional materials because they can have multiple applications in gas storage, heterogeneous catalysis, chemical sensors, energy conversion, drug delivery, among others<sup>26</sup>.

To continue the study on the synthesis, characterization and applications of superabsorbent hydrogels, this work describes the synthesis of Cu (II), Zn (II) and Sm (III) metal complexes with itaconic acid, in alcoholic solution, and its characterization using FTIR, UV-visible spectroscopy, TGA, TVA, conductimetry, and powder X-ray diffraction techniques.

## Experimental

### Reagents

Itaconic acid (IA) (Aldrich 99%), copper acetate monohydrate [ $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ , Sigma-Aldrich 98%], zinc acetate dihydrate [ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , Sigma-Aldrich 99.9%], samarium acetate hydrate [ $Sm(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ , Sigma Aldrich 99%). The solvents used in the synthesis were reactive grade methanol and ethanol and deionized 18  $\Omega$  water

### Synthesis of the complexes

The synthesis was performed following a modification of the procedure described in the literature<sup>27</sup>, where the metallic acetate is dissolved in 10 ml of methanol, and the itaconic acid in 10 ml of ethanol, with a ratio 1:2 molar (acetate: ligand). Mixing both solutions slowly and allowing them to react for 2 hours with gentle heating ( $\sim 40$  °C). The final product is filtered under vacuum and washed several times with 10 ml portions of ethanol.

### Characterization

The products were characterized by melting point measurements, solubility, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), thermal volatilization analysis (TVA), conductimetry, and powder X-ray diffraction. For the Cu complex (II) a conductimetry study was carried out.

Infrared spectra were recorded on a Perkin Elmer 2000 FTIR instrument. The samples were prepared as KBr discs or films casting on KBr cells.

Thermogravimetric analyzes (TGA) were carried out using a Perkin-Elmer TGA-7 thermobalance and scans were performed at heating rates of 10 °C/min between 20 and 550°C under nitrogen flow. Thermal volatilization analysis was carried out in a vacuum line, heating the samples of about 100 mg from room temperature to 390°C for 30 min under a moderate initial vacuum. Volatile fractions were condensed at room temperature and analyzed by FTIR spectroscopy.

Conductimetric titrations were performed using a Benchtop conductivity Meter 860032 Sper Scientific. The measures were carried out by titrating a solution 0.05 M itaconic acid with one of copper acetate of the same concentration. The conductance was measured for each addition of the saline solution. Each measure was made by triplicate. The molar ratio of the complex was determined by the inflection point in the conductance/titrant volume curve.

The electronic absorption spectra were performed using a Thermo Scientific Evolution 300 UV-Visible Spectrophotometer between 400-700 nm.

The X-ray powder diffraction patterns for the itaconic complexes with Cu, Zn, and Sm were collected at room temperature in a Siemens D5005 diffractometer using  $CuK\alpha$  radiation ( $\lambda = 1,5418$  Å). A small quantity of each compound was ground mechanically in an agate mortar and pestle and mounted on a flat holder covered with a thin layer of grease. The samples were scanned from 5-50° 2 $\theta$ , with a step size of 0.02° and counting time of 10s. Quartz was used as an external standard.

## Results and discussion

The synthesis of the copper (II), zinc(II), and samarium (III) itaconic acid complexes were carried out as previously described. The copper complex was obtained with a yield greater than 80%, while that for Zn and Sm yields were about 65

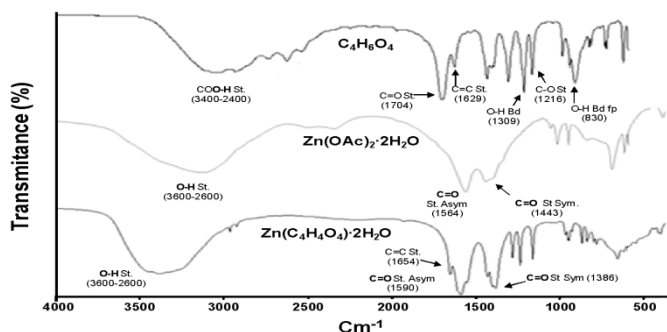


and 35%, respectively. The three obtained products decompose before melting and, unlike the starting reagents, the complexes were insoluble in methanol and ethanol. The difference in solubilities about the starting materials, is indicative that a reaction took place. Another fact that shows the formation of the complexes is that the decomposition temperatures were different from that of the starting salts. Table 1 shows yields and some characteristics of the obtained complexes which are compared with those of the starting reagents.

Figure 1 shows the IR spectrum of the complex obtained from the reaction between itaconic acid and zinc acetate, which can be considered as representative of the three complexes synthesized in this work, since all the spectra were quite similar. The spectrum of the product is compared with that of the itaconic acid and the corresponding acetate.

There it can be seen several signals that indicate that itaconic acid reacted with Zn. The disappearance of the OH stretching signal of the carboxylic acid between  $3400$  and  $2400\text{cm}^{-1}$  and displacement and splitting of the carbonyl signal from  $1704\text{cm}^{-1}$  at  $1590$  and  $1389\text{cm}^{-1}$ , characteristics of carboxylate groups, indicate that the carboxyls groups react with the metal ion. There is worth noting that de frequencies of these signals are different from those of Zn acetate, which are found in  $1564$  and  $1443\text{cm}^{-1}$ . Additionally, the double bond, C=C band that appears at  $1629\text{cm}^{-1}$  in the acid, due to the conjugation with the carboxyl group, is displaced at  $1654\text{cm}^{-1}$  in the product. All these observations are indicative of the formation of the complex, and further suggest that itaconic acid coordinates to the metal through the carboxylate groups. Furthermore, the O-H stretch band ( $3600$  and  $2600\text{cm}^{-1}$ ), suggests that the complexes contain a certain amount of water, as confirmed by the TGA studies that will be described later.

On the other hand, it is a known fact that carboxylates can coordinate to metal ions in different ways and how they do so is related to the value of the difference between the frequencies of the asymmetric ( $\nu_{AS}$ ) and symmetric ( $\nu_S$ ) bands of the carboxylate groups, as was proposed by Deacon and Phillips<sup>28</sup>. They found that when the values of  $\Delta\nu_{AS-S} \leq 100\text{cm}^{-1}$ , the acetates act as bidentate chelates or bidentate-bridges; if values are  $\Delta\nu_{AS-S} \geq 200\text{cm}^{-1}$  they act as monodentate ligands and when values are between  $100\text{cm}^{-1}$  and  $200\text{cm}^{-1}$  they form ionic compounds.



**Fig. 1:** FTIR spectra of itaconic acid ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ ), zinc acetate  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and the reaction product.

In table 2 are shown the frequencies values in the zone  $1300$  to  $1750\text{cm}^{-1}$  of the complexes, as well as for the salts and IA. There it can be seen that the values of  $\Delta\nu_{AS-S}$  for Zn and Cu complexes are  $204 \pm 6$  y  $197 \pm 6$  respectively, these values are in the border of a monodentate coordination and an ionic interaction. In order to clarify the type of interaction for these complexes, the UV-Visible spectra of the copper complex were compared with the copper acetate. In the case of the acetate, the spectrum showed a maximum at  $774\text{nm}$  while for the complex the maximum appears at  $686\text{nm}$ . The electron pairs of the carboxylate groups ligands in ionic compounds, do not alter the crystalline field and no change would have been seen in the spectrum if the copper complex ( $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)$ ) would be ionic. Therefore this hypsochromic shifting of the maximum from  $744$  to  $686\text{nm}$  confirms that coordination between each carboxylate group in IA and the metallic ion must be monodentate; thus, IA acts as a bidentate ligand.

**Table 1.** Yield, color, solubility, decomposition temperatures of the complexes obtained.

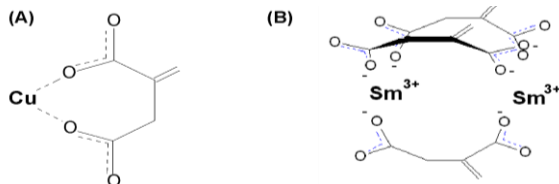
| Compound <sup>(a)</sup>   | Yield (%) <sup>(a)</sup> | Color      | Solubility               | Melting or decomposition temperature (°C) |
|---|--------------------------|------------|--------------------------|---|
| Itaconic acid   |                          | white      | ethanol, methanol        | 165                                       |
| $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$               | -                        | blue       | ethanol                  | 116                                       |
| $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$              | -                        | white      | ethanol, methanol, water | 237 (d)                                   |
| $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$               | -                        | beige      | water                    | 300 (d)                                   |
| $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$     | 85,00                    | green-blue | hot THF                  | >240 (d)                                  |
| $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})_2$   | 65,22                    | white      | DMSO                     | >390 (d)                                  |
| $\text{Sm}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ | 35,05                    | white      | water                    | >330 (d)                                  |

<sup>(a)</sup> Compositions and yields calculated based on the results obtained in the thermogravimetric study: (d) = decomposes. THF = tetrahydrofuran. DMSO = dimethyl sulfoxide.

**Table 2.** Frequency values in the  $1300$  to  $1750\text{cm}^{-1}$  region for complexes, acetates and IA.

| Compound  | $\nu\text{C}=\text{O}_{AS}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu\text{C}=\text{O}_S$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Delta\nu_{AS-S}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu\text{C}=\text{C}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|---|--|---|---|---|
| $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$     | 1615   | 1418  | 197                                     | 1654  |
| $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$     | 1590   | 1386  | 204                                     | 1652  |
| $\text{Sm}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 1546   | 1433  | 113                                     | 1643  |
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                        | 1600*  | 1435-1426 <sup>28</sup>                       | 165                                     | -   |
| $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                       | 1564   | 1443  | 121                                     | -   |
| $\text{Sm}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$                        | 1544   | 1455  | 89                                      | -   |
| IA  | 1700   | -   | -                                       | 1629  |

Since both, acetate and the Zn complex are colorless, it was not possible to obtain their UV-vis spectra, but given the similarities between the Cu and Zn complexes and the  $\Delta\nu_{AS-S}$  value obtained for Zn complex, it can be assumed that this complex is also monodentate.



**Fig. 2:** Hypothetical representation of the  $(C_5H_4O_4)$ /metal junction. (a)  $Cu(C_5H_4O_4)$  (monodentate) (b)  $Sm_2(C_5H_4O_4)_3$  (ionic). Here water molecules are not shown, only the metal- $(C_5H_4O_4)$  interaction.

As for both complexes the interaction between the carboxylate groups and the metal center is of a monodentate type, it means that both carboxylate groups must participate in the coordination as shown in Figure 2a. This would suppose a neutral species and the itaconic-metal relationship would be 1: 1.

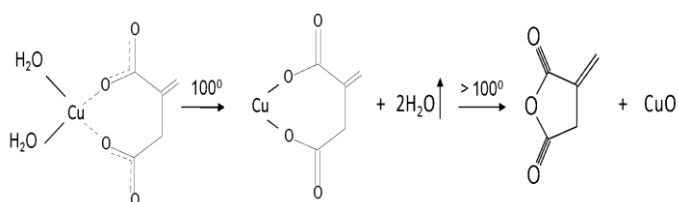
In the case of the Sm complex, the  $\Delta\nu_{AS-S}$  value is  $113 \pm 6$ , which strongly suggests that this complex is ionic. Besides this metal ion produces a different type of coordination from the other metals, the samarium is trivalent and the ligand-metal ratio could be 3:2 See figure 2b.

The characteristics of the reaction products and the results obtained by IR spectroscopy clearly indicate that itaconic acid reacted with the metal through the carboxylate groups. IR

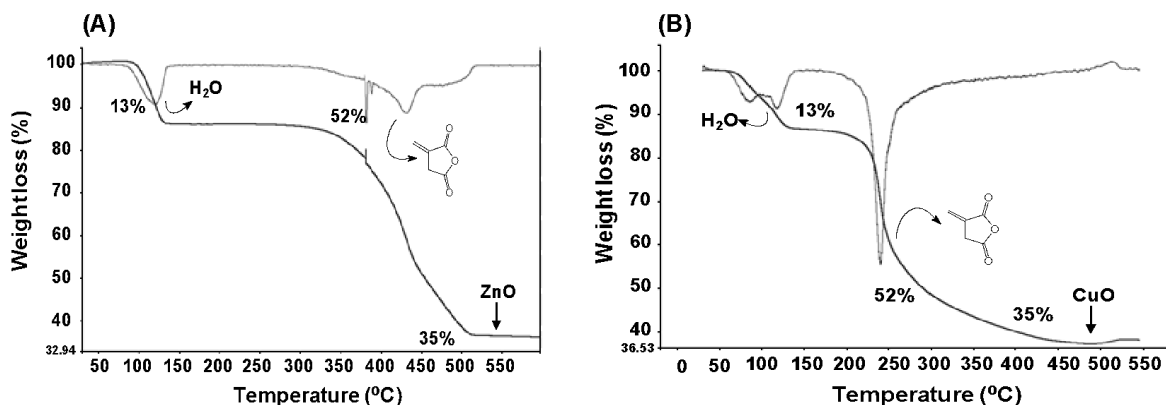
spectra also suggest the presence of water in the compound. However, these results do not indicate the structure or stoichiometry of the complexes, as well as how many **IA** molecules there are per metal atom and whether the water is part of the complex or it is just moisture in the sample.

In order to try to estimate the stoichiometry of the complexes, a TGA study was carried out, which in addition to determine the stability of the compounds, allows to establish the degradation process of the material and compute the metal-ligand ratio for all the compounds.

In figure 3, the thermograms obtained for the  $Zn/(C_5H_4O_4)$  and  $Cu/(C_5H_4O_4)$  complexes, in which the metal is divalent, are shown.



**Scheme 1:** Degradation process of the Cooper complex in TGA



**Fig. 3:** TGA and DTGA thermograms of the  $Zn/(C_5H_4O_4)$  (A) and  $Cu/(C_5H_4O_4)$  (B) complexes.

**Table 3.** Compositions measured by TGA and calculated values for the Zn, Cu, and Sm complexes.

| Components                        | Complex molar composition calculated (%) | Sample composition measured by TGA (%) <sup>(a)</sup> | Complex molar composition obtained by TGA (%) |
|-----------------------------------|--|---|---|
| $Zn(C_5H_4O_4) \cdot 2(H_2O)$     |  |   |   |
| Zn                                | 28.5                                     | 35 <sup>(b)</sup>                                     | 28.1  |
| Ligand                            | 55.8                                     | 52 <sup>(c)</sup>                                     | 59.2  |
| 2H <sub>2</sub> O                 | 15.7                                     | 13 <sup>(d)</sup>                                     | 13  |
| $Cu(C_5H_4O_4) \cdot 2(H_2O)$     |  |   |   |
| Cu                                | 28.0                                     | 36 <sup>(b)</sup>                                     | 28.8  |
| Ligand                            | 56.3                                     | 51 <sup>(c)</sup>                                     | 58.3  |
| 2·H <sub>2</sub> O                | 15.7                                     | 13 <sup>(d)</sup>                                     | 13.0  |
| $Sm_2(C_5H_4O_4)_3 \cdot 4(H_2O)$ |  |   |   |
| 2·Sm                              | 39.7                                     | Nd  | -   |
| 3·Ligand                          | 50.8                                     | Nd  | -   |
| 4·H <sub>2</sub> O                | 9.5                                      | 10 <sup>(d)</sup>                                     | 10  |

<sup>(a)</sup> Measured by TGA using equation of **Scheme 1**; <sup>(b)</sup> Residue al mass ZnO or CuO; <sup>(c)</sup> Weight loss in the second step as itaconic anhydride; <sup>(d)</sup> Weight loss in the first step (H<sub>2</sub>O).

The curve shows that the material loses weight in two clearly differentiated stages; the first one occurs approximately between 80 and 138°C and that corresponds to 13% of the mass of both samples. It is well known that water is released at temperatures close to 100°C and when it is coordinated it can be released at slightly higher temperatures<sup>28</sup>. The fact that water releases ends close to 140° for the Zn complex and 150° for the Cu complex, allows us to suppose that the water present would be coordinated with the metal.

The second stage begins above 200 and ends near 500°C. For zinc-complex, this stage takes place at least two processes, as evidenced by the change in the rate of degradation around 450°C and which is more evident in the DTGA curve. In the case of the copper-complex, it appears to occur in one step. This stage, which represents a weight loss of 52 and 51%, respectively, corresponds to the release of the ligand. It can be released as itaconic anhydride, as may be expected in this temperature range<sup>15,29</sup>.

