

# TRABAJO FIN DE MÁSTER



Universidad de Oviedo

## **Desarrollo de sensores electroquímicos basados en materiales grafénicos para la detección de contaminantes emergentes en aguas**



**Autora:** Lucía Quintana Cuesta

**Tutora:** Dra. Victoria Mollón Sánchez

**Co-Tutoras:** Dra. Zoraida González Arias

**Prof. Rosa María Menéndez López**

**Junio 2024**

# Agradecimientos

El presente trabajo de investigación ha sido realizado bajo la supervisión de la Dra. Zoraida González Arias a la que quiero expresarle mi más sincero agradecimiento por toda su dedicación, paciencia y esfuerzo durante todos estos meses. Su orientación y respaldo han sido esenciales para poder llevarlo a cabo con éxito.

Así mismo quiero agradecer a la Dra. María Victoria Mollón Sánchez por aceptar ser la tutora de este trabajo y por su disponibilidad constante siempre que la necesité y a la Profesora Rosa María Menéndez López por su cercanía y consejos para solucionar los problemas que surgieron.

Agradezco al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por facilitar el desarrollo de ese Trabajo Fin de Máster en el Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR) y por brindarme todos los recursos necesarios para su realización.

Por último, pero no menos importante, gracias a mi familia y amigos, en especial a mis padres y mi abuela, por su constante estímulo, apoyo incondicional y comprensión a lo largo de todo el proceso. Su apoyo ha sido fundamental en este camino de aprendizaje y crecimiento académico.

# Índice

<b>1.- Introducción.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1.- El grafeno (G).....</b>	<b>6</b>
1.1.1.- Síntesis.....	7
1.1.2.- Propiedades.....	11
1.1.3.- Aplicaciones.....	13
<b>1.2.- Síntesis de materiales grafénicos por vía química.....</b>	<b>14</b>
1.2.1.- Síntesis de óxido de grafeno (GO).....	15
1.2.1.1.- Oxidación de grafito (Gr).....	16
1.2.1.2.- Exfoliación del óxido de grafito (GrO).....	18
1.2.1.3.- Estructura y propiedades del óxido de grafeno (GO).....	19
1.2.2.- Reducción del óxido de grafeno.....	20
<b>1.3.- Caracterización físico-química de los materiales grafénicos.....</b>	<b>22</b>
<b>1.4.- Materiales grafénicos para la fabricación de sensores electroquímicos.....</b>	<b>26</b>
1.4.1.- Técnicas de fabricación de sensores electroquímicos basados en materiales grafénicos.....	28
1.4.1.1.- <i>Drop Casting</i> .....	28
1.4.1.2.- <i>Tape Casting</i> .....	29
1.4.1.3.- <i>Screen Printing</i> .....	30
1.4.1.4.- <i>Inkjet Printing</i> .....	31
1.4.2.- Sensores electroquímicos basados en materiales grafénicos para la detección de contaminantes emergentes en agua.....	33
<b>2.- Objetivos.....</b>	<b>35</b>
<b>3.- Experimental.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1.- Síntesis de materiales grafénicos.....</b>	<b>36</b>
3.1.1.- Síntesis de óxido de grafeno (GO).....	36
3.1.2.- Preparación de óxido de grafeno reducido térmicamente (TRGO).....	38
<b>3.2.- Caracterización físico-química de los materiales grafénicos.....</b>	<b>38</b>

<b>3.3.- Formulación de tintas de materiales grafénicos para la obtención de fases sensoras.....</b>	<b>39</b>
<b>3.4.- Fabricación de fases sensoras a partir de tintas de materiales grafénicos.....</b>	<b>41</b>
<b>3.5.- Caracterización electroquímica.....</b>	<b>45</b>
3.5.1.-Montajes experimentales.....	45
3.5.2.- Técnicas electroquímicas y parámetros experimentales.....	48
<b>4.- Resultados y discusión.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1.- Caracterización físico-química de los materiales grafénicos empleados en la fabricación de los sensores electroquímicos.....</b>	<b>50</b>
<b>4.2.- Caracterización electroquímica vs. la detección de acetaminofeno (ACF).....</b>	<b>55</b>
4.2.1.- Sensores fabricados mediante <i>drop casting</i> .....	56
4.2.2.- Sensores fabricados mediante <i>tape casting</i> .....	58
4.2.3.- Sensores fabricados mediante <i>inkjet printing</i> .....	60
4.2.4.- Comparación de los diferentes sensores .....	63
<b>5.- Conclusiones.....</b>	<b>67</b>
<b>6.- Bibliografía.....</b>	<b>68</b>



# Listado de Abreviaturas

ACF	Acetaminofeno
AFM	Microscopía de fuerza atómica
C	Carbono
CA	Cronoamperometría
CE	Contraelectrodo
CEs	Contaminantes emergentes
CPE	Electrodo de pasta de carbono
CV	Voltamperometría cíclica
CVD	Depósito químico en fase vapor
DMF	N,N-dimetilformamida
DPV	Voltamperometría de pulso diferencial
EIS	Espectroscopía de impedancia
G	Grafeno
GC	Cromatografía de gases
GC-MS/MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
GCE	Electrodo de carbono vítreo
GO	Óxido de grafeno
Gr	Grafito
GrO	Óxido de grafito
HOPG	Grafito pirolítico altamente orientado
IP	Inkjet printing
IPE	Electrodo fabricado por <i>inkjet printing</i>
K	Kapton®
LC	Cromatografía líquida
LC-MS/MS	Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PBS	Buffer de fosfato
PIB	Producto interior bruto
POCT	Mediciones de diagnóstico en su punto de atención

PVDF	Fluoruro de polivinilideno
RE	Electrodo de referencia
rGO	Óxido de grafeno reducido
SiC	Carburo de silicio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SP	Screen Printing/Serigrafía
SPE	Electrodo serigrafiado
SWV	Voltamperometría de onda cuadrada
T	Temperatura
TC	Tape Casting
TRGO	Óxido de grafeno reducido térmicamente
UE	Unión Europea
$V_{scan}$	Velocidad de variación de potencial
WE	Electrodo de trabajo
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

# 1.- Introducción

## 1.1.- El grafeno (G)

Uno de los elementos encontrados en mayor porcentaje en la corteza terrestre es el carbono (C), que tiene múltiples formas alotrópicas (misma composición y diferente estructura cristalina) cada una de las cuales ha demostrado ser ventajosa para la humanidad [1, 2]. El grafeno (G) es una de ellas y es definido como un *hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos con sólo seis átomos de carbono* o también como una *lámina bidimensional infinita de átomos de carbono dispuestos en forma hexagonal plana y enlazados mediante una hibridación  $sp^2$  (ángulos de enlace de  $120^\circ$ )* [3].

Fue descrito en el año 1962, pero no fue hasta el 2004 cuando Konstantin Novoselov y Andrew Geim lo consiguieron aislar, siendo galardonados con el Premio Nobel de Física en 2010 por este descubrimiento [4].

Sin embargo, el término grafeno actualmente se aplica para hacer referencia a agrupaciones de varias láminas de G, generalmente usando los términos grafeno *mono-*, *bi-*, y *multi-capa* (<10) ya que sus propiedades son diferentes.

Al ser un cristal bidimensional, tiene unas características únicas (como que es el material más delgado de la naturaleza y que tiene alta conductividad eléctrica, comportándose simultáneamente como un metal y un semiconductor). Además, existe la posibilidad de sintetizar materiales tipo grafeno con estructuras y propiedades muy diversas dando lugar a “grafenos de distintas calidades”. Por todo esto, el grafeno se está convirtiendo en el material del siglo XXI [2].

Desde que se consiguió aislar en 2004, el número de publicaciones acerca de este material ha crecido exponencialmente, como se muestra en la Figura 1.1.