At this point, it is worth mentioning that in the IR spectrum (not shown) of the small amount of condensation product released when the Cu complex is heated to around 250 °C in the TVA, the main IA bands appear, confirming that the ligand is effectively released at this time.

When heating reaches temperatures close to 500°C, a residue with a mass equivalent to 35-37% of the initial weight is obtained. This residue corresponds mainly to metal oxide, in this case ZnO or CuO. The formation of metallic oxides is in agreement with previously reported results<sup>1,9,30,31</sup>. The entire degradation process that occurs in the TGA experiment is shown in Scheme 1.

At this point is important to remark two aspects related to the degradation process: It is well known that when polyitaconates are heated at temperatures near 100°C, they form anhydrides and release their side chains as alcohol<sup>3,32</sup>. This fact suggests that the complexes may begin to decompose at temperatures close to 100 °C, in a similar way to form the itaconic anhydride which can undergo further heating, in other decomposition products that subsequently volatilizes at a higher temperature. The little amount itaconic acid observed in the degradation process when the sample was heating over 250°C in TVA, could be a secondary product resulting from the hydrolysis of the anhydride and the released water during the heating of the complex at this temperature. In the TVA, the heating was not progressive as in TGA. It was done fast and, probably, water release from the complex at the same time the anhydride was formed.

Knowing the degradation products and their proportion, it is possible to calculate the corresponding components of the complex assuming an empirical formula of  $M_n(C_5H_4O_4)_m \cdot Z(H_2O)$ .

The percentage composition obtained by TGA for the Zn and Cu complexes is shown in table 3, and the measured values

are close similar to the empirical formula of  $M(C_5H_4O_4) \cdot 2H_2O$ .

To corroborate the  $(C_5H_4O_4)/Cu$  molar ratio in the copper complex, conductometric evaluation was carried out in the complex formation reaction. For this, methanolic solutions of itaconic acid and copper acetate of equimolar concentrations of approximately 0.05 M were prepared. Methanol was used as a solvent since the copper complex is insoluble in this solvent and its contribution to conductance must be negligible. The average behavior of the conductance vs. the volume of copper salt added to the IA solution is represented in figure 4. The two curves intersect around 5 mL, which is the volume used of the IA solution. This fact corroborates that the  $(C_5H_4O_4)/Cu$  ratio is 1:1 as suggested by IR spectroscopy and indicated by the TGA.

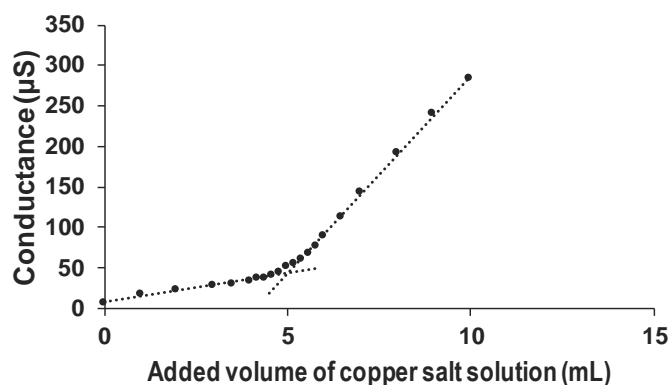


Fig. 4: Variation of conductance vs. added volume of the copper (II) solution.

The TGA of the Sm complex (figure 5), as for the two previous complexes, shows two processes of mass loss, the first one that occurs around 100°C, is associated with the water release of the complex, and that corresponds to 10% of the total mass of the sample. The second one, which surely involves the loss of the ligand, begins at 250° and continues over 600°C out of the range of work of the instrument. This fact prevent us to determine experimentally how much mass is lost at this stage and therefore determine its composition.

However, from the IR results it can be assumed that the samarium complex is ionic and as for the others two complexes, the metal does not change its valence after it is formed.

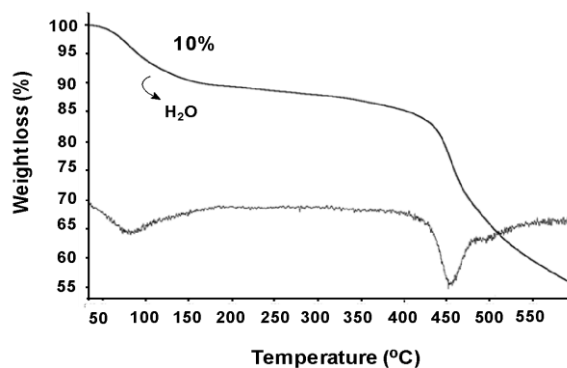


Fig. 5: TGA and DTGA thermograms of the Sm/IA complex.

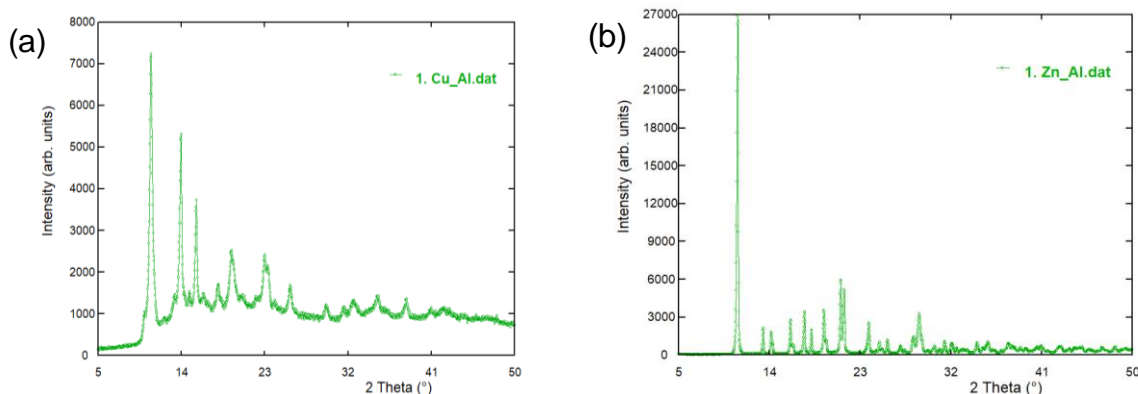
These facts strongly suggest that the molar composition of the complex may be  $\text{Sm}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_3$  as shown in figure 2. Moreover, if the purified complex has a water contents of about 10%, ninety percent corresponds to the  $\text{Sm}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_3$ , indicating the complex must contain 4 water molecules. This structure shows some resemblance to the stoichiometry of the samarium complexes with amino acids previously reported by Contreras *et al.*<sup>33</sup>.

The X-ray diffractograms of Cu and Zn itaconate complexes are shown in figure 6. For samarium complex an amorphous pattern was obtained.

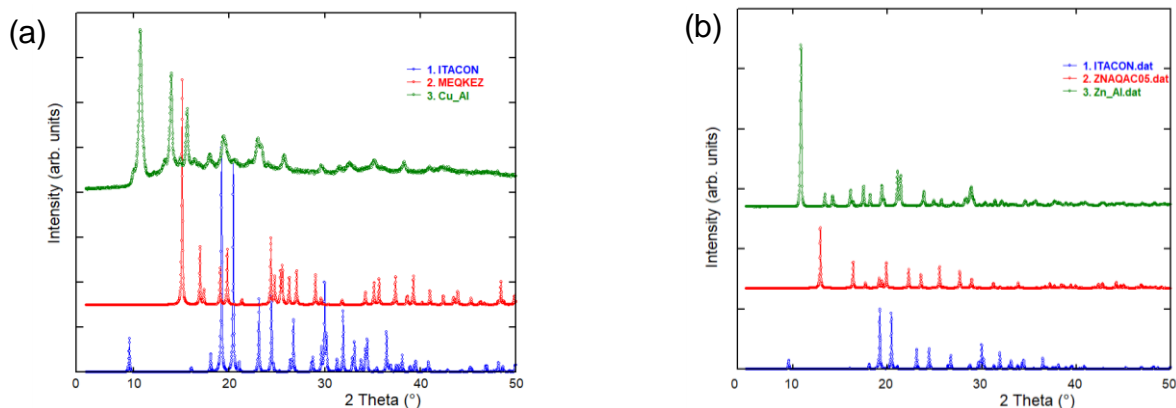
The powder patterns of the reagents used in the synthesis were

calculated from their crystal structures searched in the Cambridge Structural Database (CSD, version 5.41, March 2020)<sup>34</sup>, for itaconic acid (ITACON), copper acetate (MEQKEZ) and zinc acetate (ZNAQAC05). Figure 7 shows the comparison of powder patterns between the reagents and the formed complexes where it is evident the formation of new compounds.

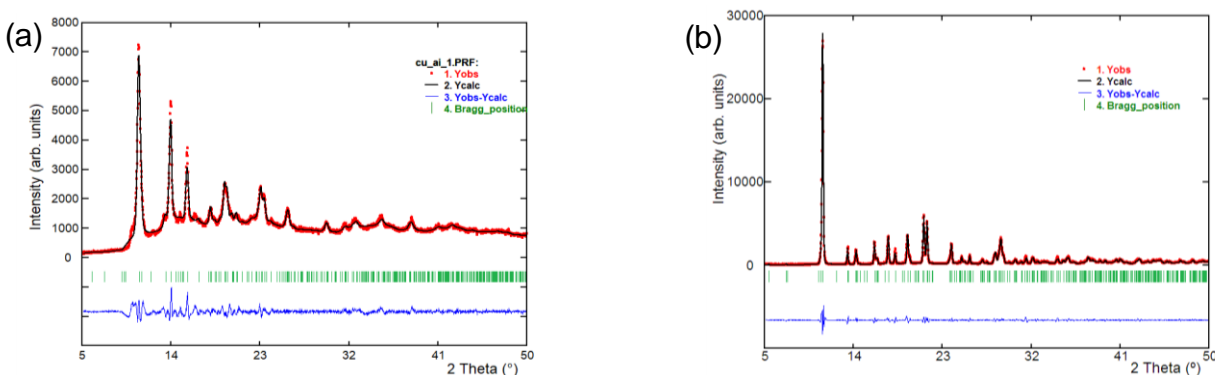
For the Cu and Zn itaconate complexes, the powder patterns were completely indexed using the program Dicvol04<sup>34</sup>, which gave a unique solution in monoclinic cells. The systematic absences determined the space group to be  $\text{P2}_1/\text{c}$ . This result confirms a previous study reported for the Zn complex<sup>16</sup>.



**Fig. 6:** X-ray diffractograms of (a) Cu and (b) Zn itaconates.



**Fig. 7:** (a) X-ray powder diffraction patterns for itaconic acid, Cu acetate and Cu itaconate complex. (b) X-ray powder diffraction patterns for itaconic, Zn acetate, and Zn itaconate complex.



**Fig. 8:** Le bail refinement for (a) Cu and (b) Zn itaconates.



With the purpose of confirming the unit cell parameters, a Le Bail refinement<sup>36</sup> of the whole diffraction pattern without structural was carried out using the Fullprof program<sup>36</sup>. Figure 8 shows a very good fit between the observed and calculated patterns in both cases. Unit cell parameters for Cu itaconate:  $a= 13.121(3) \text{ \AA}$ ,  $b= 14.747(3) \text{ \AA}$ ,  $c=10.556(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.48(2)^\circ$ ,  $V= 1900.6(1) \text{ \AA}^3$ . Unit cell for Zn itaconate:  $a= 17.319(1) \text{ \AA}$ ,  $b= 7.2015(5) \text{ \AA}$ ,  $c= 13.1540(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta= 110.981(4)^\circ$ ,  $V= 1531.7(1) \text{ \AA}^3$ . At present, more work is being carried out in our laboratories to obtain more information about the crystal structure of the complexes, especially of the samarium.

## Conclusions

The method of synthesis allows obtaining complex in good yields. The combined studies of IR and TGA strongly suggest that the divalent metals, Zn and Cu form covalent monodentate complexes with a molar ratio M: (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) 1:1 and two water molecules: M(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O, while for Sm an ionic complex with a Sm:(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) molar ratio 2:3 and with 4 molecules of water is proposed. The X-ray diffraction study indicates that the Cu and Zn complexes crystallize in monoclinic cells with space group P2<sub>1</sub>/c, whereas Sm complex has been obtained as an amorphous material.

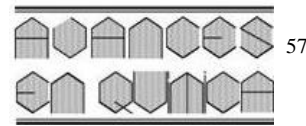
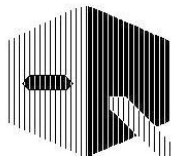
## Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of CDCHT-ULA, Mérida Venezuela, through grant number C-2001-18-08-A and C-2007-19-08-F. The authors also want to thank to Prof. Evis Penott and Lic. Juan López of the Grupo de Polímeros-USB of Universidad Simón Bolívar for carry out the TGA measured, to Dr. Carlos Ayala of the Laboratorio de Espectroscopia Molecular ULA and to Dr. Pedro Rodríguez of the Laboratorio de Cinética y Catalisis ULA for their help with UV-visible and FTIR experiments, respectively.

## References

1. JL Velada, E Hernández, LC Cesteros, I Katime, A study of the thermal degradation of several poly(monoalkylaryl itaconates). **Polym. Degrad. Stab.**, **52**, 273-282 (1996).
2. CT Calam, PW Clutterbuck, AE Oxford, H Raistrick. Studies in the biochemistry of micro-organisms. **Biochem. J.**, **33**, 1488 (1939).
3. M Carrillo, A Martínez de Ilarduya, ML Arnal, C Torres, F López-Carrasquero. Synthesis, characterization and thermal behavior of Poly (methyl-n-octadecyl itaconate) a comb-like polymer with crystallizable side chain. **Polym. Bull.**, **48**, 59-66 (2002).
4. JMG Cowie, SAE Henshall, IJ McEwen, J Veličković. Poly (alkyl itaconates): 4. Glass and sub-glass transitions in the dialkyl ester series, methyl to hexyl. **Polymer**, **18**, 612-616 (1977).
5. JMG Cowie, Z Haq. Poly (alkyl itaconates) part v copolymers of selected mono-and di-alkyl esters. **Eur. Polym. J.**, **13**, 745-750 (1977).
6. JMG Cowie, Z Haq. Poly (mono n-alkyl itaconic acid esters): Their preparation and some physical properties. **Br. Polym. J.**, **9**, 241-245 (1977).
7. JMG Cowie, Z Haq. Some aspects of the thermal stability of poly (alkyl itaconic acid esters). **Br. Polym. J.**, **9**, 246-250 (1977).
8. JMG Cowie, IJ McEwen, J Veličković. Dynamic mechanical spectra of poly (itaconic acid esters) containing phenyl and cyclohexyl rings. **Polymer**, **16**, 869-872 (1975).
9. JR Allan, JG Bonner, AR Werninck, HJ Bowley, DL Gerrard. Thermal studies on itaconic acid compounds of some transition metal ions. **Thermochim. Acta**, **122**, 295-303 (1987).
10. H El-Hamshary. Synthesis and water sorption studies of pH sensitive poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels. **Eur. Polym. J.**, **4**, 4830-4838 (2007).
11. A El-Halah, F López-Carrasquero, J Contreras. Applications of hydrogels in the adsorption of metallic ions. **Cien. & Ing.**, **39**, 57-70 (2018).
12. A El-Halah, J Contreras, L Rojas-Rojas, M Rivas, M Romero, F López-Carrasquero, New superabsorbent hydrogels synthesized by copolymerization of acrylamide and N-2-hydroxyethyl acrylamide with itaconic acid or itaconates containing ethylene oxide units in the side chain. **J. Polym. Res.**, **22**, 233 (2015).
13. A El-Halah, D Machado, N González, J Contreras, F López-Carrasquero. Use of super absorbent hydrogels derivative from acrylamide with itaconic acid and itaconates to remove metal ions from aqueous solutions. **J. Appl. Polym. Sci.**, **136**, 46999 (2019).
14. M Yasuda, K Yamasaki, H Ohtaki. Stability of Complexes of Several Carboxylic Acids Formed with Bivalent Metals. **Bull. Chem. Soc. Jap.**, **33**, 1067-1070 (1960).
15. AA El Behini. Kinetics of the non-isothermal decomposition of Cu-and Co-itaconato complexes. **J. Thermal Anal.**, **41**, 191-200 (1994).
16. AH Wibowo, Y Suryandari, A Masykur, S Perez-Yanez, A Rodriguez-Dieguez, J Cepeda. Zinc/Itaconate coordination polymers as first examples with long-lasting phosphorescence based on acyclic ligands. **J. Mater. Chem.**, **6**, 10870-10880 (2018).
17. L Mezzaroba, D Frizon Alfieri, AN Colado Simão, EM Vissoci Reiche. The role of zinc, copper, manganese and iron in neurodegenerative diseases. **Neurotoxic.**, **74**, 230-241 (2019).
18. T Walsh, H Sandstead, AS Prasad, P Newberne, PJ Fraker. Zinc: health effects and research priorities for the 1990s. **Environ. Health Perspect.**, **102**, 5-46 (1994).
19. Z Pan, S Choi, H Ouadid-Ahidouch, J M Yang, J H Beattie, I Korichneva. Zinc transporters and dysregulated channels in cancers. **Front. Biosci.**, **22**, 623-643 (2017).
20. EG Ferrer, LL López Tévez, N Baeza, MJ Correa, N Okulik, L Lezama, T Rojo, EE Castellano, OE Piro, PAM Williams. Molecular structure, bioavailability and bioactivity of [Cu(*o*-phen)<sub>2</sub>(cngc)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and [Cu(*o*-phen)(cngc)(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] complexes. **J. Inorg. Biochem.**, **101**, 741-749 (2007).

21. JE Contreras, B Ramírez, G Díaz de Delgado. Structure of diaqua(itaconato) cadmium(II),  $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{OH}_2)_2]$ . **J. Chem. Cryst.**, **27**, 391-395 (1997).
22. A Briceño, G Díaz de Delgado, B Ramírez, WO Velásquez, A Bahsas. Crystal chemistry and thermal behavior of metal salts and complexes of unsaturated dicarboxylic acids: aquabis(hydrogen itaconato)barium(II),  $[\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{OH}_2)_2]$ . **J. Chem. Cryst.**, **29**, 785-791 (1999).
23. RM Nair, MR Sudarsanakumar, S Suma, MRP Kurup. Crystal structure and characterization of a novel luminescent 2D metal-organic framework, poly[aquaitaconato calcium(II)] possessing an open framework structure with hydrophobic channels. **J. Mol. Struct.**, **1105**, 316-321 (2016).
24. ZY Li, B Zhai, SZ Li, GX Cao, FQ Zhang, XF Zhang, FL Zhang, C Zhang. Two series of lanthanide coordination polymers with 2-methylenesuccinate: Magnetic refrigerant, slow magnetic relaxation, and luminescence properties. **Cryst. Growth Des.**, **16**, 4574-4581 (2016).
25. ZY Li, C Zhang, B Zhai, JC Han, MC Pei, JJ Zhang, FL Zhang, SZ Li, GX Cao. Linking heterometallic Cu-Ln chain unit with 2-methylenesuccinate bridge to form 2D network exhibiting large magnetocaloric effect. **CrysEngComm**, **19**, 2702-2810 (2017).
26. JQ Liu, ZD Luo, Y Pan, A Kumar Singh, M Trivedi, A Kumar. Recent developments in luminescent coordination polymers: Designing strategies, sensing application and theoretical evidences, **Coord. Chem. Rev.**, **406**, 213145 (2020).
27. GB Deacon, RJ Phillips. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylic coordination. **Coord. Chem. Rev.**, **33**, 227-250 (1980).
28. H Saha, S Mitra. Thermal decomposition reactions of metal carboxylato complexes in the solid state. III. Thermographic and differential thermal studies of metal oxalato, malonato and succinato complexes. **Thermochim. Acta**, **116**, 53-64 (1987).
29. K Patil, G Chandrashekhar, M George, C Rao. Infrared and thermal decompositions of metal acetates and dicarboxylates. **Can. J. Chem.**, **46**, 257-265 (1968).
30. G Hussein, D Buttrey, P DeSanto, A Abd-Elgaber, H Roshdy, A Myhoub. Formation and characterization of samarium oxide generated from different precursors. **Thermochim. Acta**, **402**, 27-36 (2003).
31. LJ Rojas, A El-Halah, J Contreras, M Romero, E Rangel, F López-Carrasquero. Estudio preliminar de la copolimerización de acrilamida con el itaconato de mono y dimetoxietilo. **Av. Quím.**, **6**, 21-28 (2011).
32. M Monsalve, J Contreras, E Cardozo, RR Contreras. Evaluación de la actividad de complejos de samario (III) con ácido L-aspartico, ácido L-glutámico, glicina y o-fenantrolina, como iniciadores en la polimerización de carbonatos cíclicos. **Av. Quím.**, **10**, 129 (2015).
33. CR Groom, IJ Bruno, MP Lightfoot, SC Ward. The Cambridge Structural Database, **Acta Cryst.**, **B72**, 171-179 (2016).
34. A Boultif, D Louër. Powder pattern indexing with the dichotomy method. **J. Appl. Cryst.**, **37**, 724 (2004).
35. A Le Bail. Whole powder pattern decomposition methods and applications: a retrospection. **Powder Diffr.** **20**, 316-326 (2005).
36. J Rodriguez-Carvajal, Fullprof, version 6.3, LLB, CEA-CNRS, France (2019).



## Grafeno: obtención, tipos y su aplicación como sensor para detección de gases y sensor de presión.

Iván Esteve-Adell<sup>1,\*</sup>, Mayte Gil-Agustí<sup>1</sup>, Leire Zubizarreta Saenz de Zaitegui<sup>1</sup>,  
Alfredo Quijano-López<sup>1,2</sup>, Marta García-Pellicer<sup>1</sup>

<sup>1)</sup> Instituto Tecnológico de la Energía (ITE). Av. Juan de la Cierva, 24, Parque Tecnológico de Valencia, 46980 Paterna, Valencia, España.

<sup>2)</sup> ITE, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n Edificio 6C 46022 Valencia, España

(\*) [ivan.esteve@ite.es](mailto:ivan.esteve@ite.es)

Recibido: 16/07/2020

Revisado: 11/08/2020

Aceptado: 31/08/2020

### Resumen

El grafeno, un material bidimensional (2D) de espesor atómico, que presenta extraordinarias propiedades electrónicas, mecánicas y elevada área superficial, ha despertado un gran interés en la fabricación de sensores. En la presente revisión se revisan los avances en sensores basados en grafeno con potencial de aplicación en el ámbito medioambiental para la detección de gases tóxicos. Además se muestra el auge de los sensores de presión basados en grafeno como sensores “wearable” en el ámbito de la salud humana, el *Internet of Things* o la inteligencia artificial.

**Palabras clave:** Dispositivos implantables; gases tóxicos; grafeno; sensores de gases; sensores de presión.

### Abstract

Graphene is a 2D layered carbon material with atomic thickness. This material exhibits remarkable electronic and mechanical properties and many of these properties are interesting for sensing applications. The present work reviews the potential application of graphene-based sensors on environmental field, for toxic gases detection. Moreover, the increasing research interest of graphene-based pressure sensors as key components in wearable electronic sensing devices for application in the field of human health, Internet of Thing and artificial intelligence is discussed.

**Keywords:** Gas sensors; Graphene; strain and pressure sensors; toxic gases; wearable devices.

### Introducción

Los sensores juegan un papel muy importante en numerosos campos de aplicación como son el monitoreo medioambiental, la producción industrial y la seguridad, la diagnosis clínica así como en el ámbito militar y aeroespacial. Un sensor se define como un sistema de generación de energía capaz de dar respuesta ante un estímulo externo. Estos dispositivos pueden generar energía ante estímulos externos como la humedad, la presión, la temperatura, el flujo de un líquido o ante la presencia de un gas, compuestos orgánicos volátiles o biomoléculas. Esto puede ser empleado para la generación de energía eléctrica útil o para detectar la presencia de estos fenómenos gracias a la respuesta eléctrica generada (ej. detección de gases tóxicos).

Aunque existen sistemas de este tipo basados en multitud de materiales (metales, óxidos metálicos, dicalcogenuros de metales de transición, nitruros metálicos, compuestos orgánicos o materiales híbridos)<sup>1-4</sup>, en los últimos años, se han desarrollado multitud de avances en sensores basados en grafeno<sup>5-9</sup>.

El grafeno es un material con mucho potencial para ser empleado en la fabricación de diferentes tipos de sensores<sup>10</sup>. Este material exhibe extraordinarias propiedades electrónicas, fisi-

coquímicas y mecánicas y muchas de estas propiedades tienen un gran potencial para aplicaciones en sensores<sup>11</sup>. Así pues, se han descrito sensores de tipo químico y electroquímico, sensores de campo eléctrico y magnético, sensores ópticos junto con sensores de masa y tensión basados en grafeno<sup>12</sup>. Un gran número de productos químicos, biomoléculas, gases o vapores se han detectado empleando sensores basados en grafeno<sup>13,14</sup>. El hecho de que el grafeno ofrezca algunas ventajas sobre casi todas estas modalidades de sensores, es una indicación de la importancia y la versatilidad de este material.

En esta revisión, se van a resumir los avances más recientes en sensores basados en grafeno de tipo químico/electroquímico, para la detección de gases tóxicos, y de presión/deformación, por su gran interés en los últimos años. La revisión abarca la relativamente corta existencia de este material, desde su descubrimiento hasta la actualidad (2004-2019). Como punto de partida, se emplea el trabajo de Geim y Novoselov del año 2004, donde es aislado por primera vez y se realizan los primeros estudios de las propiedades electrónicas del grafeno. Se hace un repaso a los posteriores estudios de las propiedades que acontecieron, para centrar la revisión en las aplicaciones como sensores que se han llevado a cabo en la última década.

En primer lugar se introducen las técnicas de obtención de grafeno más empleadas (rotura micro-mecánica, exfoliación en fase líquida, exfoliación oxidativa, deposición química de vapor (CVD) y descomposición de SiC)<sup>15</sup>, los tipos de grafeno y las formas microscópicas que puede presentar (nanoplatelets de grafeno, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO), grafeno dopado con heteroátomos o materiales híbridos basados en grafeno) así como sus propiedades<sup>16</sup>. En segundo lugar, se dará una visión de los diferentes materiales grafénicos empleados en el desarrollo de sensores para la detección de gases tóxicos<sup>14</sup>, así como su aplicación como sensores de presión o deformación<sup>17</sup>. Finalmente se discuten los retos que se presentan para estos dispositivos basados en grafeno junto con la tendencia futura de desarrollo.

### Metodología

Para llevar a cabo esta revisión, se ha hecho uso de las bases de datos *SCOPUS* y *Web of Science*, para identificar de forma general las aplicaciones del grafeno en todo tipo de sensores, haciendo uso de las palabras clave “*graphene*” y “*sensors*”. Una vez identificados los campos de aplicación de los sensores basados en grafeno, siendo la detección de gases y los sensores de presión/deformación los más empleados y estudiados, se refina la búsqueda para sensores de gases y de presión/deformación basados en grafeno, con las palabras clave “*graphene*”, “*gas*”, “*sensor*” y “*graphene*”, “*strain*” o “*pressure*”, “*sensor*”.

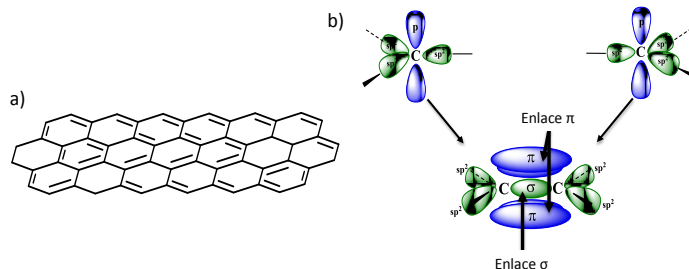
### Grafeno, generalidades físicas y químicas

El grafeno es un material bidimensional (2D) que consiste en una lámina formada por átomos de carbono con una hibridación  $sp^2$ , enlazados en estructura hexagonal y de espesor atómico (figura 1). Aunque su existencia era conocida desde principios del siglo XX, no fue hasta el año 2004, cuando Geim y Novoselov fueron capaces de aislar una lámina y estudiar sus propiedades, que creció el interés por este material<sup>18</sup>. Por este descubrimiento, los antes mencionados, fueron galardonados con el premio Nobel de Física en el año 2010.

La existencia de un orbital  $\pi$  deslocalizado en ambas caras de la lámina del grafeno, debido al solapamiento de los orbitales  $p_z$ , hace que sea muy difícil su aislamiento, pero al mismo tiempo, esta deslocalización electrónica, junto con el espesor atómico (0,34 nm), que constituye el límite físico para un material bidimensional, son los principales responsables de las extraordinarias propiedades que posee como son la conductividad eléctrica, la movilidad electrónica y la capacidad de adsorción entre otras.

#### Tipos de grafeno y propiedades

El espesor atómico y la estructura laminar, le confieren al grafeno un área superficial específica teórica muy elevada ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>19</sup>, y una buena capacidad de adsorción debido a que todos los átomos de carbono estarían accesibles para reaccionar con los adsorbatos, lo que demuestra que puede ser un



**Fig. 1:** a) Estructura del grafeno y b) solapamiento de los orbitales  $p_z$  para dar lugar al orbital  $\pi$  deslocalizado.

material prometedor para ser aplicado como sensor en diferentes áreas.

Este material también ha mostrado un gran potencial para diferentes aplicaciones como las celdas solares<sup>20</sup>, almacenamiento energético<sup>21</sup>, celdas de combustible<sup>22</sup>, electrónica y biotecnología<sup>23</sup> debido a la elevada conductividad eléctrica ( $0,96 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ )<sup>18</sup> y térmica ( $3000\text{-}5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )<sup>24</sup>, la elevada movilidad electrónica que en condiciones ambientales normales se ha calculado ( $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>18</sup> y en condiciones de alto vacío y baja temperatura puede llegar a ser de  $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>25</sup> El poco espesor que posee una lámina de grafeno hace que sea casi transparente a la luz, con un 97,7 % de transmitancia, y esto le confiere una elevada flexibilidad pero al mismo tiempo se trata de un material extremadamente resistente y duro (módulo de Young  $1,05 \times 10^{12} \text{ Pa}$ )<sup>26</sup>.

Todas estas propiedades descritas corresponden a un grafeno “ideal”, en el que existe un ordenamiento perfecto de los átomos de carbono en forma de hexágonos formando una lámina en 2D. Este tipo de grafenos se han obtenido mediante técnicas de deposición química de vapor (CVD, de sus siglas en inglés, *Chemical Vapor Deposition*) y por exfoliación mecánica de grafitos pirolíticos de alta cristalinidad, obteniéndose un mayor o menor grado de cristalinidad dependiendo de la técnica empleada, pero existen además multitud de materiales relacionados con el grafeno que poseen características estructurales que difieren del grafeno ideal (figura 2).

Por un lado se encuentran los grafenos defectuosos con la presencia de anillos de cinco o siete miembros, vacantes de átomos de carbono o agujeros. En estas vacantes se encuentran electrones desapareados que son especialmente reactivos. Además de los defectos debidos al carbono, existe otro tipo de grafenos que contienen grupos funcionales oxigenados tales como hidroxilos, ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas y epóxidos (estos últimos especialmente reactivos). Un ejemplo de este tipo de materiales es el óxido de grafeno (GO), en el que se pueden llegar a alcanzar porcentajes de oxígeno superiores al 50% en peso. Este GO se puede reducir mediante tratamientos térmicos o químicos empleando agentes reductores (hidracina, borohidruro sódico o  $\text{H}_2$ ) para dar lugar a un óxido de grafeno reducido (rGO) con un contenido de oxígeno entre el 5 y el 10% en peso.

También se han descrito otros heteroátomos como elementos



dopantes del grafeno. Entre los más estudiados está el grafeno dopado con nitrógeno, pudiendo encontrarse como nitrógeno grafénico (enlazado solamente a átomos de carbono en la red grafénica) o como grupos amino. Además del nitrógeno, otros heteroátomos han sido también descritos como que pueden ser incorporados en la estructura del grafeno como el boro, azufre, fósforo o silicio<sup>27-30</sup>.

La incorporación de estos elementos en la red grafénica, produce cambios en la estructura electrónica del material debido a la distinta electronegatividad y tamaño respecto al carbono. Esto produce cambios en la conductividad eléctrica y en la naturaleza semiconductor, pudiendo obtener materiales semiconductores de tipo *n* o *p*, así como la posibilidad de interaccionar o reaccionar con sustratos de forma selectiva.