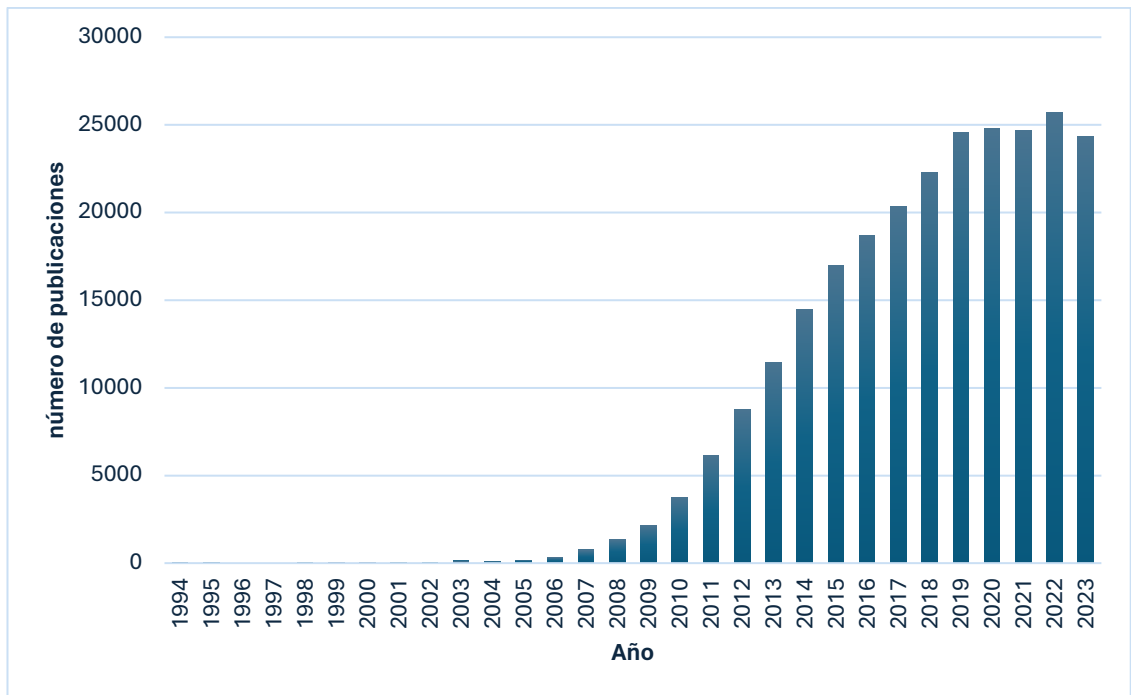


Figura 1.1.- Número de publicaciones vs. Grafeno en los últimos años  
(Fuente:Scopus)

### 1.1.1.- Síntesis

El término *grafeno* se aplica a una lámina perfecta (sin ningún defecto). Sin embargo, en realidad nos encontramos con materiales grafénicos o tipo grafeno, es decir, materiales que se aproximan en mayor o menor medida a grafeno, en función de su grado de perfección o ausencia de defectos. Es por ello que existe un gran número de diferentes metodologías para producir estos materiales [2].

La síntesis de grafeno hace referencia a cualquier proceso de fabricación o extracción de dicho material, dependiendo del tamaño de láminas deseado y pureza de las mismas. En el siglo pasado se desarrollaron varios procedimientos cuyo fin último era conseguir películas delgadas de grafito (Gr). Así, a finales de 1970 se consiguió precipitar carbono en forma de finas capas de grafito sobre la superficie de metales de transición. En 1975 se sintetizó grafito de pocas capas en una superficie de platino mediante un método de descomposición química, pero no fue clasificado como grafeno debido a la falta de disponibilidad de técnicas de caracterización adecuadas y a sus limitadas aplicaciones [5]. Por ejemplo, no fue posible determinar sus propiedades eléctricas debido a la gran dificultad existente para aislarlo. Como se indicó anteriormente, no fue hasta 2004 cuando se consiguió

aislar el grafeno mediante la técnica de exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) separando sus capas manualmente mediante el uso de cinta adhesiva. Si bien este método permite obtener grafeno de alta calidad, no es viable para su producción a gran escala porque, entre otros aspectos, presenta diversos inconvenientes tales como la falta de control del tamaño de las láminas producidas o el gran tiempo necesario para ello.

En la actualidad existen numerosos métodos de obtención de grafeno, los cuales se pueden agrupar en dos bloques:

1. **Métodos *bottom-up* (ascendentes):** consisten en “crecer” la lámina de grafeno a partir de la descomposición de unidades gráficas básicas como hidrocarburos, crecimiento epitaxial, precipitación, etc. Se parte de moléculas pequeñas, generalmente en forma gaseosa, para formar láminas de grafeno.
2. **Métodos *top-down* (descendentes):** se emplea grafito como material de partida y mediante diversos tratamientos físicos y químicos se obtiene la lámina de grafeno [6].

En la Figura 1.2 se presentan, de manera esquemática, estos métodos [7].

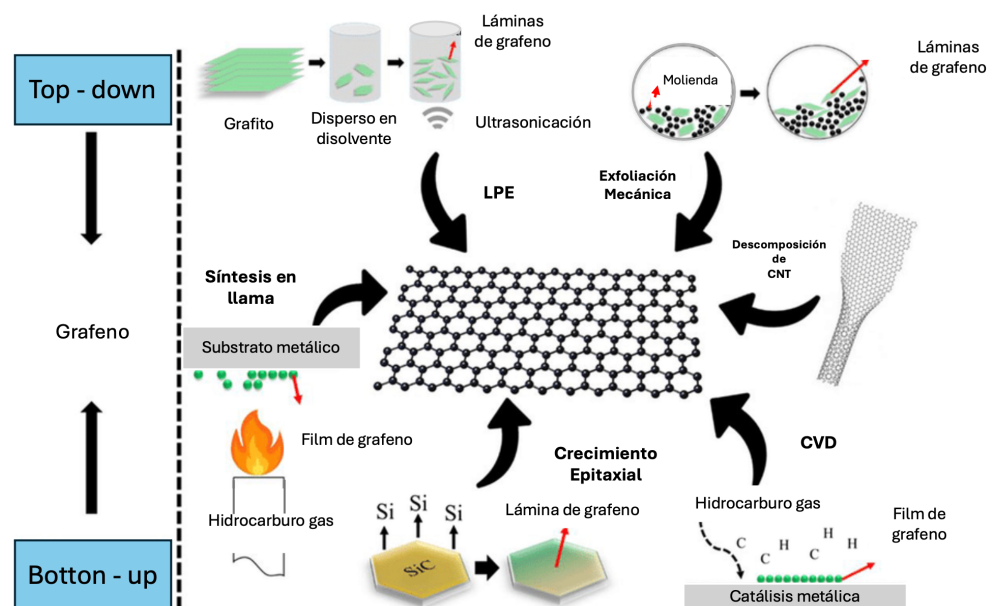


Figura 1.2.- Métodos de síntesis de grafeno (*top-down* vs. *bottom-up*)

Sin embargo, ninguna de las metodologías de producción indicadas es “perfecta”. Generalmente, aquellas que dan lugar a láminas de gran calidad no posibilitan una producción elevada a precio razonable. Por otro lado, las que sí permiten síntesis a gran escala no alcanzan los mismos niveles de calidad, ya que se obtienen láminas con defectos

y, por tanto, con peores propiedades. Este hecho no tiene por qué ser negativo, ya que no todas las aplicaciones del grafeno necesitan del mismo grado de perfección estructural de sus láminas. Es por ello que el método de síntesis de grafeno se selecciona en función de las propiedades exigidas por cada una de sus potenciales aplicaciones. En la Figura 1.3 [8] se muestra un gráfico que relaciona la calidad y el coste de los materiales grafénicos con los principales métodos de obtención.