Actualmente existen multitud de métodos para la síntesis y fabricación de grafeno. Los diferentes métodos se pueden agrupar en dos bloques según la estrategia empleada. La estrategia “*top-down*” consiste en la separación, exfoliación o aislamiento de láminas de grafeno a partir de materiales que las contienen en sus estructuras. Los primeros métodos empleados para la obtención de grafeno fueron basados en estas técnicas<sup>18</sup>. Por otro lado se encuentra la estrategia “*bottom-up*”, que consiste en sintetizar láminas de grafeno de tamaño controlado por deposición de átomos de carbono, o por unión entre moléculas más pequeñas. Con estas técnicas se tiene un mayor control sobre el tamaño y espesor de las láminas. En la figura 3 se muestra un resumen de las técnicas más empleadas para la síntesis de grafeno, divididas según la estrategia, y la tabla 1 recoge una breve descripción de cada una de ellas.

### Técnicas de obtención de grafeno

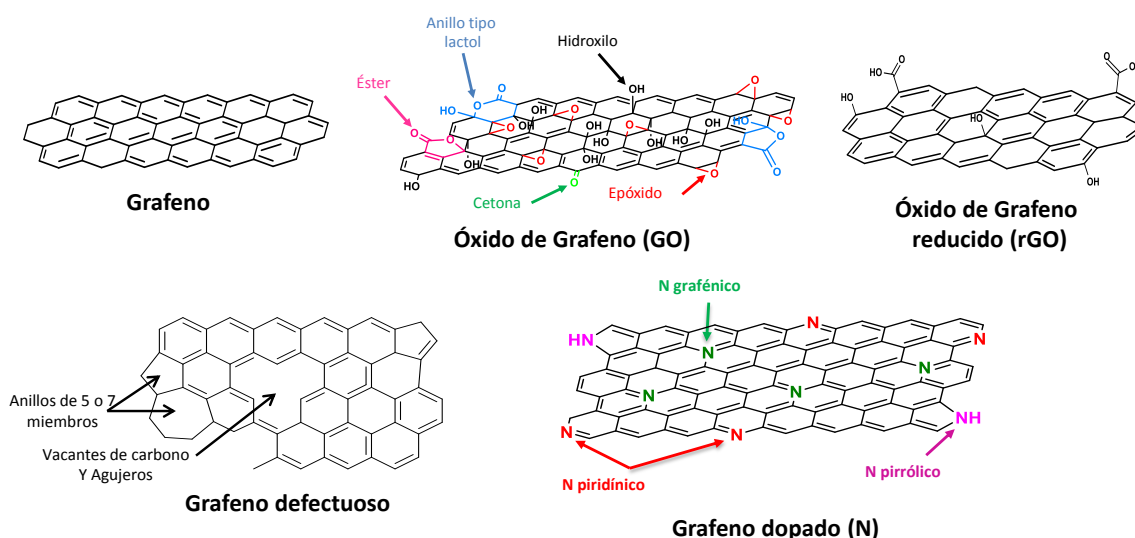


Fig. 2: Estructura esquemática de los diferentes tipos de grafeno.

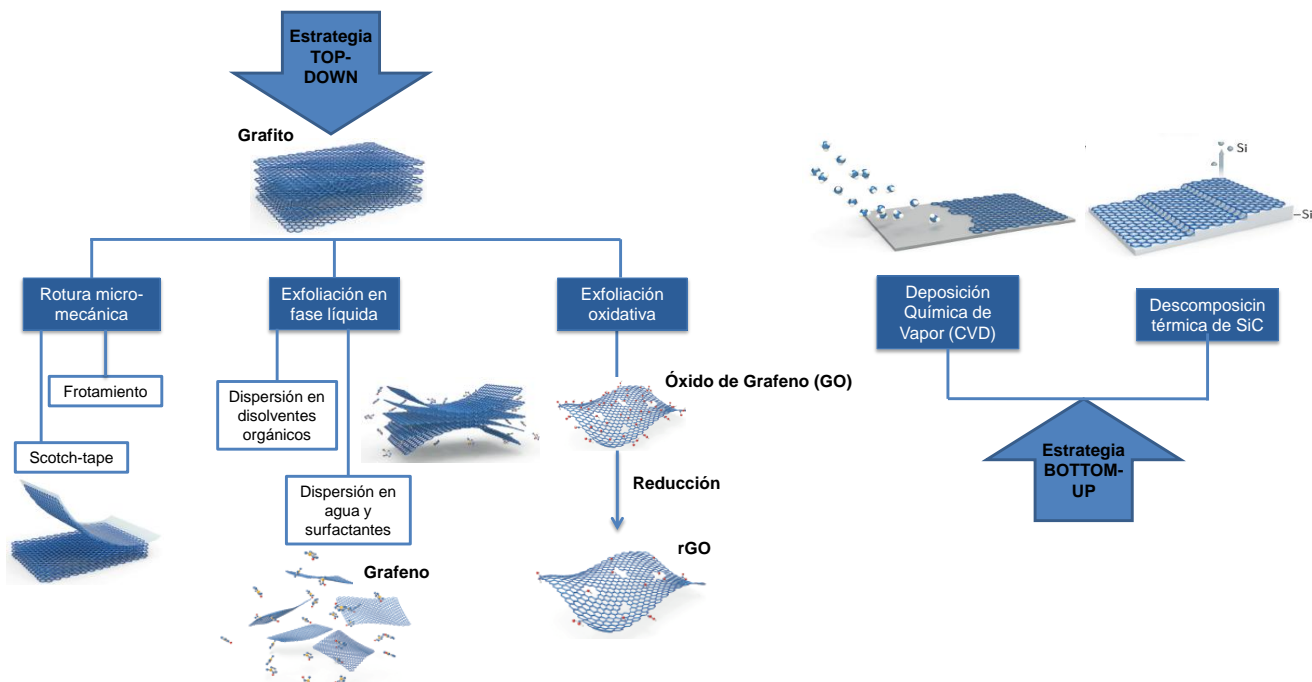


Fig. 3: Esquema de las técnicas más empleadas para la síntesis de grafeno<sup>31</sup>.

**Tabla 1.** Breve descripción de los métodos de preparación de grafeno más empleados.

| Método de Síntesis                              | Descripción  |
|---|--|
| Rotura micro-mecánica <sup>18</sup>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Empleo de cinta adhesiva para pelar las láminas de grafeno a partir de grafito altamente cristalino.</li> <li>• Deposición de las láminas sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub>.</li> <li>• Grafeno de alta calidad y elevadas propiedades eléctricas</li> <li>• Muy difícil de controlar el tamaño, el espesor y localización de las láminas. Aplicaciones muy limitadas.</li> </ul>  |
| Exfoliación en fase líquida <sup>32,33</sup>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Empleo de disolventes orgánicos como NMP, DMF o DMSO como medio de exfoliación mediante ultrasonidos.</li> <li>• Rendimientos muy bajos (1-12%).</li> </ul>   |
| Exfoliación oxidativa (GO) <sup>34</sup>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Inicialmente se realiza una oxidación química de polvo de grafito (método Hummers) para dispersarlo en disolución</li> <li>• El GO se reduce posteriormente a grafeno mediante tratamiento térmico o con agentes reductores químicos.</li> <li>• Producción a gran escala para aplicaciones en supercondensadores, composites, etc.</li> <li>• Gran cantidad de defectos y grupos funcionales oxigenados residuales en el producto.</li> </ul>  |
| Deposición Química de Vapor (CVD) <sup>35</sup> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Método de producción de grafeno monolámina o multi-lámina prometedor, económico y factible.</li> <li>• Empleo de sustratos de metales de transición (Cu, Ni, etc.) como catalizadores.</li> <li>• Flujo de la fuente de carbón (CH<sub>4</sub>) y gases reactantes (H<sub>2</sub>) a elevada temperatura (~1000°C) para permitir la nucleación del grafeno.</li> <li>• Obtención de monoláminas en el caso del Cu.</li> <li>• Relativamente fácil de escalar hasta ciertos tamaños de lámina para producir electrodos transparentes.</li> </ul> |
| Descomposición de SiC                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Conversión de sustratos de SiC en grafeno mediante sublimación de los átomos de silicio de la superficie.</li> <li>• Se lleva a cabo a temperaturas elevadas (~1300°C) y alto vacío.</li> <li>• Equipamiento muy costoso.</li> </ul>  |

Aunque el grafito es un material muy abundante en la corteza terrestre, y por tanto, económico, su exfoliación para obtener láminas de grafeno de tamaño nanométrico resulta muy difícil debido a la fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$  que existe entre ellas. Así, se han desarrollado métodos de obtención de grafeno a partir de grafito (estrategia *top-down*) o a partir de otros precursores (estrategia *bottom-up*) con diferente grado de rendimiento.

### Sensores basados en grafeno para la detección de gases

Para la detección de gases se emplean fundamentalmente sensores de tipo químico. Un sensor de tipo químico se define como un dispositivo que es capaz de dar una respuesta ante un cambio químico local, en el entorno ambiental en el que se encuentra, mediante una señal eléctrica u electroquímica.

Debido a su espesor atómico, el grafeno exhibe una relación de superficie-volumen muy superior a cualquier otro material, ya que todos los átomos se encuentran dispuestos de forma superficial, lo cual implica que todos los átomos están expuestos a las especies reactivas. Esto, junto con la deslocalización electrónica en ambas caras de la lámina, hace que sea un material prometedor para el desarrollo de sensores con alta sensibilidad para la detección de gases o moléculas orgánicas.

El alcance de la interacción de los analitos con el grafeno puede variar entre una interacción débil, de tipo Van de Waals (vdW), hasta un enlace covalente fuerte. Cualquiera de estas interacciones provocará una perturbación, en mayor o menor medida, de la estructura electrónica del grafeno, siendo este el fundamento para la detección de dichas interacciones. Las interacciones no covalentes de tipo vdW pueden ser muy diversas y existen diversos factores que influyen en cómo es la interacción. La energía de tipo vdW depende de los efectos

locales y no locales que pueden ser aditivos, o no aditivos, los cuales se originan de la estructura electrónica subyacente del sistema. Estos efectos vienen determinados por una amplia gama de sistemas caracterizados por tener diferentes características estructurales (ej. tamaño, geometría), propiedades electrónicas (ej. enlaces covalentes o iónicos, hibridación, estado de oxidación, transferencia de carga), y efectos del entorno (ej. solvatación, interfaces, presión externa). Las características de cada uno de estos sistemas afectan a la estructura electrónica subyacente y por tanto a las interacciones de tipo vdW asociadas<sup>31</sup>.

Actualmente existe una gran variedad de métodos de modelaje para describir como estas consideraciones estructurales, electrónicas y de entorno afectan a la energía de vdW. Para ello se emplean aproximaciones que cambian entre métodos, y dependen del grado en como incorporan algunos efectos que influyen en las interacciones vdW.

En el caso del grafeno, las interacciones de tipo vdW vienen definidas por los orbitales  $\pi$  deslocalizados en ambas caras de la lámina y afectan las propiedades de los sensores. La interacción  $\pi$ - $\pi$  o  $\pi$ -d con otras moléculas o reactivos, puede ser afinada modificando la estructura del grafeno con dopajes o funcionalizaciones, lo que produce una modificación de la disposición espacial de los orbitales  $\pi$  del grafeno y en consecuencia la interacción de vdW<sup>37</sup>. Existen además, otros métodos no destructivos basados en ingeniería de proximidad capaces de modificar la interacción de vdW entre las láminas de grafeno, produciendo una desacoplamiento moderado de las láminas, de gran utilidad para aplicación en dispositivos electrónicos<sup>38</sup>. Los sensores de gases basados en grafeno se basan en el empleo de los cambios en la conductividad eléc-

trica del material cuando se adsorben moléculas de gas en la superficie y actúan como dadores o aceptores de electrones. Esta sensibilidad se puede llevar incluso al límite, para la detección de una única molécula de gas<sup>39</sup>. Esta extrema sensibilidad puede ser atribuida a diferentes factores. Por un lado, la estructura 2D del grafeno proporciona una gran área de detección, y además se puede llevar a cabo una funcionalización uniforme y efectiva (covalente o no-covalente) para aumentar la sensibilidad y selectividad. Por el otro lado, el grafeno es un material que tiene una señal de ruido extremadamente baja, incluso para corrientes prácticamente nulas, e incluso unos pocos electrones pueden causar cambios notables en la corriente. La conductividad eléctrica del grafeno es muy sensible a su entorno químico, produciendo como consecuencia un alto grado de sensibilidad y selectividad. Cuando estos sensores son expuestos a diferentes gases, la respuesta obtenida es diferente. En el caso de moléculasceptoras de electrones, como por ejemplo el NO<sub>2</sub> o el Cl<sub>2</sub>, se produce un incremento en la conductividad debido a que se genera una corriente de electrones a través de los huecos que han provocado las moléculas de gas. Sin embargo, las moléculas donadoras de electrones como el NH<sub>3</sub>, dopan el grafeno con más electrones, evitando que existan huecos por donde puedan circular los electrones y por tanto, la conductividad eléctrica disminuye.

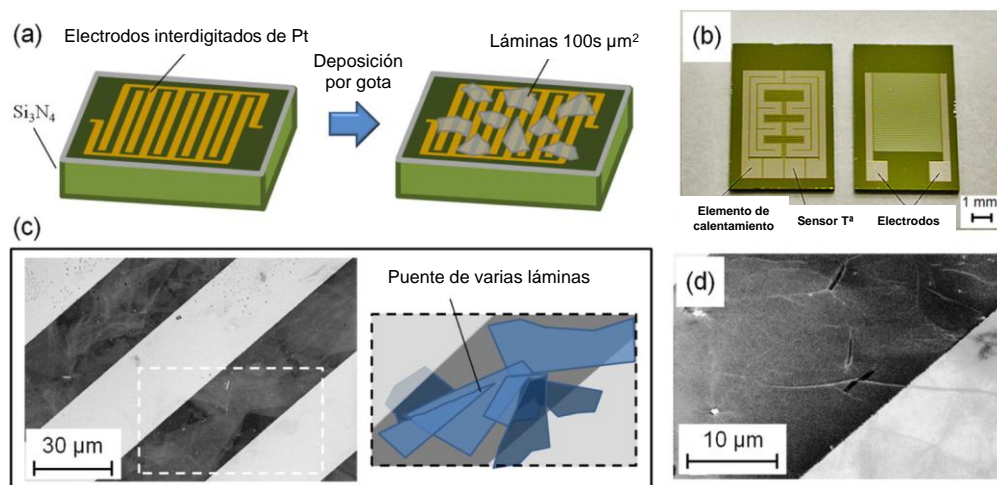
Schedin y col. fueron los primeros investigadores que fabricaron un sensor microscópico de grafeno capaz de detectar moléculas individuales de gas<sup>39</sup>. Demostraron que su sensor era capaz de responder incluso cuando una única molécula de gas se adsorbe sobre la lámina de grafeno.

Los estudios teóricos son de especial interés para la comunidad científica ya que ayudan a entender y analizar las interacciones entre las moléculas de gas y los nuevos materiales, y los resultados ayudan al diseño de nuevos sensores mejorados. Además, estos estudios teóricos ayudan a entender los resultados experimentales ya existentes.

La adsorción de moléculas de gas sobre el grafeno, ha sido el foco de numerosos estudios. El primer estudio llevado a cabo por Wehling y col.<sup>40</sup> confirmó que la densidad de estados (DOS) del grafeno, es adecuada para actuar como sensor químico, y explicó los resultados experimentales obtenidos por Schedin y col.<sup>39</sup> en la detección de una única molécula de NO<sub>2</sub> empleando un sensor de grafeno. Leenaerts y col.<sup>41</sup> estudiaron la interacción entre el grafeno y diferentes moléculas de gas como H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub> y NO empleando simulaciones de primer-principio basadas en cálculos de la teoría de densidad funcional (DFT, de sus siglas en inglés *Density functional theory*). Los resultados mostraron que estas moléculas de gas se adsorben físicamente sobre la superficie de grafeno. Además, el análisis de la transferencia de carga indica que el NO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O actúan como aceptores, mientras que el CO y NH<sub>3</sub> actúan como dadores, también de acuerdo con los resultados encontrados por Schedin y col.<sup>39</sup>

Una estrategia empleada para aumentar la sensibilidad y selectividad de los sensores de grafeno, es el empleo de GO o rGO. Además, el empleo de estos materiales resulta en un método para la producción de dispositivos basados en grafeno a gran escala y a un coste reducido. Tanto el GO como el rGO tienen grupos funcionales oxigenados en sus estructuras, de tipo hidroxilo, ácidos carboxílicos, cetonas y epóxidos, que pueden aumentar la interacción con determinados gases y por tanto la sensibilidad y selectividad.

Prezioso y col.<sup>42</sup> estudiaron varias formas de GO para optimizar la eficiencia de un sensor. El sensor se fabricó mediante recubrimiento por deposición de gota de una dispersión de láminas de GO en agua, sobre un sustrato con electrodos de Pt interdigitados, con un espacio entre dígitos de 10 μm. Se observó que el gran tamaño de lámina del GO (27 μm de tamaño medio y 500 μm de tamaño máximo) permite hacer contacto entre los dígitos del electrodo (figura 4). Cuando el sensor se



**Fig. 4:** (a) Esquema representativo del proceso de fabricación del dispositivo. Los contactos eléctricos entre los electrodos interdigitados de Pt se llevan a cabo mediante deposición por gota de láminas de GO. (b) Visión frontal del dispositivo con elementos para calentamiento y de medida de temperatura en la parte trasera. (c) Imagen de SEM de las láminas de GO uniendo dos electrodos de Pt adyacentes. (d) Imagen SEM de una lámina de GO sobresaliendo por el borde de un electrodo<sup>42</sup>. Adaptada de la referencia 42 con permiso de *American Chemical Society*, Copyright 2013.

ensaya tanto en un ambiente oxidante como reductor, se observa un comportamiento típico de tipo-p. Además, se estudió la respuesta específica ante  $\text{NO}_2$ , variando la concentración de gas y la temperatura. Se demuestra que la actividad del sensor es atribuida mayoritariamente a los enlaces superficiales de los grupos funcionales oxigenados del GO. Se obtiene un límite de detección de 20 ppb con este sistema, demostrando la eficiencia y versatilidad del GO como sensor de gas, complementariamente al grafeno.

Debido a su cercana estructura con el grafeno y al mismo tiempo con algunos grupos funcionales oxigenados remanentes, hacen que el rGO sea buen conductor de la electricidad y puede actuar como sensor de gases. Además, el rGO es menos costoso de obtener en comparación con el grafeno, es fácilmente modificable con grupos funcionales adicionales, buen conductor de la electricidad y puede ser dispersado en agua.

Lu y col. demostraron que el rGO reducido químicamente exhibe un aumento de la respuesta del 360 % cuando es expuesto al  $\text{NO}_2$  y al  $\text{NH}_3$  respecto a la respuesta obtenida con un rGO reducido térmicamente (figura 5)<sup>43</sup>. Esta mayor respuesta se atribuye a un mayor grado de reducción del material, lo que puede producir un mayor número de carbonos grafiticos, vacantes y defectos, proporcionando ms sitios de enlace para adsorción molecular y por tanto incrementar la sensibilidad. Fowler y col. también reportaron el desarrollo de un sensor de tipo químico basado en grafeno convertido químicamente (CCG), depositando dispersiones con hidracina sobre electrodos interdigitados mediante *spin-coating*<sup>44</sup>. Ellos observaron que la respuesta obtenida para  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_3$  fue opuesta, lo cual está de acuerdo con las observaciones de Yavari y col. y sostiene el mecanismo de la transferencia de carga propuesto para el grafeno<sup>45</sup>.

Otros agentes reductores menos comunes como el pirrol, se han empleado para la reducción de óxido de grafeno, obteniendo un sensor de gas ultrarrápido y sensible para la detección de  $\text{NH}_3$ , basado en óxido de grafeno reducido<sup>46</sup>. El límite de detección alcanzado fue de 1 ppb de  $\text{NH}_3$  con un rápido tiempo de respuesta.

Haciendo uso de técnicas de deposición de grafeno más novedosas, Ruoff y col. desarrollaron un sensor para detectar gases tóxicos como el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente empleando la técnica de impresión *inkjet*, proporcionando un dispositivo flexible de películas de grafeno finas<sup>47</sup>. Ante la exposición del dispositivo a los vapores de un gas aceptor de electrones, la conductividad del sensor aumenta sustancialmente, lo que está de acuerdo con el aumento de portadores de carga (figura 6). Por ejemplo, cuando se expone el sensor de forma sucesiva a concentraciones decrecientes de  $\text{NO}_2$  entre 100 ppm-500 ppb, la conductividad aumenta de forma lineal. Con este sensor de rGO/PET, se alcanza un límite de detección teórico para el  $\text{NO}_2$  de 400 ppt. Cuando el dispositivo se expone a un vapor de  $\text{Cl}_2$  también se observa una disminución en la resistividad de la película. En este caso, para que el sensor sea reversible, se necesita una irradiación con luz UV.

Empleando una estrategia distinta, Fattah y colaboradores fueron capaces de desarrollar un novedoso sensor para la detección de  $\text{H}_2\text{S}$  en concentraciones de 10 ppm. El mecanismo fue basado en el desarrollo de la unión de grafeno/n-Si Schottky. La estructura del sensor basada en la unión Schottky fue fabricada por exfoliación mecánica de grafito natural altamente ordenado sobre un sustrato de silicio de tipo n <100><sup>48</sup>.

Con el fin de aumentar las sensibilidades ante un gas determinado, se han desarrollado nuevas estrategias de síntesis de materiales grafénicos modificados para controlar las propiedades fisicoquímicas. Estas modificaciones pueden ser de tipo químico, como son la introducción de defectos y dopantes, o la funcionalización de grafeno con nanopartículas metálicas y óxidos metálicos para obtener materiales híbridos. Haciendo uso de esta estrategia, Cuong y col. emplearon un como sensor un composite de rGO/óxido metálico para la detección de  $\text{H}_2\text{S}$  a temperatura ambiente en una concentración de 2 ppm<sup>49</sup>. Estos sensores fueron fabricados haciendo crecer nanopartículas de ZnO sobre la superficie del rGO. La alta sensibilidad se debe a la liberación de oxígeno del grafeno en la primera etapa de reducción térmica generando un grafeno de tipo-p y la posterior adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$ .

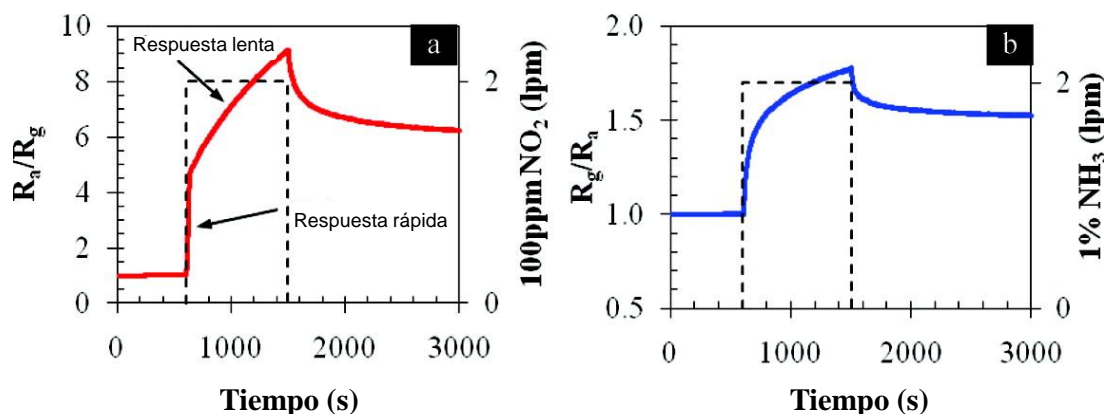
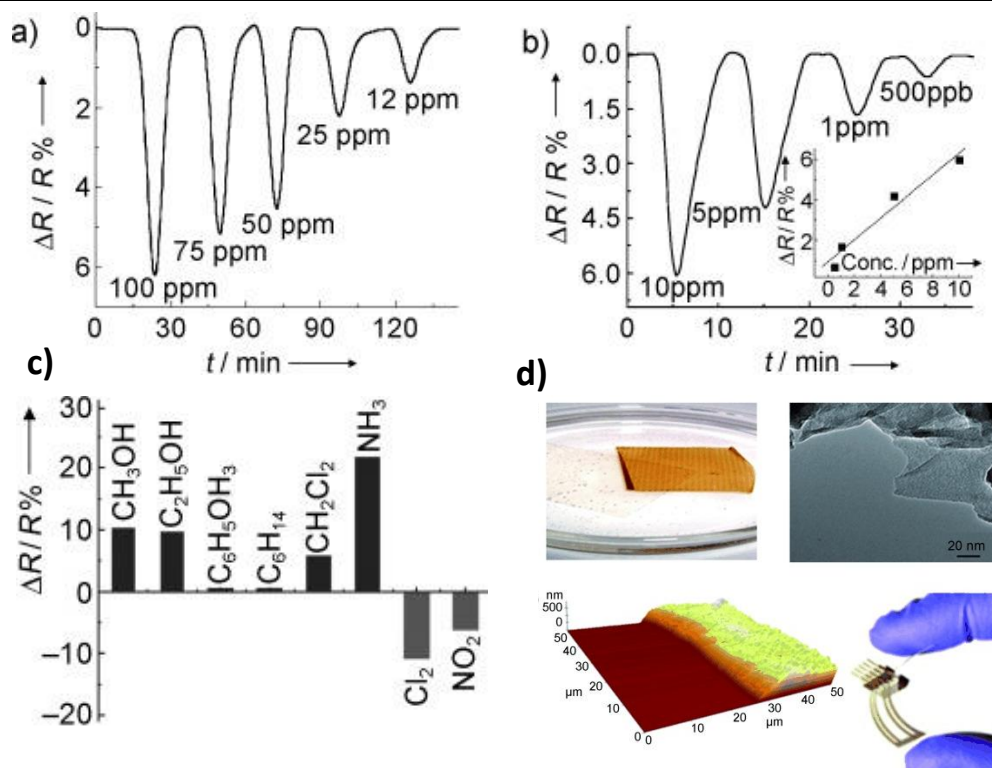


Fig. 5: Respuesta obtenida por el rGO reducido químicamente ante la exposición de (a) 100 ppm de  $\text{NO}_2$  y (b) 1 % de  $\text{NH}_3$ <sup>43</sup>. Adaptada de la referencia 43 con permiso de *American Chemical Society*, Copyright 2011.





**Fig. 6:** Resultados de un sensor de gas basado en películas de rGO obtenidas por reducción de películas de óxido de grafeno con ácido ascórbico, y su caracterización. Representación de la resistencia frente al tiempo para el sensor de rGO depositado sobre PET por impresión *inkjet* cuando se expone a un vapor de  $\text{NO}_2$  empleando un sensor con las tiras (a) gruesas y (b) finas. (c) gráfico de la selectividad para diferentes vapores orgánicos saturados,  $\text{NH}_3$  (100 ppm),  $\text{NO}_2$  (100 ppm) y  $\text{Cl}_2$  (100 ppm). (d) Película de óxido de grafeno fabricada por impresión *inkjet*, despegada del sustrato PET, imágenes TEM y AFM de la película de rGO obtenida por reducción con ácido ascórbico; Imagen digital del sensor de cuatro puntas de rGO/PET fabricado por impresión *inkjet*<sup>47</sup>. Adaptada de la referencia 47 con licencia número 4899201172455 de John Wiley and Sons.

Siguiendo con la estrategia de desarrollo de materiales híbridos para aumentar la sensibilidad hacia un gas determinado, Wang y col. incorporaron nanopartículas de Pd y  $\text{SnO}_2$  sobre óxido de grafeno reducido, para formar híbridos Pd- $\text{SnO}_2$ -rGO como material sensible para gas  $\text{NO}_2$ <sup>50</sup>. Mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), se determina un tamaño de las nanopartículas depositadas sobre el rGO entre 3-5 nm. Cuando este material es expuesto a 1 ppm de gas  $\text{NO}_2$  a temperatura ambiente, se obtiene una respuesta de 3,92 con un tiempo de respuesta de 13s, el cual es mejor en comparación con rGO y con el híbrido  $\text{SnO}_2$ -rGO. Sin embargo, como consecuencia de la adición de nanopartículas de Pd, el tiempo de recuperación es de 105s. Para llevar a cabo un test de respuesta a la concentración, el sensor se expuso a un rango de concentraciones de  $\text{NO}_2$  entre 50 ppb y 2 ppm. Se obtuvo un aumento de la respuesta con la concentración de gas. La selectividad del sensor de Pd- $\text{SnO}_2$ -rGP se examinó frente a  $\text{Cl}_2$ , NO y algunos compuestos orgánicos volátiles comunes (VOCs, de sus siglas en inglés *Volatile Organic Compounds*). Los resultados mostraron una alta selectividad de este material al gas  $\text{NO}_2$ . Esta mejora se debe principalmente a las propiedades catalíticas de las nanopartículas de Pd, que proporcionan sitios activos preferentes para el  $\text{NO}_2$ . El mismo grupo de Wang y col. también llevaron a cabo experimentos introduciendo vacantes de oxígeno (OV,

de sus siglas en inglés *oxygen vacancies*) en las láminas de rGO de un material híbrido decoradas con nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ <sup>51</sup>. Las vacantes de oxígeno aumentan la adsorción de moléculas de  $\text{O}_2$ , y por tanto la adsorción de las moléculas de  $\text{NO}_2$  en las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ . Ante la exposición de este material grafénico híbrido  $\text{SnO}_2$ -rGO-OVs ante 1 ppm de  $\text{NO}_2$ , se obtuvo una respuesta de 3,80 con un tiempo de respuesta y recuperación razonable. La respuesta ante el gas  $\text{NO}_2$  de estos materiales es mejor que la mostrada por otros sensores basados en rGO previamente descritos.

La tendencia actual en el desarrollo de este tipo de sensores es mediante una técnica novedosa, simple y de bajo coste como es la impresión digital. Esta técnica permite la deposición del material de forma controlada, en espacios muy pequeños. Empleando esta técnica se han descrito algunos sensores para la detección de gases como es el caso de un film compuesto por grafeno y PEDOT:PSS sobre un sustrato flexible como sensor novedoso para la detección de  $\text{NH}_3$  desarrollado por Seekaew y col.<sup>52</sup> Este sensor exhibe una buena respuesta y elevada selectividad al  $\text{NH}_3$  en concentraciones bajas de entre 25 y 1000 ppm a temperatura ambiente.

En la tabla 2 se muestra un resumen de las propiedades de algunos ejemplos de sensores basados en grafeno para la detección de diferentes gases.

**Tabla 2.** Resumen de las propiedades para sensores de diferentes gases basados en grafeno

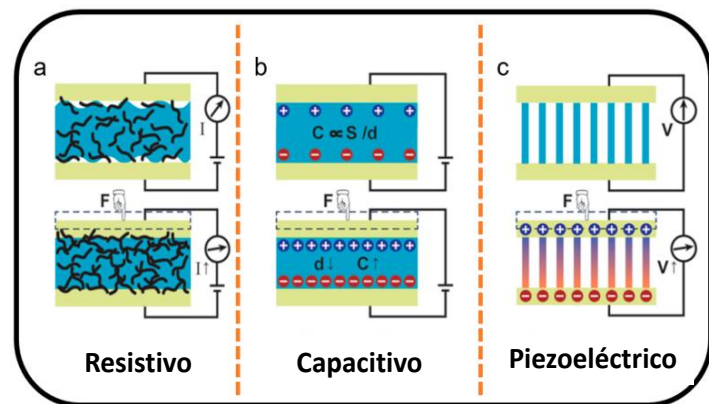
| Material                                     | Gas                  | Concentración | Respuesta                | Tiempo respuesta (s) | Tiempo recuperación (s) |
|--|----------------------|---------------|--------------------------|----------------------|-------------------------|
| $\text{SnO}_2/\text{NRGO}^{53}$              | $\text{NO}_2$        | 5 ppm         | 1,38 ( $R_a/R_g$ )       | 45                   | 168                     |
| $\text{Pd-SnO}_2\text{-rGO}^{50}$            | $\text{NO}_2$        | 1 ppm         | 3,92 ( $R_a/R_g$ )       | 13                   | 105                     |
| $\text{rGO-Au}^{54}$                         | $\text{NO}_2$        | 5 ppm         | 1,33 ( $R_a/R_g$ )       | 132                  | 386                     |
| $\text{G+PEDOT:PSS impreso}^{52}$            | $\text{NH}_3$        | 25 ppm        | -                        | 180                  | 300                     |
| $\text{rGO/Pirrol}^{55}$                     | $\text{NH}_3$        | 1 ppb         | 2,4% ( $\Delta R/R_0$ )  | 1,4                  | 76                      |
| $\text{G/Pt}^{56}$                           | $\text{H}_2$         | 1 %           | 80 % ( $\Delta R/R_0$ )  | 120                  | 1200                    |
| $\text{rGO/Pd}^{57}$                         | $\text{H}_2$         | 0,2 ppm       | 0,4% ( $\Delta R/R_0$ )  | 1200                 | 900                     |
| $\text{G}^{58}$                              | $\text{SO}_2$        | 50 ppm        | 100 % ( $\Delta R/R_0$ ) | 120                  | 120                     |
| $\text{rGO/Cu}_2\text{O nanocristales}^{59}$ | $\text{H}_2\text{S}$ | 5 ppb         | 11 % ( $\Delta R/R_0$ )  | 120                  | 120                     |

### Sensores de presión y deformación

Los dispositivos portátiles autónomos (*wearable devices*) van a ser cruciales en el desarrollo tecnológico de los dispositivos electrónicos inteligentes personales. Los sensores de presión y deformación, una de las áreas de investigación más populares en los últimos años, son el componente principal de la electrónica inteligente y flexible.