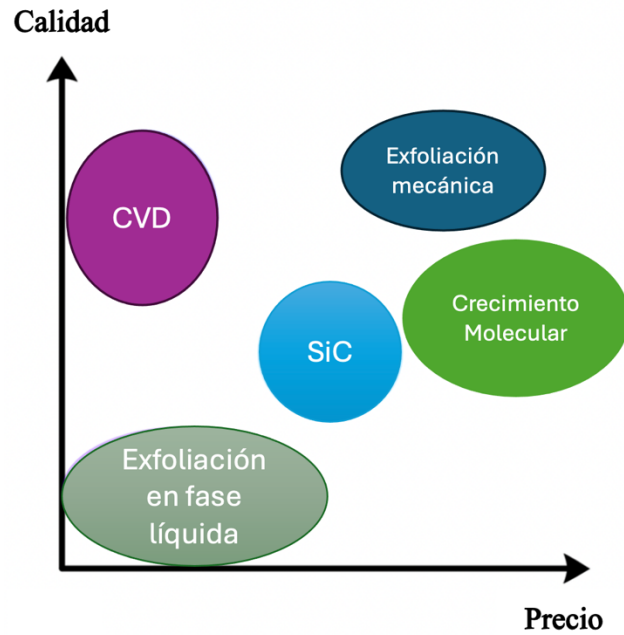


Figura 1.3.- Relación coste-calidad de los principales métodos actuales de fabricación de grafeno

Dentro de las metodologías *bottom-up* uno de los procedimientos existentes es la descomposición térmica de carburo de silicio (SiC). El tratamiento térmico de sus cristales provoca la evaporación de los átomos de silicio, consiguiéndose una grafitización parcial de la lámina superior al producirse una reorganización de los átomos de carbono. El principal problema de este método es el control sobre el número de láminas, la separación entre éstas y el sustrato y su depósito en otros sustratos.

El depósito químico en fase vapor (CVD) también forma parte de la familia de las técnicas *bottom-up*. Consiste en la descomposición a altas temperaturas de hidrocarburos, generalmente metano, sobre un sustrato metálico (comúnmente cobre o níquel). Una vez producida la descomposición, los átomos de carbono se reorganizan dando lugar a una o varias láminas de grafeno. A pesar de ser un proceso que alcanza altas temperaturas (superiores a 1.000 °C) se emplea bastante, debido a la alta calidad del grafeno que se

consigue y a la posibilidad de transferirlo a una gran variedad de sustratos. Además, es una metodología fácilmente escalable.

En lo que respecta a los métodos *top-down* destaca la exfoliación mecánica, ya explicada anteriormente. Debido a las desventajas asociadas, una alternativa viable es la exfoliación en fase líquida de Gr que consiste en aumentar la distancia entre sus láminas, debilitando las fuerzas de Van der Waals que las unen, consiguiendo separar posteriormente las láminas de grafeno (generalmente mediante ultrasonidos). Entre las distintas estrategias que existen para separar dichas láminas destaca la intercalación de pequeñas moléculas (NaCl, SbF<sub>5</sub>, AsF<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etanol o ácido acético entre otras) o polímeros. De esta manera se generan compuestos de intercalación de grafito que son fácilmente exfoliables mediante ultrasonidos. El principal inconveniente de esta metodología es que los compuestos de intercalación necesitan largos tiempos de ultrasonidos, lo que impacta de forma negativa en el tamaño y calidad de las láminas ya que éstas son pequeñas y presentan muchos defectos estructurales. Sin embargo, es un método barato y permite obtener elevados rendimientos.

Los largos tiempos de ultrasonidos mencionados anteriormente pueden reducirse si previamente se oxida el grafito. Al oxidarlo siguiendo la ruta química, prácticamente se triplica la distancia interlaminar entre las capas de dicho material de partida (pasando de 0,335 a aproximadamente 0,9 nm [9]) debido a la incorporación de numerosos grupos funcionales oxigenados que dan lugar a óxido de grafito (GrO). Además, aumenta la hidrofilia de las láminas favoreciendo su exfoliación para obtener óxido de grafeno (GO).

También existe otra alternativa para exfoliar el grafito sin tener que recurrir a la vía química que consiste en la utilización de disolventes, generalmente orgánicos. Para ello, el grafito se dispersa en el disolvente seleccionado y gracias a la aplicación de ultrasonidos se consiguen separar sus láminas, obteniéndose grafeno.

### 1.1.2.- Propiedades

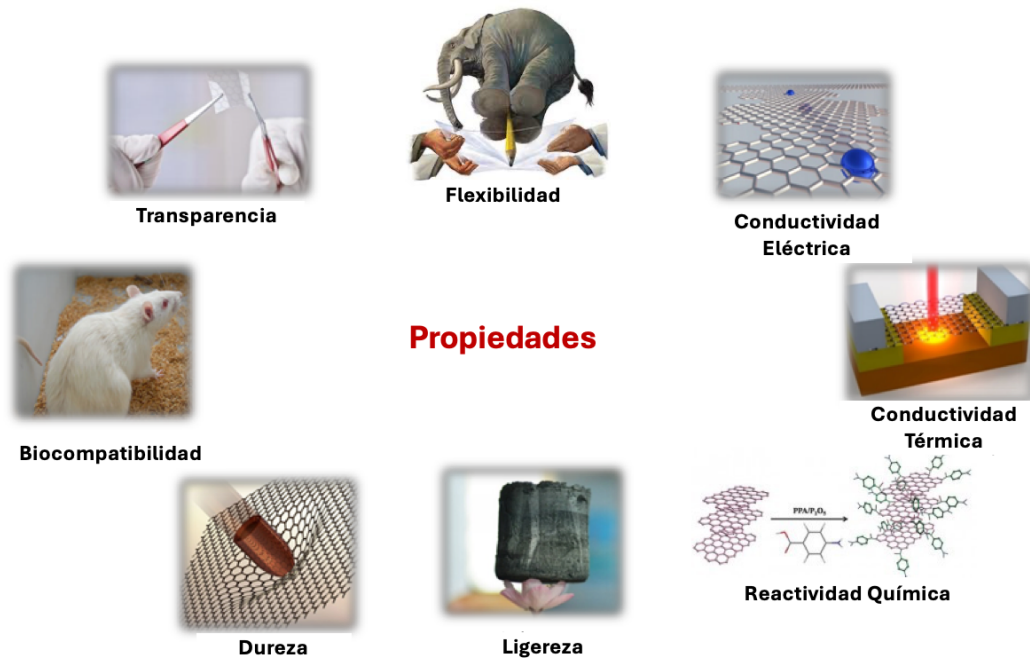


Figura 1.4.- Esquema de las propiedades del grafeno

Como ya se ha mencionado anteriormente, el grafeno es el cristal bidimensional más delgado de la naturaleza (su espesor corresponde a un único átomo de carbono) [2].

Numerosos estudios han documentado su excepcional conductividad electrónica y sus buenas propiedades mecánicas, convirtiéndolo en un material de gran utilidad. Una de las razones por las que la investigación sobre grafeno avanza tan rápido es debido a que las técnicas de laboratorio utilizadas para obtenerlo con un grado de calidad elevada son muy sencillas y asequibles. Muchas de sus características han excedido los valores encontrados en otros materiales de prueba. Así, presenta total impermeabilidad a los gases, densidades de corriente eléctrica extraordinariamente altas (un millón de veces mayores que en el cobre), es muy fácil de funcionalizar químicamente, etc [1].

Todo esto le confiere las extraordinarias propiedades que se muestran en la Figura 1.4 y que se describen a continuación.



- *Propiedades eléctricas*

Una de las características más destacables del grafeno es su elevada conductividad eléctrica, lo que favorece su aplicación en el campo de la electrónica. Esta propiedad viene determinada por la posición del nivel de Fermi y su estructura de bandas electrónicas. El nivel de Fermi es el nivel energético más alto ocupado. Los desocupados forman la banda de conducción y los ocupados de mayor energía conforman la banda de valencia. En los metales ambas bandas se solapan. En los no metales aparece un *gap*, o salto energético, que dificulta el paso de una banda a otra. En el caso del grafeno, su banda electrónica lo sitúa entre los metales y los semiconductores. Tienen un *gap* nulo que hace que se comporte simultáneamente como un metal y como un semiconductor, en el que los electrones se mueven a grandes velocidades.

- *Propiedades térmicas*

El grafeno es también muy buen conductor del calor, superando a todos los materiales conocidos, ya que su conductividad térmica se encuentra en torno a los  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (12 veces mayor que la del cobre que es  $400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [2].

- *Propiedades mecánicas*

Es muy resistente desde el punto de vista mecánico. Presenta una resistencia mecánica de  $42 \text{ N m}^{-1}$  (tensión a rotura), mientras que una hipotética lámina del acero más resistente, del mismo espesor que el grafeno, tendría una resistencia de  $0,40 \text{ N m}^{-1}$ . Es por ello por lo que se puede decir que el grafeno es unas 100 veces más resistente [1].