El grafeno, un nanomaterial avanzado con excelentes propiedades mecánicas, elevada conductividad y flexibilidad, se postula con gran potencial para su aplicación en robótica, automatización, dispositivos de monitorización de la salud humana, etc. En la última década, gracias a las propiedades de este material, se han desarrollado sistemas con grafeno para aplicaciones como sensores de presión y deformación<sup>60,61</sup>. Los sensores de presión basados en grafeno pueden ser aplicados en integración de dispositivos, monitorización de la salud, movilidad humana o en la inteligencia artificial. Según se muestra en la figura 7, los métodos de transducción de estos sensores de presión pueden ser de tipo capacitivo, resistivo o piezoeléctrico.

Los **sensores resistivos** son aquellos que convierten la fuerza externa en una variación de la resistencia, detectando cambios en la señal eléctrica. Debido al sencillo método de medida y el amplio rango de detección, estos sensores son los más co-



**Fig.7:** Ilustración esquemática de los métodos de transducción para los sensores de presión y deformación (a) resistivo, (b) capacitivo y (c) piezoeléctrico. Adaptada de la referencia 62.

múnmente empleados en la actualidad. Además, los sensores resistivos basados en grafeno han demostrado gran potencial de aplicación en la detección del movimiento humano y la inteligencia artificial. Un ejemplo de sensor de presión de tipo resistivo basado en grafeno es la esponja fabricada por Yao y col. basada en una lámina de grafeno envuelta en poliuretano, que resulta en una buena sensibilidad ( $0,26 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ ) en un rango de presiones bajo ( $< 2 \times 10^3 \text{ Pa}$ ) llegando a detectar una presión mínima de 9 Pa. Este sistema resulta fácilmente escalable y de bajo coste sin emplear nanoestructuras complejas<sup>63</sup>. Para elevadas presiones, un sensor con estructura tridimensional de grafeno soportado en una fibra de seda, presenta una buena selectividad de  $0,4 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  en un rango de medida de hasta  $140 \times 10^3 \text{ Pa}$ <sup>64</sup>. El desarrollo de un nanopapel compuesto por grafeno y nanocelulosa altamente estirable, es un ejemplo de sensor de deformación que emplea un método de transducción de tipo resistivo. Este nanopapel macroporoso embebido en una matriz elastómera llega a alcanzar una estirabilidad del 100%<sup>61</sup>. Samad y col. desarrollaron un sensor de presión y deformación que puede actuar tanto a altas como bajas presiones como deformaciones. El sistema consiste en un monolito de grafeno preparado en dos sencillos pasos. La espuma es sumergida en una suspensión de GO, y tras un calentamiento a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte, se reduce el GO a rGO, y se elimina la espuma de poliuretano. La estructura resultante se infiltra con polímero PDMS. Este sensor muestra grandes cambios en la resistencia del material al ser sometido a bajas presiones y deformaciones. Modificando la carga de grafeno, se modifica la sensibilidad ante las compresiones, y por tanto este sensor puede ser usado en un amplio rango de presiones/deformaciones<sup>65</sup>.

Mantener una buena sensibilidad en un amplio rango de presiones, es uno de los objetivos principales de este tipo de sensores. Tian y col. desarrollaron un sensor de presión de tipo resistivo basado en grafeno sobre LSG. Gracias al gran espacio entre láminas del grafeno provocado por el LSG y a la forma única en V de este material, se consiguen sensibilidades de  $0,96 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  en un rango de presiones de  $0\text{-}50 \times 10^3 \text{ Pa}$ <sup>66</sup>.

Generalmente este tipo de sensores, están basados en materiales compuestos donde el grafeno se adiciona sobre una matriz

polimérica o fibra, confiriéndole propiedades de sensor al someterse a presiones o deformaciones gracias a las variaciones de resistividad que se producen. Al contrario del comportamiento habitual de estos sistemas, el grupo de Coleman y col. desarrollaron un sensor con extraordinarias, pero inusuales propiedades electroquímicas al añadir grafeno a una plisilicona altamente viscoelástica (conocida como *Silly Putty*). Este nanomaterial se comporta de igual forma tanto en deformaciones de compresión como de estiramiento. El cambio en la variación de la resistencia aumenta para bajas presiones, y decrece rápidamente a presiones elevadas. Este comportamiento es totalmente diferente al observado por los sensores de este tipo, donde el incremento de la resistencia aumenta con la presión. El factor de Gauge (sensibilidad) alcanzado por este sensor a bajas presiones es superior a 500. Este fenómeno está asociado con la movilidad de las láminas de grafeno en la matriz del polímero de baja viscosidad. La sensibilidad del material aumenta al disminuir la viscosidad. Este sensor electroquímico es capaz de medir el pulso humano o la presión de la sangre con gran precisión<sup>67</sup>.

Los **sensores capacitivos** son otro tipo de sensores de presión tradicionales. Estos pueden detectar variaciones en la fuerza en diferentes direcciones cambiando el área efectiva del material sensor y el espacio entre los electrodos para obtener una señal eléctrica<sup>68</sup>. Un cambio en el desplazamiento provoca un cambio en la capacitancia. La sensibilidad y estabilidad de los sensores capacitivos depende de las propiedades de compresión de la capa dieléctrica.

Debido a la excelente conductividad, las buenas propiedades mecánicas y la elevada área superficial, el grafeno es un electrodo ideal para ser empleado en sensores de tipo capacitivo. Gracias a las diferentes tipos de grafenos que existen, este material puede ser usado como conductor eléctrico o como dieléctrico. El GO se ha empleado como material dieléctrico en la fabricación de sensores de presión capacitivos. Con estos dispositivos se pueden llegar a detectar presiones muy pequeñas de 0,24 Pa con un tiempo de respuesta de 100ms y con una sensibilidad de  $0,8 \cdot 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ <sup>69</sup>. He y col. desarrollaron un sensor de presión capacitivo haciendo uso del grafeno como material conductor en una estructura sencilla de tipo sándwich con una red de nylon con agujeros de tamaño micrométrico como material dieléctrico. El sensor se ensambla con un sustrato de PDMS y presenta una sensibilidad de  $0,33 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  en el rango de presiones por debajo de  $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ . El límite de detección es muy bajo (3,3 Pa) y muestra una buena estabilidad después de 1000 ciclos<sup>70</sup>.

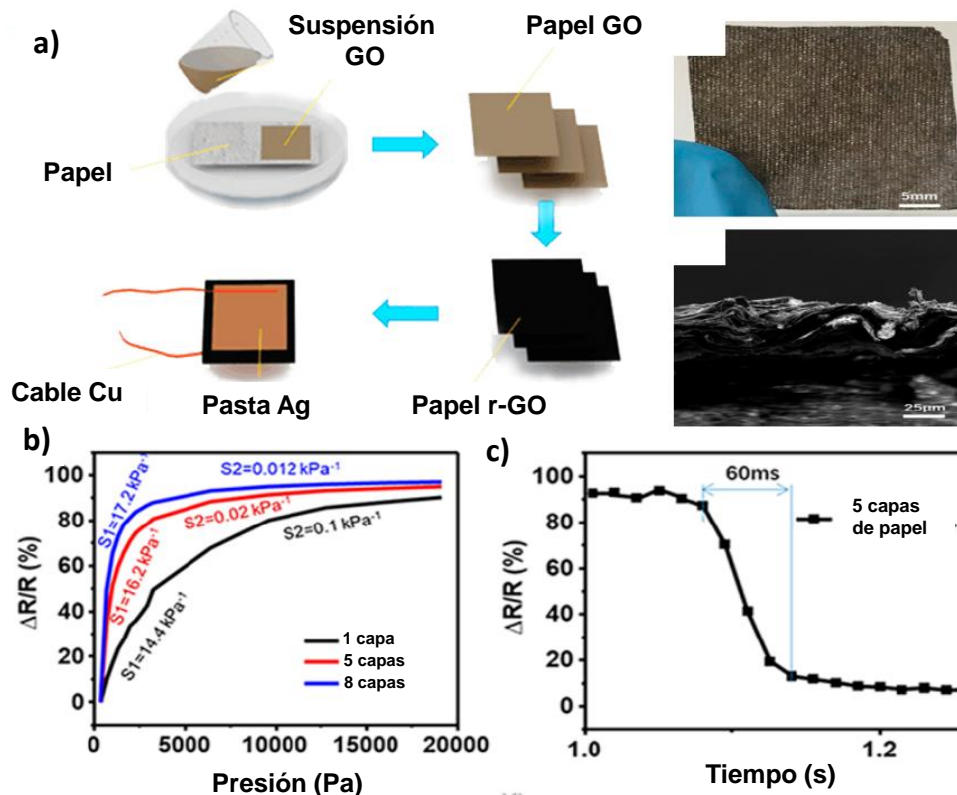
Los **sensores piezoeléctricos** generan una diferencia de potencial en su superficie debido a una polarización eléctrica que aparece al ser sometidos a tensiones mecánicas. Se requieren materiales especiales que sean capaces de generar cambios eléctricos ante un estrés mecánico. Se ha demostrado que el grafeno puede generar un efecto piezoeléctrico, existiendo ejemplos de sensores de presión basados en grafeno que emplean este sistema de transducción<sup>71,72</sup>. Este tipo de sensores se

ha empleado para detección de señales de presión continua en estático, como por ejemplo en el trabajo de Yogeswaran y col. donde se emplea un transistor de efecto de campo de grafeno (GFET), como sensor táctil. Este sensor trabaja a voltajes bajos de 100 mV, de modo que resulta interesante para su aplicación en electrónica portable (*wearable*). El dispositivo muestra una sensibilidad de  $4,55 \text{ Pa}^{-1}$ , incluso superior a la de los FET de Si y orgánicos, en un amplio rango de presiones. Además, el sensor exhibe una respuesta estable por encima de los 400 ciclos sin muestras de degradación en su funcionamiento, demostrando su potencial uso en aplicaciones reales<sup>73</sup>. En busca de una mejor adaptabilidad a distintos tipos de dispositivos, Plesco y col. desarrollaron un sensor de presión flexible basado en un aerogel de grafeno microestructurado, funcionalizado con CdS microcristalino. Con esta tecnología se consigue un nano-compuesto ultraligero y flexible. La respuesta piezoeléctrica del material en el rango de presión entre  $1 \times 10^5$  y  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ , siendo más de un orden de magnitud superior al de una membrana de grafeno suspendida, obteniendo una sensibilidad media de  $0,32 \text{ Pa}^{-1}$ <sup>74</sup>.

Los diferentes procedimientos de fabricación y estructuras (0D fullerenos, 1D fibras, 2D láminas y 3D estructura porosa), en los sensores de presión y deformación basados en grafeno, proporciona diferentes propiedades y funciones. Por ello, es importante clasificar y distinguir cada uno de estos parámetros ya que pueden servir para diferenciar las características y funciones de los sensores. Los parámetros más importantes a tener en cuenta en los sensores de presión y deformación basados en grafeno son la sensibilidad, factor gauge (generalmente en los sensores de deformación), rango de detección, linealidad, histéresis, tiempo de respuesta y tiempo de relajación.

Los sensores de grafeno basados en la estructura 0D, son aquellos que usan un material compuesto en el que uno de los componentes es un fullereno (considerado como una estructura 0D), que actúa como agente lubricante reduciendo la fricción entre los materiales laminares presentes en el sensor. Estos sistemas, debido a la dificultad de ser soportados como único material en un sensor, generalmente van acompañados de otros materiales, como láminas de grafeno, actuando como material activo. Debido al complicado procedimiento de preparación y su limitado papel como material activo en el sensor, existen pocos estudios en sensores de presión con esta estructura<sup>75</sup>.

En cuanto a la estructura 1D, son sensores que emplean materiales con estructura de tipo fibra en la composición del sensor, pero siempre empleado grafeno como principal material activo<sup>76</sup>. Este tipo de estructura unidimensional, ha sido más empleada en sensores de presión basados en grafeno, sin embargo, las limitaciones dimensionales hacen que solamente pueda ser presionados o estirados en una dirección, causando limitaciones de anisotropía. Además, la sensibilidad suele ser relativamente baja en comparación con otras estructuras.



**Fig.8:** (a) Proceso de fabricación de un sensor de presión de grafeno con estructura 2D, (b) sensibilidad y linealidad del sensor y (c) tiempo de respuesta. Adaptada de la referencia 62.

Las estructuras 2D y 3D son las más estudiadas como sensores de presión/deformación basados en grafeno. Por tanto, la revisión se va a centrar en este tipo de estructuras para mostrar con mayor detalle algunos ejemplos de sensores de presión/deformación basados en grafeno empleando estas estructuras.

La estructura clásica del grafeno es en 2D, y por tanto, existen multitud de ejemplos empleando este tipo de sistemas. Este tipo de estructura, se puede obtener empleando métodos sencillos como la filtración por succión de una suspensión del material activo, o por métodos generalmente más sofisticados como el crecimiento por CVD, síntesis química, etc.

En un caso típico, Ren y col. propusieron un sensor de presión basado en un papel de grafeno con un gran potencial para ser empleado en la detección de movimiento humano y monitorización de la salud<sup>77</sup>. Este sensor mostró una gran sensibilidad, una repetitividad estable y buena histéresis. El procedimiento de preparación del material consta de diferentes etapas, partiendo de la deposición de una suspensión de GO sobre un papel que posteriormente es reducido para obtener rGO más conductor. El dispositivo se monta con haciendo uso de una pasta de plata u unos contactos de cobre. En la figura 8 se observa la elevada sensibilidad de  $17,2 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  en el rango de  $0-2 \times 10^3 \text{ Pa}$  así como un tiempo de respuesta de 60 ms.

Los sensores de presión/deformación basados en grafeno, pueden ser presionados o estirados en todas las direcciones en el plano. Dependiendo de las necesidades, los sensores de

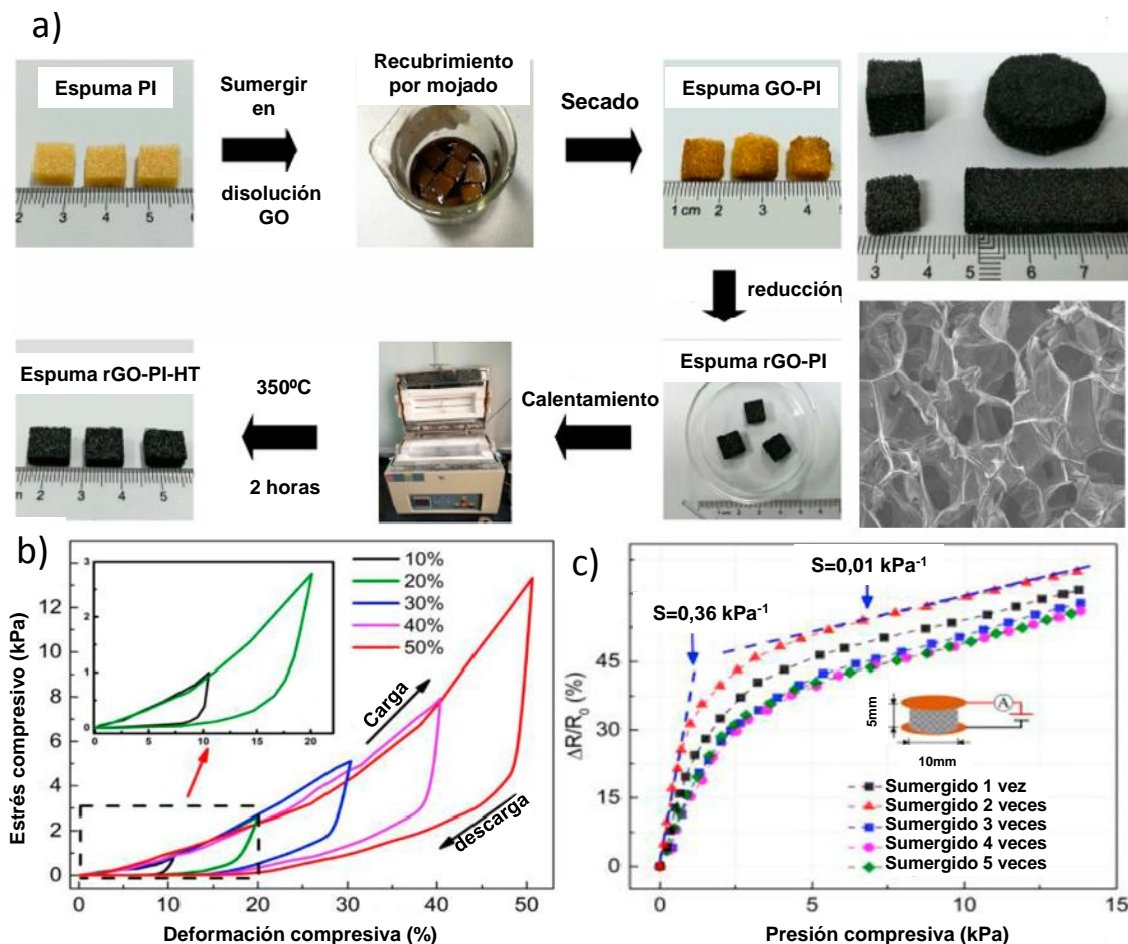
grafeno basados en estructura 2D, pueden ser fabricados y adaptados para detectar fuerzas más o menos fuerte. La mayoría de estas estructuras 2D presentan baja histéresis, buena linealidad y una sensibilidad aceptable.

Otro tipo de estructuras ampliamente usadas como sensores de presión/deformación basadas en grafeno, son las 3D: Generalmente este tipo de estructuras se obtienen por técnicas de liofilizado, y se obtienen estructuras porosas con gran capacidad de ser comprimidas.

Un ejemplo representativo de este tipo de estructuras, es un sensor de presión y deformación novedoso preparado por inmersión de una espuma de poli-imida en una suspensión de GO. La espuma actúa como molde, y posteriormente se somete a una reducción química y térmica. En la figura 9 se puede observar el procedimiento experimental para la obtención de este material. Este sensor de presión y deformación con estructura 3D tiene buena sensibilidad ( $0,36 \times 10^3 \text{ kPa}^{-1}$  en el rango de  $0-4 \times 10^3 \text{ Pa}$ ) y linealidad, pudiendo ser empleado en monitorización de la salud y movilidad humana. En la imagen de SEM de la figura 9 se observa la estructura porosa del material. Mediante la regulación de la densidad y tamaño de los materiales empleados como sensores, es posible controlar el tamaño de los poros internos de la espuma tridimensional de grafeno.

Los sensores de presión y deformación basados en grafeno con estructura tridimensional pueden ser presionados o estirados en todas las direcciones del espacio. Estos sensores pue-





**Fig. 9:** (a) Proceso de fabricación de un sensor de presión de grafeno con estructura 3D, (b) tiempo de respuesta y (c) sensibilidad y linealidad del sensor. Adaptada de la referencia 62.

den detectar grandes fuerzas o incluso muy pequeñas con muy poco efecto de histéresis, buena linealidad y sensibilidad. Por todo esto, este tipo de sensores de presión y deformación basados en grafeno con estructura 3D tienen un gran potencial de desarrollo en la próxima década.

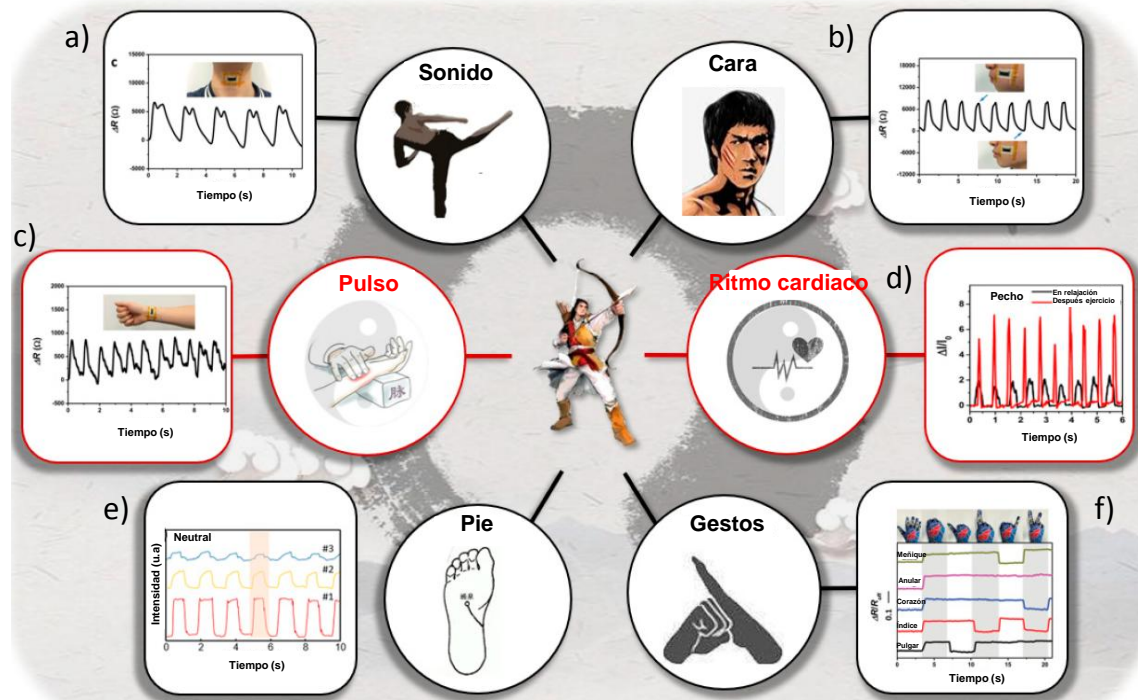
Con estos ejemplos representativos, los sensores de grafeno han mostrado una buena sensibilidad como detectores de presión y deformación. Esto ha provocado que tengan potencial en la diagnosis medica remota y en la mejora de la maquina biónica.

Las señales fisiológicas como el pulso y la frecuencia cardiaca, deben de ser medidas con gran precisión. Por tanto, la detección en regiones de baja presión y bajos factores de gauge con buena sensibilidad, son esenciales para la detección de estos parámetros en el cuerpo humano. En este sentido, Gong y col. propusieron un sensor de deformación basado en grafeno eficiente, de bajo coste y extrafino con una gran sensibilidad<sup>78</sup>. Este sensor alcanza un factor de gauge de hasta 9,9, más del 350% de estirabilidad, rápida respuesta en torno a los 22 ms, y una repetitividad superior a los 5000 ciclos. Este sensor de deformación basado en grafeno, ha sido aplicado en la detección del movimiento humano, siendo capaz de leer el pulso de la arteria radial en tiempo real.

Por otro lado, Shen y col. demostraron que un sensor de presión basado en grafeno con buena estabilidad y sensibilidad, también puede ser empleado para la detección de movilidad humana<sup>79</sup>. La sensibilidad de presiones hasta  $31,6 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  puede ser detectada de forma independiente y efectiva en este sensor, lo que hace que se convierta en un sensor integrado con enormes propiedades. Tal y como se muestra en la figura 10d el sensor registra la corriente generada por la ondulación del pecho durante condiciones de reposo y de ejercicio durante 6 s, pudiendo por tanto actuar como sensor de pulso en tiempo real.

Además de la monitorización de las constantes vitales humanas, este tipo de sensores de presión y deformación basados en grafeno, también han sido empleados para la monitorización de la movilidad humana externa, como puede ser la detección de gestos, el tipo de pisada o la expresión facial<sup>80-82</sup>.

En la tabla 3, se recogen las propiedades mostradas por algunos sensores de presión y deformación. Se muestran ejemplos para sensores con los tres mecanismos de transducción descritos para este tipo de sensores (resistivo, capacitivo y piezoeléctrico), así como las diferentes estructuras comentadas con anterioridad (0D, 1D, 2D y 3D).



**Fig. 10:** Ejemplo de monitorización en tiempo real de contantes vitales y movimientos empleado sensores de presión y deformación basados en grafeno<sup>62</sup>.

**Tabla 3.** Resumen de las propiedades mostradas por sensores de presión y deformación basados en grafeno con diferentes mecanismos de transducción. En los sensores de deformación se muestra el factor Gauge y en los de presión la sensibilidad.

| Material sensor                  | Tipo sensor    | Mecanismo Transducción | Sensibilidad/ Factor Gauge            | Rango Detección | Tiempo Respuesta |
|----------------------------------|----------------|------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------------|
| Composite 0D-1D-2D <sup>75</sup> | 0D Deformación | Resistivo              | 2392,9 ( $\epsilon=62\%$ )            | 0-62%           | -                |
| PDCY-rGO <sup>76</sup>           | 1D Deformación | Resistivo              | 35 ( $\epsilon=0,2\%$ )               | 0,2-100%        | <100ms           |
| AgNW/Grafeno <sup>83</sup>       | 1D Deformación | Capacitivo             | -                                     | 5-200%          | <1ms             |
| GWF <sup>84</sup>                | 2D Deformación | Resistivo              | 500 ( $\epsilon=2\%$ )                | 0-40%           | <30ms            |
| Grafeno/PDMS <sup>85</sup>       | 3D Deformación | Resistivo              | 55,1 ( $\epsilon=25\%$ )              | 0-64%           | 400ms            |
| PTNWs/Grafeno <sup>86</sup>      | 1D Presión     | Piezoelectrico         | $9,4 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$ | 0-1,5 kPa       | 5-7ms            |
| rGO/PVDF <sup>87</sup>           | 1D Presión     | Resistivo              | $15,6 \text{ kPa}^{-1}$               | 1,2 Pa-60 kPa   | 5ms              |
| rGO <sup>69</sup>                | 2D Presión     | Capacitivo             | $0,8 \text{ kPa}^{-1}$                | 0,24Pa-4kPa     | <100ms           |
| ACNT/Grafeno <sup>88</sup>       | 2D Presión     | Resistivo              | $19,8 \text{ kPa}^{-1}$               | 0,6Pa-0,3kPa    | <16,7ms          |
| rGO/PU <sup>63</sup>             | 3D Presión     | Resistivo              | $0,26 \text{ kPa}^{-1}$               | 0-10kPa         | -                |
| G-S <sup>89</sup>                | 3D Presión     | Capacitivo             | $1,04 \text{ kPa}^{-1}$               | 0-20kPa         | <5ms             |

## Conclusiones

Debido a sus extraordinarias propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, junto con su elevada área superficial y espesor atómico, el grafeno posee gran potencial para el desarrollo de multitud de tipos de sensores. En esta revisión se hace un repaso a los recientes avances en sensores para la detección de gases y sensores de presión/deformación, por ser los más desarrollados y con mayor interés en la actualidad.

Mediante la selección del tipo de grafeno, y en ocasiones llevando a cabo un dopaje o funcionalización del material, se han obtenido sensores capaces de detectar diferentes gases tóxicos ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ...) con buena sensibilidad y

selectividad, lo cual resulta de gran interés desde el punto de vista medioambiental. En cuanto a los sensores de presión/deformación, actualmente despiertan un gran interés debido al potencial de aplicación en dispositivos “wearable” para la monitorización de la salud humana o la inteligencia artificial. Se han descrito los diferentes mecanismos de transducción mediante los cuales funcionan los sensores de presión y deformación, así como las diferentes estructuras dimensionales que puede adoptar el grafeno. Los sensores de presión/deformación de tipo resistivo empleando grafeno en 2D y 3D son los más prometedores por su sencillez y sensibilidad ante las modificaciones estructurales.

Aunque se ha realizado un gran progreso en los últimos años en el desarrollo de sensores para detección de gases y en sensores de presión/deformación, existen todavía retos por alcanzar, como es la mejora de la sensibilidad, la biocompatibilidad en el caso de sensores implantables o el escalado a nivel industrial, que pasa por una reducción en los costes de los procesos de síntesis del grafeno. Además, la miniaturización y la integración de los dispositivos con funcionalidades hechas a medida, es otro de los retos que existen hoy en día para satisfacer las necesidades de la sociedad actual.

En definitiva, los sensores de gases y de presión/deformación tienen todavía un gran potencial de investigación y un amplio abanico de aplicaciones futuras.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades del gobierno de España por la financiación recibida a través del Subprograma Torres-Quevedo del Programa Estatal de Promoción del Talento y su Empleabilidad 2013-2016 en el marco del proyecto eGRAF (PTQ-17-09497).

### References

1. C Shi, H Ye, H Wang, DE Ioannou, Q Li. Precise gas discrimination with cross-reactive graphene and metal oxide sensor arrays. **Applied Physics Letters**, **113(22)**, 222102 (2018).
2. G Domènech-Gil, S Barth, J Samà, P Pellegrino, I Gràcia, C Cané, *et al.* Gas sensors based on individual indium oxide nanowire. **Sensors and Actuators B Chemistry**, **238**, 447–454 (2017).
3. A Shokri, N Salami. Gas sensor based on MoS<sub>2</sub> monolayer. **Sensors and Actuators B: Chemistry**, **236**, 378–385 (2016).
4. M Makoto, F Shu, E Takashi. Demonstration of NO<sub>x</sub> gas sensing for Pd/ZnO/GaN heterojunction diodes. **Journal of Vacuum Science and Technology**, **33(1)**, 013001 (2015).
5. V Georgakilas, JN Tiwari, KC Kemp, JA Perman, AB Bourlinos, KS Kim, *et al.* Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. **Chemical Reviews**, **116(9)**, 5464–5519 (2016).
6. MAH Khan, MV Rao, Q Li. Recent Advances in Electrochemical Sensors for Detecting Toxic Gases: NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. **Sensors**, **19(4)**, 905 (2019).
7. S Novikov, N Lebedeva, A Satrapinski, J Walden, V Davydov, A Lebe. Graphene based sensor for environmental monitoring of NO<sub>2</sub>. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **236**, 1054–1060 (2016).
8. Q Zheng, JH Lee, X Shen, X Chen, JK Kim. Graphene-based wearable piezoresistive physical sensors. **Materials Today**, **36**, 158–179 (2020).
9. H Huang, S Su, N Wu, H Wan, S Wan, H Bi. Graphene-Based Sensors for Human Health Monitoring. **Frontiers in Chemistry**, **7**:00339 (2019).
10. T Yang, X Zhao, Y He, H Zhu. Graphene based sensors. En: *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*. Eds. H Zhu, Z Xu, D Xie, Y Fang. Chapter 6. Elsevier Inc. (2018).
11. A Nag, A Mitra, SC Mukhopadhyay. Graphene and its sensor-based applications: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, **270**, 177–194 (2018).
12. EW Hill, A Vijayaraghavan, K Novoselov. Graphene Sensors. **IEEE Sensors Journal**, **11(12)**, 3161–3170 (2011).
13. S Ammu. Graphene based chemical sensors. **Science Letters**, **4**, 162 (2015).
14. SS Varghese, S Lonkar, KK Singh, S Swaminathan, A Abdala. Recent advances in graphene based gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **218**, 160–183 (2015).
15. MSA Bhuyan, MN Uddin, MM Islam, FA Bipasha, SS Hossain. Synthesis of graphene. **International Nano Letters**, **6**, 65–83 (2016).
16. C Soldano, A Mahmood, E Dujardin. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, **48(8)**, 2127–2150 (2010).
17. J Yang, S Luo, X Zhou, J Li, J Fu, W Yang, *et al.* Flexible, Tunable, and Ultrasensitive Capacitive Pressure Sensor with Microconformal Graphene Electrodes. **Applied Materials and Interfaces**, **11(16)**, 14997–15006 (2019).
18. KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D Jiang, Y Zhang, SV Dubonos, *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, **306(5696)**, 666–669 (2004).
19. Y Zhu, S Murali, W Cai, X Li, JW Suk, JR Potts, *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, **22(35)**, 3906–3924 (2010).
20. T Mahmoudi, Y Wang, YB Hahn. Graphene and its derivatives for solar cells application. **Nano Energy**, **47**, 51–65 (2018).
21. M Ye, Z Zhang, Y Zhao, L Qu. Graphene Platforms for Smart Energy Generation and Storage. **Joule**, **2(2)**, 245–268 (2018).
22. J Liu, HJ Choi, LY Meng. A review of approaches for the design of high-performance metal/graphene electrocatalysts for fuel cell applications. **J. Industrial and Engineering Chemistry**, **64**, 1–15 (2018).
23. IV Tudose, E Koudoumas, C Pachiou, F Comanescu, V Dinca, L Rusen, *et al.* Graphene-based materials and their biomedical and environmental applications: Recent advances. En: *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications*. Eds. V Dinca y MP Suchea. Chapter 9. Elsevier Inc. (2019).
24. AA Balandin. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. **Nature Materials**, **10**, 569–581 (2011).
25. KI Bolotin, KJ Sikes, Z Jiang, M Klima, G Fudenberg, J Hone, *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, **146(9)**, 351–355 (2008).
26. C Lee, X Wei, JW Kysar, J Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, **321(5887)**, 385–388 (2008).
27. F Niu, LM Tao, YC Deng, QH Wang, WG Song. Phosphorus