- *Otras propiedades*

Además de las propiedades mencionadas anteriormente, también destacan las siguientes:

- Flexibilidad y transparencia
- Es capaz de soportar tensiones muy elevadas sin romperse
- Impermeabilidad
- Soporta la energía ionizante
- No sufre apenas efecto Joule
- Reacciona químicamente con otras sustancias para formar compuestos con propiedades muy interesantes.

### 1.1.3.- Aplicaciones

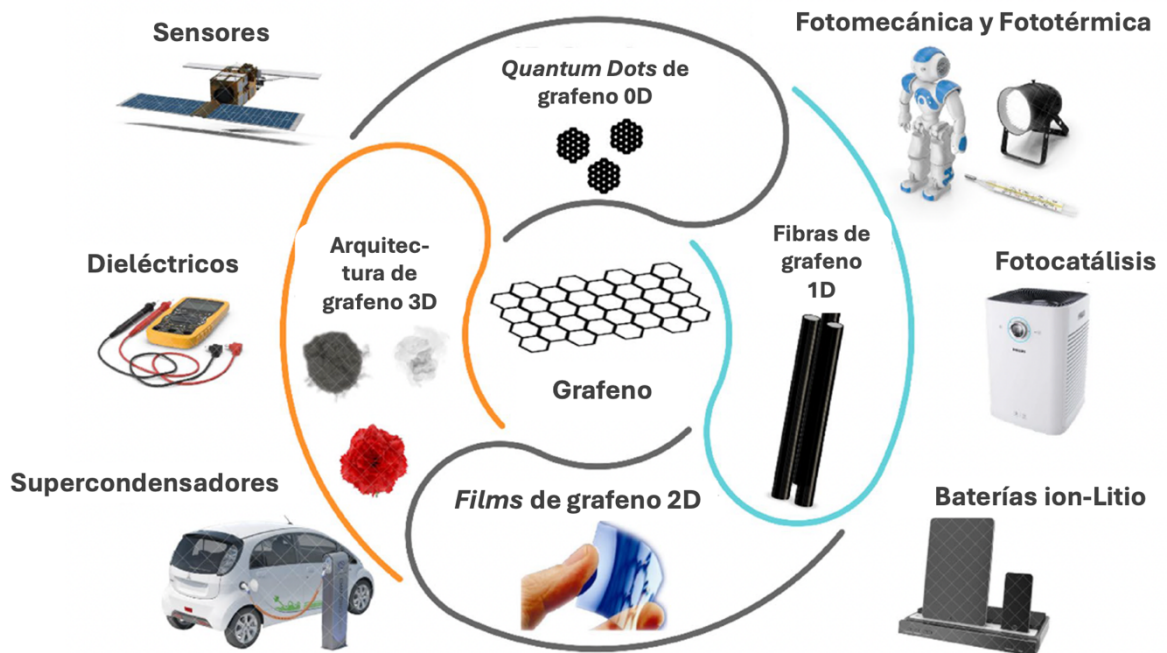


Figura 1.5.- Principales aplicaciones del grafeno

Debido a las excepcionales propiedades enumeradas en el apartado anterior y a su gran versatilidad, el grafeno está presente en diversidad de aplicaciones. Tiene la ventaja (frente a otros materiales) de que puede producirse en grandes cantidades, a precios competitivos y con un alto grado de pureza u homogeneidad en la muestra.

Se ha pasado de las muestras obtenidas por Geim y Novoselov con cinta adhesiva, cuyo precio comercial por gramo excede el producto interior bruto (PIB) por año de la Unión Europea (UE), a métodos de producción a gran escala más competitivos que facilitan su uso.

Se habla de grafeno en electrónica por su facilidad de transmitir datos a gran velocidad. En pantallas flexibles, sensores, células fotovoltaicas, etc. También destacan los excelentes resultados en sistemas de almacenamiento de energía y como refuerzo en la industria del automóvil y aeronáutica. En la Figura 1.5 se muestra un pequeño esquema de estas aplicaciones [10].

En otros campos, como en el de la salud, también muestra un gran potencial para diferentes aplicaciones, desde biosensores hasta el transporte de fármacos.

El grafeno es un cristal único, debido a la combinación de propiedades tanto mecánicas como electrónicas muy superiores a las de cualquier otro material, y es por ello

por lo que se espera que, además de sustituir a otros materiales en aplicaciones ya existentes, aparezcan otras nuevas para él mismo consiguiendo el desarrollo de nuevas tecnologías [2].

## **1.2.- Síntesis de materiales grafénicos por vía química**

Sintetizar una única lámina de grafeno y con una perfección que satisfaga sus propiedades teóricas es algo muy difícil, puesto que casi siempre el material obtenido presentará defectos. Aun así, sigue siendo un material extraordinario porque dichos defectos le dan aún más posibilidades de utilización.

El G con defectos ve disminuida su conductividad eléctrica, pero aun así puede rentabilizarse en aplicaciones en las que sería imposible utilizar el grafeno en sí. Los defectos facilitan la preparación de suspensiones estables de G en determinados disolventes sin necesidad de usar surfactantes aportando ventajas en determinadas aplicaciones, tales como pilas de combustible o baterías. Además, su alta sensibilidad a pequeñas variaciones en la química superficial también es beneficiosa en algunos casos como en sensores o en administración de fármacos. Si el G tiene pliegues o arrugas se produce un aumento en el área superficial del material, lo cual es deseable para aplicaciones como el desarrollo de supercondensadores. También la presencia de grupos funcionales en el G permite que reaccione selectivamente con numerosos compuestos [2].

La manera más eficaz de obtener el grafeno “imperfecto” (con defectos) es mediante la ruta química. Esta metodología consiste en partir de grafito (Gr) y oxidar sus láminas agregando grupos funcionales entre las mismas para conseguir separarlas y formar óxido de grafito (GrO). Una vez incrementada la distancia interlaminar, se exfolia el material (formando GO) y se reduce eliminando estos grupos obteniendo óxido de grafeno reducido (rGO). En la Figura 1.6 se muestra un esquema de este procedimiento [2].

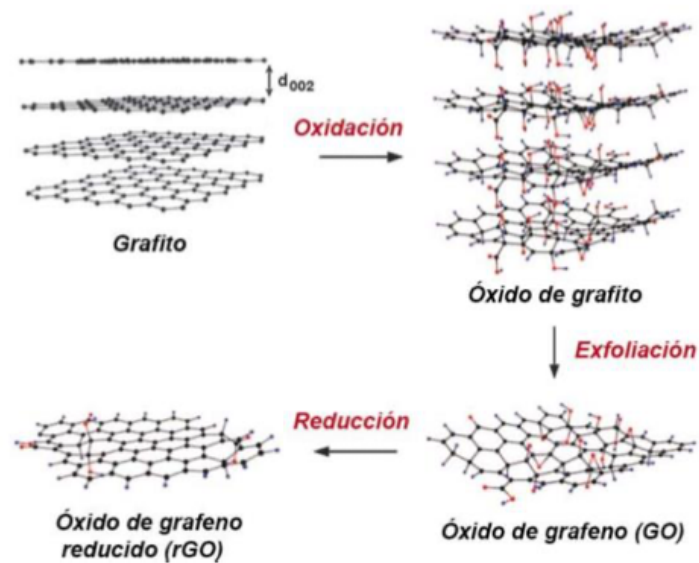


Figura 1.6.- Ruta química de síntesis de materiales grafénicos

La estructura del óxido de grafito (considerado como producto “intermedio” en esta ruta de síntesis) es similar a la del grafito de partida, con la diferencia de que los planos de los átomos de carbono están “decorados” con grupos funcionales oxigenados, permitiendo así incrementar la distancia interlamina entre ellos y dotarlos de carácter higroscópico e hidrófilo.

Estas láminas pueden ser dispersadas y exfoliadas en agua (o en un disolvente adecuado) mediante la aplicación de ultrasonidos, dando lugar al denominado óxido de grafeno, el cual debido a propiedades como elevada área superficial y facilidad de dispersarse en diversos disolventes, ha encontrado aplicación en diferentes campos como en medicina para el desarrollo de biosensores basados en GO, en medioambiente para desarrollar catalizadores que eliminen los gases contaminantes, en construcción para mejorar las propiedades del cemento Portland, etc [11].

### 1.2.1.- Síntesis de óxido de grafeno (GO)

Como se ha mencionado anteriormente, dentro de la familia de los materiales grafénicos se encuentra el óxido de grafeno. Este puede ser considerado un precursor del G o un material grafénico en sí mismo ya que, realmente, es un G decorado con grupos oxigenados.

Gracias a la presencia de estos grupos funcionales en su superficie, el GO puede utilizarse como material de partida en la síntesis de derivados del grafeno o incluso en

aplicaciones avanzadas tales como administración de fármacos o materiales de alta temperatura.

El GO tiene una estructura de carbono en capas con grupos funcionales oxigenados tanto en los planos basales como en los bordes del plano. Al igual que ocurre en cualquier material de carbono 2D, el GO puede tener una estructura de una única capa o de varias.

El GO se suele sintetizar en dos pasos. En primer lugar, se oxida el grafito, normalmente con agentes químicos en medio ácido, obteniéndose el óxido de grafito y posteriormente ese GrO se dispersa y exfolia dando lugar a GO. Una vez obtenido, el GO se puede mantener en suspensión (generalmente acuosa), secar y moler para obtener polvo de GO o secarlo previo depósito en finas láminas obteniendo películas de GO. En la Figura 1.7 se muestra un ejemplo de cada uno de estos GO [11].



Figura 1.7.- a) Suspensión acuosa de GO; b) GO en polvo y c) película de GO

Las propiedades de este material dependen del método empleado para su obtención, lo cual también influye en la cantidad y tipo de grupos oxigenados presentes. Al contrario que el grafeno, el GO es hidrófilo y, por lo tanto, es relativamente sencillo preparar una suspensión de GO en agua o disolventes orgánicos [2]. Los GO altamente oxidados son muy buenos aislantes eléctricos con un *bandgap* de aproximadamente 2,2 eV [11].

#### **1.2.1.1.- Oxidación del grafito (Gr)**

La oxidación del grafito es la primera etapa en la síntesis del GO. Los métodos más empleados en la actualidad para oxidar este material se conocen desde hace más de medio siglo, y si bien pueden tener alguna modificación, fundamentalmente no han cambiado. Estos son el método Hummers [12], el Staudenmaier [13], el Brodie [14] y el Hofmann [15]. En todos ellos se emplean ácidos y agentes oxidantes fuertes. Todos los GrO obtenidos por estos

métodos presentan un alto grado de oxidación, siendo los más estables los preparados siguiendo el método de Brodie [16].

Este método surgió en un intento de conocer la estructura del grafito (su fórmula y peso molecular) a través de la manera en que reaccionaba. Una de las reacciones utilizadas implicaba la adición de clorato potásico ( $\text{KClO}_3$ ) a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante ( $\text{HNO}_3$ ). Como resultado se formó un sólido marrón y Brodie observó que este material se dispersaba o bien en agua o bien en medio básico, no en medio ácido, por lo que lo denominó *ácido grafitico*.

Cuarenta años más tarde, L. Staudenmaier mejoró el método de Brodie añadiendo ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) con el objetivo de aumentar la acidez de la reacción. También añadió el  $\text{KClO}_3$  progresivamente durante el transcurso de la reacción, en lugar de en un único paso, lo que modificó la estequiometría del óxido obtenido aumentando la cantidad de oxígeno [2].

Más tarde, en 1937, Hofmann modificó el método de oxidación del Gr cambiando el  $\text{HNO}_3$  fumante por  $\text{HNO}_3$  concentrado. Esta forma de sintetizar el GrO es el método menos usado [15].

Por último, en 1958, Hummers y Offeman desarrollaron un método de oxidación alternativo que se convirtió en el más empleado en la actualidad:

- *Método Hummers*

Este método consiste en la oxidación del grafito empleando una mezcla de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) y permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ). Al reaccionar se forma un óxido de manganeso (VII) que es un agente oxidante muy selectivo sobre compuestos aromáticos saturados y tiene importantes implicaciones en la estructura del grafito y en los mecanismos de reacción que ocurren durante la oxidación [12].

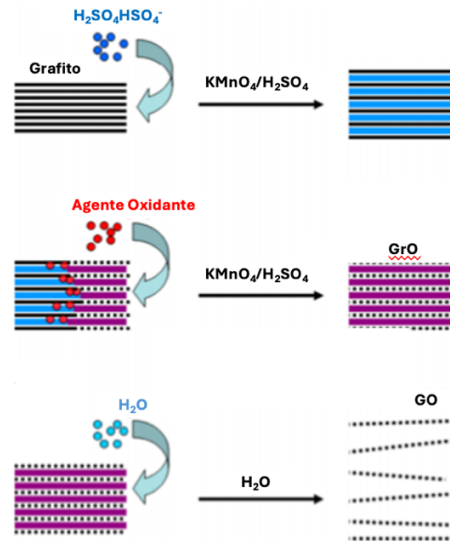


Figura 1.8.- Esquema del mecanismo de síntesis de GO a partir de grafito siguiendo el método Hummer

En la Figura 1.8 se muestra un esquema del mecanismo de obtención del GO siguiendo el método de Hummers [17]. Este método es más oxidante que los anteriores, lo que facilita la posterior exfoliación o separación de las láminas del GO resultante.

Como se mencionó anteriormente, en la actualidad se emplean métodos que presentan algunas modificaciones respecto a los originales. En lo que respecta al método Hummers, en algunos casos se ha duplicado la proporción de  $\text{KMnO}_4$  o se ha usado como medio ácido una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  9:1), duplicando otra vez la proporción de  $\text{KMnO}_4$  [2].

A pesar de estas modificaciones cabe resaltar que, en más de 50 años, en lo fundamental no se han producido prácticamente cambios. La mayor parte de estas pequeñas modificaciones se realizaron para aumentar el grado de oxidación del grafito y, por lo tanto, su hidrofilia, o con el objetivo de reducir la emisión de gases tóxicos durante el proceso.

Cabe resaltar, que en función del método de oxidación que se elija, se verán influenciadas las características estructurales tanto del GrO como del GO resultante.

### ***1.2.1.2.- Exfoliación del óxido de grafito (GrO)***

El óxido de grafito es higroscópico e hidrófilo, por lo que las moléculas de agua pueden intercalarse fácilmente entre sus láminas aumentando así la distancia entre las mismas (en función de la humedad a la que se expongan). Es por ello que, para conseguir una exfoliación eficiente de este material intermedio es necesario someterlo a ultrasonidos o

a agitación mecánica para favorecer la separación eficiente de las láminas que lo conforman (de 6 o 12 Å) [2].

En ambos casos es clave optimizar el tiempo del tratamiento correspondiente ya que dicho parámetro impacta de manera directa en el tamaño y calidad estructural de las láminas de GO resultantes.

### 1.2.1.3.- Estructura y propiedades del óxido de grafeno (GO)

Si se compara el grafeno con el óxido de grafeno, este último contiene muchos más grupos funcionales oxigenados y por ello su estructura es más complicada [18]. En función del tipo de grafito empleado como material de partida y las condiciones en las que se produzca su oxidación, el GO resultante tendrá diferentes características. Debido a esto, no existe un consenso a la hora de definir cuál es la fórmula molecular, la estructura, el tipo y la distribución de los grupos oxigenados en el GO. Se debe hablar de óxidos de grafeno y no únicamente de óxido de grafeno ya que entre dos GOs pueden existir grandes diferencias.

Actualmente, el modelo más aceptado incluye grupos epoxi (1,2-éter), carbonilo e hidroxilo distribuidos al azar a través del plano basal de las láminas de GO y carboxilos y carbonilos en el borde de dichas láminas (Figura 1.9) [19].