- doped graphene nanosheets for room temperature NH<sub>3</sub> sensing. **New Journal of Chemistry**, **38(6)**, 2269-2272 (2014).
28. F Niu, JM Liu, LM Tao, W Wang, WG Song. Nitrogen and silica co-doped graphene nanosheets for NO<sub>2</sub> gas sensing. **J. Materials Chemistry A**, **1(20)**, 6130-6133 (2013).
29. H Terrones, R Lv, M Terrones, MS Dresselhaus. The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons. **Reports on Progress in Physics**, **75(6)**, 62501 (2012).
30. L Shao, G Chen, H Ye, Y Wu, Z Qiao, Y Zhu, *et al.* Sulfur dioxide adsorbed on graphene and heteroatom-doped graphene: a first-principles study. **The European Physical Journal B**, **86(2)**, 54 (2013).
31. X Wang, A Narita, K Mullen. Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes. **Nature Reviews Chemistry**, **2**, 0100 (2018).
32. Y Hernandez, V Nicolosi, M Lotya, FM Blighe, Z Sun, S De, *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, **3**, 563-568 (2008).
33. U Khan, A O'Neill, M Lotya, S De, JN Coleman. High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. **Small**, **6(7)**, 864-871 (2010).
34. WS Hummers, RE Offeman, Preparation of Graphitic Oxide. **J. American Chemical Society**, **80(6)**, 1339 (1958).
35. A Kumar, CH Lee. Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends. En: *Advances in graphene science*. Eds. M Aliofkhazraei. Chapter 3. Ed. Rijeka: IntechOpen. (2013).
36. J Hermann, RA DiStasio, A Tkatchenko. First-Principles Models for van der Waals Interactions in Molecules and Materials: Concepts, Theory, and Applications. **Chemical Reviews**, **117(6)**, 4714-4758 (2017).
37. F Huttmann, AJ Martínez-Galera, V Caciuc, N Atodiresei, S Schumacher, S Standop, *et al.* Tuning the van der Waals Interaction of Graphene with Molecules via Doping. **Physical Review Letters**, **115**, 236101 (2015).
38. S Kim, J Park, DL Duong, S Cho, SW Kim, H Yang. Proximity Engineering of the van der Waals Interaction in Multilayered Graphene. **Applied Materials and Interfaces**, **11(45)**, 42528-42533 (2019).
39. F Schedin, AK Geim, SV Morozov, EW Hill, P Blake, MI Katsnelson, *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nature Materials**, **6**, 652-655 (2007).
40. TO Wehling, KS Novoselov, SV Morozov, EE Vdovin, MI Katsnelson, AK Geim, *et al.* Molecular Doping of Graphene. **Nano Letters**, **8(1)**, 173-177 (2008).
41. O Leenaerts, B Partoens, FM Peeters. Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: A first-principles study. **Physical Review B**, **77(12)**, 125416 (2008).
42. S Prezioso, F Perrozzi, L Giancaterini, C Cantalini, E Treossi, V Palermo, *et al.* Graphene Oxide as a Practical Solution to High Sensitivity Gas Sensing. **J. Physical Chemistry C**, **117(20)**, 10683-10690 (2013).
43. L Ganhua, P Sungjin, Y Kehan, SR Rodney, EO Leonidas, R Daniel, *et al.* Toward Practical Gas Sensing with Highly Reduced Graphene Oxide: A New Signal Processing Method To Circumvent Run-to-Run and Device-to-Device Variations. **ACS Nano**, **5(2)**, 1154-1164 (2011).
44. JD Fowler, MJ Allen, VC Tung, Y Yang, RB Kaner, BH Weiller. Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene. **ACS Nano**, **3(2)**, 301-306 (2009).
45. F Yavari, E Castillo, H Gullapalli, PM Ajayan, N Koratkar. High sensitivity detection of NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> in air using chemical vapor deposition grown graphene. **Applied Physics Letters**, **100(20)**, 203120 (2012).
46. N Hu, Z Yang, Y Wang, L Zhang, Y Wang, X Huang, *et al.* Ultrafast and sensitive room temperature NH<sub>3</sub> gas sensors based on chemically reduced graphene oxide. **Nanotechnology**, **25(2)**, 025502 (2014).
47. V Dua, SP Surwade, S Ammu, SR Agnihotra, S Jain, KE Roberts, *et al.* All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide. **Angewandte Chemie International Edition**, **49(12)**, 2154-2157 (2010).
48. A Fattah, S Khatami. Selective H<sub>2</sub>S Gas Sensing With a Graphene/n-Si Schottky Diode. **IEEE Sensors Journal**, **14(11)**, 4104-4108 (2014).
49. TV Cuong, VH Pham, JS Chung, EW Shin, DH Yoo, SH Hahn, *et al.* Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor. **Materials Letters**, **64(22)**, 2479-2482 (2010).
50. Z Wang, T Zhang, C Zhao, T Han, T Fei, S Liu, *et al.* Anchoring ultrafine Pd nanoparticles and SnO<sub>2</sub> nanoparticles on reduced graphene oxide for high-performance room temperature NO<sub>2</sub> sensing. **J. Colloid Interface Science**, **514**, 599-608 (2018).
51. Z Wang, T Zhang, T Han, T Fei, S Liu, G Lu. Oxygen vacancy engineering for enhanced sensing performances: A case of SnO<sub>2</sub> nanoparticles-reduced graphene oxide hybrids for ultrasensitive ppb-level room-temperature NO<sub>2</sub> sensing. **Sensors and Actuators B Chemistry** **266**, 812-822 (2018).
52. Y Seekaew, S Lokavee, D Phokharatkul, A Wisitsoraat, T Kerdcharoen, C Wongchoosuk. Low-cost and flexible printed graphene-PEDOT:PSS gas sensor for ammonia detection. **Organic Electronics**, **15(11)**, 2971-2981 (2014).
53. Z Wang, C Zhao, T Han, Y Zhang, S Liu, T Fei, *et al.* High-performance reduced graphene oxide-based room-temperature NO<sub>2</sub> sensors: A combined surface modification of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and nitrogen doping approach. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **242**, 269-279 (2017).
54. H Zhang, Q Li, J Huang, Y Du, SC Ruan. Reduced Graphene Oxide/Au Nanocomposite for NO<sub>2</sub> Sensing at Low Operating Temperature. **Sensors**, **16(7)**, 1152 (2016).
55. N Hu, Z Yang, Y Wang, L Zhang, Y Wang, X Huang, *et al.* Ultrafast and sensitive room temperature NH<sub>3</sub> gas sensors based on chemically reduced graphene oxide. **Nanotechnology**, **25(2)**, 025502 (2013).
56. BH Chu, J Nicolosi, CF Lo, W Strupinski, SJ Pearton, F Ren. Effect of coated platinum thickness on hydrogen detection sensitivity of graphene-based sensors. **Electrochemical and Solid-State Letters**, **14(7)**, 43-45 (2011).



57. DT Phan, GS Chung. Characteristics of resistivity-type hydrogen sensing based on palladium-graphene nanocomposites. **International Journal of Hydrogen Energy**, **39(1)**, 620-629 (2014).
58. Y Ren, C Zhu, W Cai, H Li, H Ji, I Kholmanov, *et al.* Detection of sulfur dioxide gas with graphene field effect transistor. **Applied Physical Letters**, **100(16)**, 163114 (2012).
59. L Zhou, F Shen, X Tian, D Wang, T Zhang, W Chen. Stable Cu<sub>2</sub>O nanocrystals grown on functionalized graphene sheets and room temperature H<sub>2</sub>S gas sensing with ultrahigh sensitivity. **Nanoscale**, **5(4)**, 1564-1569 (2013).
60. P Cataldi, L Ceseracciu, S Marras, A Athanassiou, IS Bayer. Electrical conductivity enhancement in thermoplastic polyurethane-graphene nanoplatelet composites by stretch-release cycles. **Applied Physical Letters**, **110(12)**, 121904 (2017).
61. C Yan, J Wang, W Kang, M Cui, X Wang, CY Foo, *et al.* Highly Stretchable Piezoresistive Graphene-Nanocellulose Nanopaper for Strain Sensors. **Advanced Materials**, **26(13)**, 2022-2027 (2014).
62. Z Luo, X Hu, X Tian, C Luo, H Xu, Q Li, *et al.* Structure-Property Relationships in Graphene based strain and pressure sensors for potential artificial intelligence applications. **Sensors**, **19(5)**, 1250 (2019).
63. HB Yao, J Ge, CF Wang, X Wang, W Hu, ZJ Zheng, *et al.* A Flexible and Highly Pressure- Sensitive Graphene-Polyurethane Sponge Based on Fractured Microstructure Design. **Advanced Materials**, **25(46)**, 6692-6698 (2013).
64. Y Liu, LQ Tao, DY Wang, TY Zhang, Y Yang, TL Ren. Flexible, highly sensitive pressure sensor with a wide range based on graphene-silk network structure. **Applied Physics Letters**, **110(12)**, 123508 (2017).
65. YA Samad, Y Li, A Schiffer, SM Alhassan, K Liao. Graphene Foam Developed with a Novel Two- Step Technique for Low and High Strains and Pressure- Sensing Applications. *Samll*, **11(20)**, 2380-2385 (2015).
66. H Tian, Y Shu, XF Wang, MA Mohammad, Z Bie, QY Xie, *et al.* A Graphene-Based Resistive Pressure Sensor with Record-High Sensitivity in a Wide Pressure Range. **Scientific Reports**, **5**, 8603 (2015).
67. CS Boland, U Khan, G Ryan, S Barwich, R Charifou, A Harvey, *et al.* Sensitive electromechanical sensors using viscoelastic graphene-polymer nanocomposites. **Science**, **354(6317)**, 1257-1260 (2016).
68. V Mirtrakos, L Macintyre, FC Denison, PJW Hands, MPY Desmulliez. Design, Manufacture and Testing of Capacitive Pressure Sensors for Low-Pressure Measurement Ranges. **Micro machines**, **8(2)**, 41 (2017).
69. S Wan, H Bi, Y Zhou, X Xie, S Su, K Yin, *et al.* Graphene oxide as high-performance dielectric materials for capacitive pressure sensors. **Carbon**, **114**, 209-216 (2017).
70. Z He, W Chen, B Liang, C Liu, L Yang, D Lu, *et al.* Capacitive Pressure Sensor with High Sensitivity and Fast Response to Dynamic Interaction Based on Graphene and Porous Nylon Networks. **Applied Materials and Interfaces**, **10(15)**, 12816-12823 (2018).
71. U Khan, TH Kim, H Ryu, W Seung, SW Kim. Graphene Tribotronics for Electronic Skin and Touch Screen Applications. **Advanced Materials**, **29(1)**, 1603544 (2017).
72. H Zhong, J Xia, F Wang, H Chen, H Wu, S Lin. Graphene- Piezoelectric Material Heterostructure for Harvesting Energy from Water Flow. **Advanced Functional Materials**, **27(5)**, 1604226 (2016).
73. N Yogeswaran, WT Navaraj, S Gupta, F Liu, V Vinciguerra, L Lorenzelli, *et al.* Piezoelectric graphene field effect transistor pressure sensors for tactile sensing. **Applied Physics Letters**, **113(1)**, 014102 (2018).
74. I Plesco, M Dragoman, J Strobel, L Ghimpu, F Schut, A Dinescu, *et al.* Flexible pressure sensor based on graphene aerogel microstructures functionalized with CdS nanocrystalline thin film. **Superlattices and Microstructures**, **117**, 418-422 (2018).
75. X Shi, S Liu, Y Sun, J Liang, Y Chen. Lowering Internal Friction of 0D-1D-2D Ternary Nanocomposite- Based Strain Sensor by Fullerene to Boost the Sensing Performance. **Advanced Functional Materials**, **28(22)**, 1800850 (2018).
76. Y Cheng, R Wang, J Sun, L Gao. A Stretchable and Highly Sensitive Graphene- Based Fiber for Sensing Tensile Strain, Bending, and Torsion. **Advanced Materials**, **27(45)**, 7365-7371 (2015).
77. LQ Tao, KN Zhang, H Tian, Y Liu, DY Wang, YQ Chen, *et al.* Graphene-Paper Pressure Sensor for Detecting Human Motions. **ACS Nano**, **11(9)**, 8790-8795 (2017).
78. S Gong, DTH Lai, B Su, KJ Si, Z Ma, LW Yap, *et al.* Highly Stretchy Black Gold E-Skin Nanopatches as Highly Sensitive Wearable Biomedical Sensors. **Advanced Electronic Materials**, **1(4)**, 1400063 (2015).
79. Z Lou, S Chen, L Wang, R Shi, L Li, K Jiang, *et al.* Ultrasensitive and ultraflexible e-skins with dual functionalities for wearable electronics. **Nano Energy**, **38**, 28-35 (2017).
80. Y Pang, K Zhang, Z Yang, S Jiang, Z Ju, Y Li, *et al.* Epidermis Microstructure Inspired Graphene Pressure Sensor with Random Distributed Spinosum for High Sensitivity and Large Linearity. **ACS Nano**, **12(3)**, 2346-2354 (2018).
81. BW An, S Heo, S Ji, F Bien, JU Park, *et al.* Transparent and flexible fingerprint sensor array with multiplexed detection of tactile pressure and skin temperature. **Nature Communications**, **9**, 2458 (2018).
82. T Yang, X Jiang, Y Zhong, X Zhao, S Lin, J Li, *et al.* A Wearable and Highly Sensitive Graphene Strain Sensor for Precise Home-Based Pulse Wave Monitoring. **ACS Sensors**, **2(7)**, 967-974 (2017).
83. Q Li, Z Ullah, W Li, Y Guo, J Xu, R Wang, *et al.* Wide- Range Strain Sensors Based on Highly Transparent and Supremely Stretchable Graphene/Ag-Nanowires Hybrid Structures. **Small**, **12(36)**, 5058-5065 (2016).
84. T Yang, W Wang, H Zhang, X Li, J Shi, Y He, *et al.* Tactile Sensing System Based on Arrays of Graphene Woven Microfabrics: Electromechanical Behavior and Electronic Skin Application. **ACS Nano**, **9(11)**, 10867-10875 (2015).
85. Y Long, X Zhao, X Jiang, L Zhang, H Zhang, Y Liu, *et al.* A

porous graphene/polydimethylsiloxane composite by chemical foaming for simultaneous tensile and compressive strain sensing. **FlatChem**, **10**, 1-7 (2018).

86. Z Chen, Z Wang, X Li, Y Lin, N Luo, M Long, *et al.* Flexible Piezoelectric-Induced Pressure Sensors for Static Measurements Based on Nanowires/Graphene Heterostructures. **ACS Nano**, **11(5)**, 4507-4513 (2017).
87. Z Lou, S Chen, L Wang, K Jiang, G Shen. An ultra-sensitive and rapid response speed graphene pressure sensors for electronic skin and health monitoring. *Nano Energy*, **23**, 7-14 (2016).
88. M Jian, K Xia, Q Wang, Z Yin, H Wang, C Wang, *et al.* Flexible and Highly Sensitive Pressure Sensors Based on Bionic Hierarchical Structures. **Advanced Functional Materials**, **27(9)**, 1606066 (2017).
89. S Chun, A Hong, Y Choi, C Ha, W Park. A tactile sensor using a conductive graphene-sponge composite. **Nanoscale**, **8(17)**, 9185-9192 (2016).