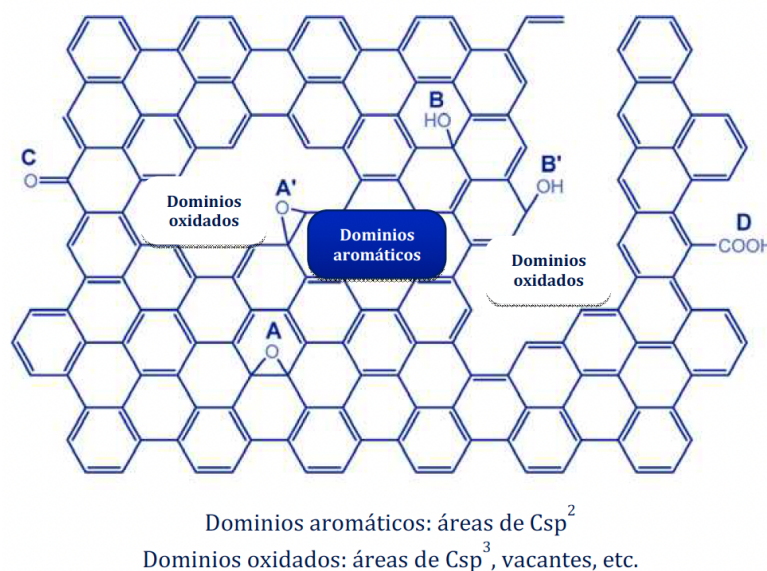


Figura 1.9.- Estructura esquemática del GO con grupos oxigenados: A, epoxi en el interior de los dominios aromáticos; A', en el borde de los dominios aromáticos; B, hidroxilos localizados en los dominios aromáticos; B', en el borde de los dominios; C y D carbonilos y ácidos carboxílicos, respectivamente, en el borde de los dominios aromáticos



Este material, fundamentalmente debido a la riqueza de su composición química, cuenta con un gran abanico de propiedades que lo convierten en un material con múltiples aplicaciones. Entre ellas destacan:

- Hidrofilia debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados.
- Carácter anfifílico. Esta es una propiedad de los tensoactivos que pueden tanto atraer como repeler el agua.
- Es susceptible de ser funcionalizado tanto de manera covalente como no covalente.
- Carácter fluorescente.
- Su conductividad depende de sus propiedades químicas y físicas. En principio es un material aislante, pero al reducirlo para obtener grafeno u óxido de grafeno reducido (rGO), puede pasar a ser un material semiconductor e incluso un semimetal.

Tiene aplicación en biomedicina (fabricando biosensores gracias a su carácter fluorescente), en catálisis (en sistemas fotocatalíticos), en medioambiente (para limpieza de aguas), etc [11].

### **1.2.2.- Reducción del óxido de grafeno**

El GO es susceptible de ser reducido y/o funcionalizado siendo por ello considerado un excelente precursor de materiales grafénicos. Los grupos oxigenados introducidos para exfoliar el Gr tienen que ser eliminados posteriormente para restaurar la estructura aromática en los planos y así obtener el grafeno.

Como ya se ha explicado con anterioridad, el GO es un aislante eléctrico debido a la pérdida de aromaticidad experimentada tras la introducción de dichos grupos oxigenados. No obstante, se puede recuperar mediante la restauración de los enlaces C-C con hibridación  $sp^2$ . Esto hace que una de las reacciones más importantes en el proceso de preparación del grafeno a partir de GrO sea la eliminación de estos grupos funcionales.

Los productos resultantes también contienen defectos, en mayor o menor medida, o restos de grupos funcionales. Es por ello que no es estrictamente correcto denominarlos grafeno, siendo más adecuado el término óxido de grafeno reducido o material grafénico.

Es fácil distinguir un rGO de un GO mediante observación visual. Una película de rGO presenta un brillo metálico que no tiene el GO (este es marrón y semi-transparente). Esto se debe a que al producirse una mejora drástica de la conductividad y de la

concentración y movilidad de los portadores de carga mejora la reflexión de la luz incidente. Además, la reducción de una suspensión de GO da lugar a un precipitado negro debido al incremento de la hidrofobicidad por disminuir el número de grupos funcionales polares (Figura 1.10) [20]. Por ello, el rGO no se puede dispersar en disolventes polares, siendo lo más común suspenderlo en mezclas de H<sub>2</sub>O/dimetilformamida (DMF).

Los procesos para llevar a cabo la reducción de GO pueden englobarse en dos grandes grupos: químicos y térmicos. En ambos se obtienen productos similares al grafeno en lo que respecta a su estructura y, en consecuencia, en sus propiedades eléctricas, térmicas y/o metálicas.

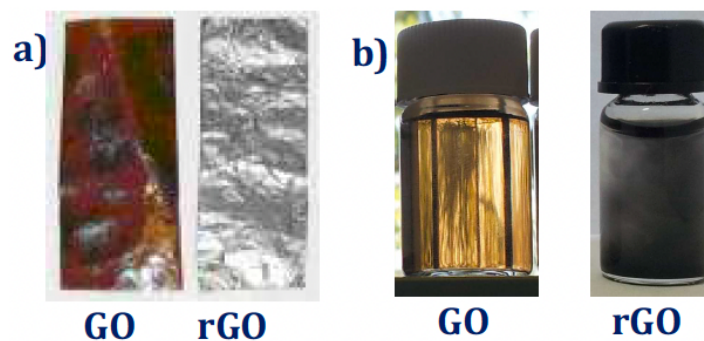


Figura 1.10.- Imágenes de a) películas de GO y rGO y b) suspensión de GO y rGO

- *Reducción química:* en este tipo de tratamientos se emplean agentes químicos reductores, como el monohidrato de hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O). Sin embargo, y debido a su alta toxicidad, no es recomendable su uso para la reducción de grandes cantidades de GO. Es por ello que, en los últimos años se ha potenciado el empleo de otros agentes reductores como el borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) o el ácido ascórbico (vitamina C). Los principales inconvenientes de la reducción química es que no asegura la completa eliminación de los grupos funcionales oxigenados y que puede introducir otro tipo de heteroátomos (en particular nitrógeno cuando se emplea hidracina) en la estructura de las láminas de material grafénico resultante (rGO) [21]. Además, requiere de un proceso bastante laborioso de lavado para eliminar los productos de reacción. Debido a estos inconvenientes, se han desarrollado otros métodos como la reducción fotocatalítica, donde los GOs se reducen mediante reacciones fotoquímicas. También existen métodos de reducción del GO que no implican agentes reductores o fotocatalizadores, por lo que evitan los subproductos de reacción y las etapas de purificación, como puede ser la reducción electroquímica, la cual puede llevarse a cabo en una celda electroquímica normal a temperatura ambiente.

Otro método que comparte estas ventajas es la reducción solvotermal. Este se realiza en un recipiente sellado herméticamente, de modo que el disolvente puede alcanzar una temperatura mayor a la de su punto de ebullición. Con este método se obtiene un rGO que ha recuperado parcialmente la estructura aromática y ha perdido sus grupos funcionales. Tiene la ventaja de que se puede emplear agua como disolvente (tratamiento hidrotermal).

- *Reducción térmica*: consiste en someter al GO a un programa de temperaturas controlado. Se puede llevar a cabo bajo un amplio abanico de parámetros experimentales, siendo la temperatura (T) el más importante ya que influye directamente en el grado de reducción alcanzado. También hay que seleccionar la atmósfera inerte en la que llevar a cabo el tratamiento (vacío, N<sub>2</sub>, He, Ar, H<sub>2</sub>, ...) y la fuente de calor a emplear (hornos eléctricos, hornos microondas, láseres, plasmas, corrientes eléctricas o puntas de AFM calientes). Dependiendo de las condiciones utilizadas, el material grafénico resultante (TRGO) tendrá distintas propiedades.

Es importante destacar que los tratamientos térmicos pueden aplicarse directamente sobre el GrO, exfoliando y reduciendo en una sola etapa este producto intermedio, sin necesidad de emplear reactivos químicos para dar lugar a los materiales denominados TRGOs. La exfoliación térmica del óxido de grafito se produce por la rápida expansión de los gases generados al descomponerse los grupos funcionales oxigenados (CO, CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O). Estos gases originan una presión interlamina elevada que provoca su separación.

A pesar de tener múltiples ventajas, la reducción térmica también presenta algunos inconvenientes a tener en cuenta (dependiendo de la aplicación), destacando la presencia de defectos estructurales y vacantes en el material final como consecuencia de la brusca eliminación de los grupos funcionales. A pesar de ello, a temperaturas superiores a 1000 °C se favorece la restauración de la red aromática de Csp<sup>2</sup> lo que influye de manera positiva, por ejemplo, en el incremento de la conductividad eléctrica (del orden de 2.300 S m<sup>-1</sup>) [2].

### **1.3.- Caracterización físico-química de los materiales grafénicos**

Existe una gran variedad de técnicas para caracterizar los materiales grafénicos y obtener así información sobre sus propiedades físico-químicas en términos de morfología, textura, química superficial, conductividad eléctrica, etc.

- *Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)*

La microscopía de fuerza atómica (AFM de sus siglas en inglés: *Atomic Force Microscopy*) es una microscopía de proximidad, en la que el microscopio que se emplea es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas de interacción, atractivas y repulsivas [22].

Se fundamenta en una punta afilada que rastrea la superficie de la muestra a una distancia de decenas de nm hasta Å. Las interacciones entre la punta y la muestra permiten realizar un mapeo por su superficie y estudiar sus propiedades. Concretamente, controla la fuerza que experimenta la punta al acercarse a la superficie del material. El sistema de detección no mide la fuerza directamente, sino que detecta la deflexión de la sonda o cantiléver que contiene la punta.

En función de cómo sea la interacción entre la punta y la superficie de la muestra, se establecen tres modos de trabajo: de contacto, de no contacto o *tapping* (modo de contacto intermitente) [23].

Esta técnica se utiliza principalmente para registrar la topografía de la muestra. Si se aplica al óxido de grafeno (como es el caso de este trabajo) proporciona información acerca de la altura, tamaño y número de láminas que lo conforman [24].

En cuanto a su funcionamiento e instrumentación, el esquema básico se muestra en la Figura 1.11 [25]. Las fuerzas de interacción entre la superficie de la muestra y la punta causan deflexiones del cantiléver y son medidas con un sensor de distancia con resolución nanométrica. La medición en continuo de los movimientos del cantiléver durante el rastreo produce imágenes de la superficie de la muestra con una resolución muy alta.

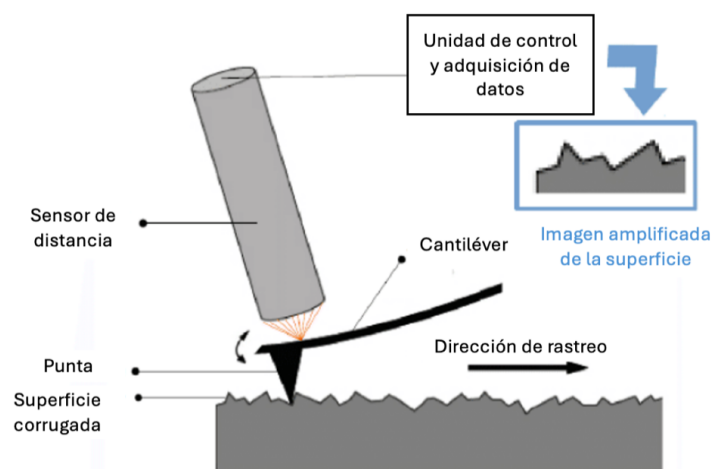


Figura 1.11.-Esquema del funcionamiento del AFM

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

La microscopía electrónica de barrido (SEM de sus siglas en inglés: *Scanning Electron Microscopy*) permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra superando las limitaciones del ojo humano, proporcionando así información acerca de la morfología y superficie externa de los materiales.

Se fundamenta en hacer incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra y realizar un barrido de ésta. Posteriormente, se detecta la respuesta del material al impacto de dicho haz. Al ser impactada, la muestra produce una serie de señales que son registradas por los diferentes detectores del equipo, donde cada señal ofrece información independiente.

En cuanto a los estudios que se pueden realizar con esta técnica, se puede afirmar que los resultados obtenidos aportan información topográfica, morfológica, de composición química, de cristalografía (estructura y orientación de grano) y de dinámica de reacciones (experimentos *in situ*).

Un equipo SEM funciona de la siguiente manera: se genera un haz de electrones de alta energía que se focaliza con un sistema de lentes para hacerlo incidir sobre la muestra. Ésta generará, a su vez, electrones (de dos tipos, secundarios y retro-dispersados) como respuesta al impacto y dichos electrones saldrán de la muestra siendo detectados por un detector. En la Figura 1.12 se muestra un esquema de este funcionamiento [26].

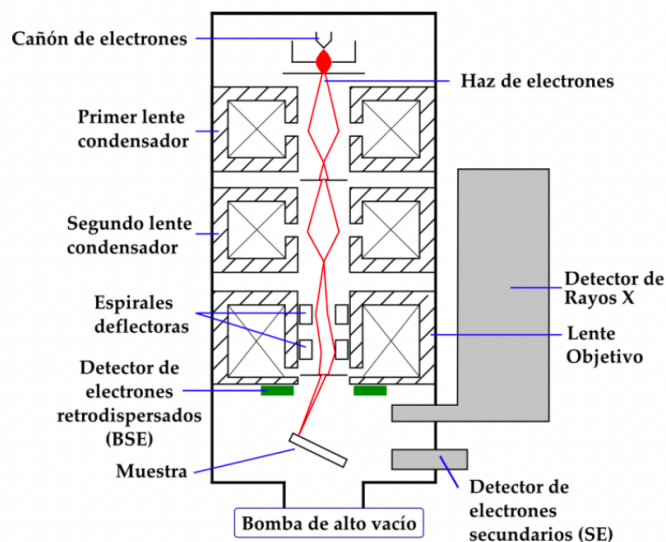


Figura 1.12.- Esquema de funcionamiento de un equipo de SEM

- *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS de sus siglas en inglés: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de análisis superficial (profundidad de penetración en el material de hasta 10 nm) que proporciona información sobre el entorno atómico característico de cada elemento (en particular de los átomos de C) y sobre la composición atómica superficial de la muestra (grupos funcionales oxigenados, nitrogenados, etc).

El fundamento de esta técnica se encuentra en el efecto fotoeléctrico. Cuando un fotón incide sobre un átomo pueden ocurrir tres fenómenos diferentes: (i) que lo atraviese sin ninguna interacción, (ii) que sufra dispersión al “chocar” con un electrón de un orbital atómico o (iii) que interaccione con un electrón de un orbital atómico de tal forma que se produzca una transferencia total de energía del fotón al electrón, dando lugar a la fotoemisión del electrón atómico. Es en este último (Ecuación 1.1) fenómeno en el que se fundamenta esta técnica, detectándose la velocidad con la que el electrón fotoemitido llega al detector. Finalmente, se mide la diferencia de energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) y la energía cinética del electrón fotoemitido ( $E_K$ ) para estimar la energía de ligadura ( $E_B$ ) [27]:

$$E_B = h\nu - E_K \quad (1.1)$$

Su principal aplicación es conocer la composición de la superficie de la muestra. Aporta información acerca del entorno o ambiente químico en el que se encuentra un determinado átomo de un elemento identificando el compuesto químico del que forma parte.

Para realizar un análisis XPS se necesita una fuente de excitación que proporcione fotones de energía bien definida, siendo frecuentemente una fuente de rayos X. Esto provocan la emisión de electrones de la superficie de la muestra que son dirigidos a un analizador donde se analizará su energía. Este está constituido por lentes, un analizador de energía y un sistema detector multicanal. Todo ello se hace en una cámara de alto vacío [28]. En la Figura 1.13 se muestra un esquema de sus componentes principales [29].

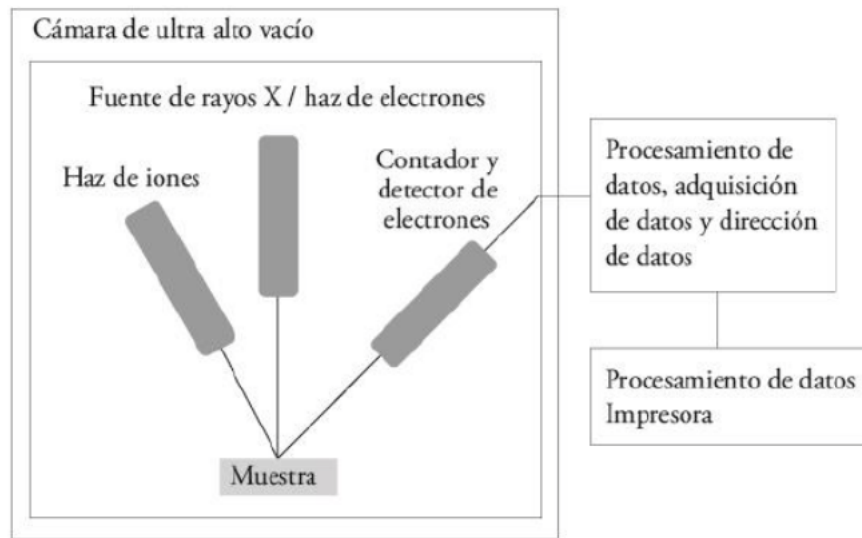


Figura 1.13.-Esquema de los componentes del instrumento de XPS

#### 1.4.- Materiales gráficicos para la fabricación de sensores electroquímicos

Los sensores electroquímicos son dispositivos que convierten la información química de una muestra en señales electroquímicas leíbles que muestran cambios en el potencial, corriente y conductividad (Figura 1.14).

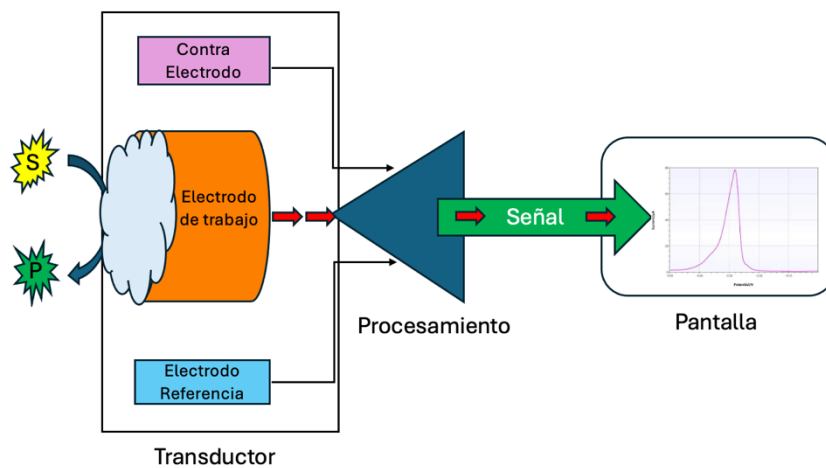


Figura 1.14.- Representación esquemática del sistema de funcionamiento de un sensor electroquímico

Estos sensores, que se pueden agrupar en voltamperométricos, amperométricos, potenciométricos e impedimétricos, tienen diferentes aplicaciones como en diagnóstico clínico, seguridad y calidad alimenticia, bioanálisis o monitoreo medioambiental [30].

Existe un creciente interés en este tipo de dispositivos entre la comunidad científica para la detección y determinación de diversos analitos, lo que explica que en los últimos años se haya producido un aumento considerable en publicaciones relacionadas con este *topic* (Figura 1.15), siendo la principal razón que explica este hecho las ventajas ofertadas por dichos sensores frente a otros métodos analíticos tradicionales y costosos (como cromatografía líquida o de gases (LC,GC) acopladas a espectrometría de masas (LC-MS/MS, GC-MS/MS)) principalmente en cuanto a tiempos cortos de análisis, fácil operación *in situ* y elevada selectividad/sensibilidad [31].

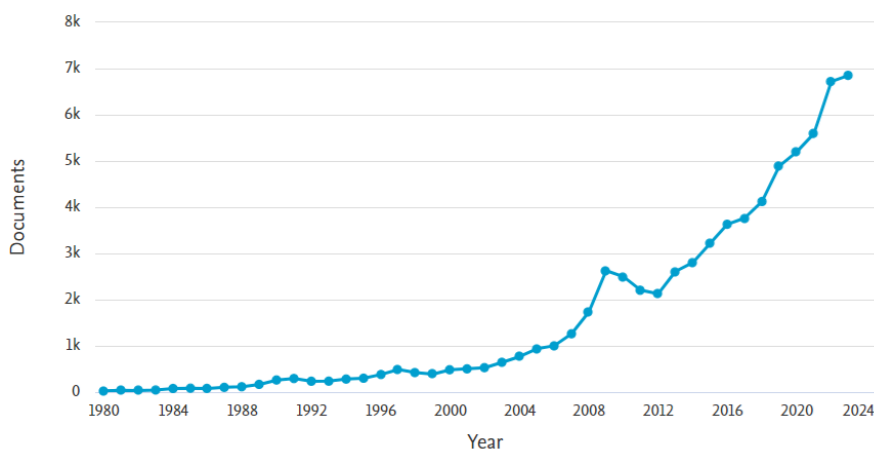


Figura 1.15.-Evolución temporal del número de publicaciones vs. sensores electroquímicos a nivel global (Fuente: Scopus)

En lo referente al diseño y fabricación de sensores electroquímicos, son numerosos los ejemplos en los que se emplean materiales de carbono como plataformas eléctricas transductoras adecuadas. En particular, los electrodos de carbono vítreo (GCE), de pasta de carbono (CPE) y los electrodos serigrafados (SPE, con el electrodo de trabajo basado en grafito) se utilizan comúnmente porque cumplen con la mayoría de los requisitos de un electrodo en estado sólido en electroquímica, como alta conductividad eléctrica, estabilidad electroquímica, cinética rápida y baja corriente de fondo [32]. Sin embargo, cuando se usan estos electrodos convencionales en algunas aplicaciones (como puede ser la detección de contaminantes emergentes en agua) se obtiene una respuesta electroquímica “deficiente” en términos de altos sobrepotenciales de los procesos redox de interés o bajas sensibilidades,



por lo que tradicionalmente se descartan cuando se desea una detección confiable de los analitos de interés.

Con objeto de hacer frente a estos problemas, un enfoque interdisciplinario muy aceptado entre los investigadores es la modificación de electrodos con diferentes materiales “activos”, como nanopartículas metálicas, polímeros conductores, nanomateriales de carbono, etc [33]. Los electrodos así modificados catalizan con éxito los procesos redox relacionados con la detección de determinados analitos, mejorando así el rendimiento de los sensores electroquímicos correspondientes, de acuerdo con diversas técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría de pulso diferencial (DPV), voltamperometría de onda cuadrada (SWV), espectroscopía de impedancia (EIS) y cronoamperometría (CA) [34].

En los últimos años ha aumentado el interés en el diseño y fabricación de sensores basados en grafeno y materiales relacionados (óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido) ya que ofrecen ventajas muy interesantes tales como elevada conductividad eléctrica, estabilidad electroquímica, alta superficie electroquímicamente activa, química superficial, fácil funcionalización, etc. Todas estas propiedades de los materiales grafénicos ofrecen la posibilidad de disponer de una amplia cartera de materiales activos “personalizados” para el diseño exitoso de sensores [35].

A pesar de todas estas ventajas, es necesario mencionar que la modificación de estas plataformas sensoras lleva implícitos ciertos inconvenientes como, por ejemplo, que es bastante complicado garantizar una distribución homogénea del modificador en la pasta que conforma un CPE o en la superficie del electrodo de trabajo de un SPE, lo que podría afectar negativamente al rendimiento electroquímico de los sensores correspondientes. Para poder hacer frente a estas limitaciones, y con el propósito de avanzar en el desarrollo y fabricación de sensores electroquímicos novedosos, se han centrado esfuerzos en la optimización de dos técnicas de fabricación alternativas y prometedoras como son el *tape casting* (TC) y el *inkjet printing* (IP).

#### **1.4.1.- Técnicas de fabricación de los sensores electroquímicos basados en materiales grafénicos**

##### ***1.4.1.1.- Drop Casting***

El *drop casting*, también conocido como técnica de “goteo”, consiste en la modificación de un electrodo para mejorar su respuesta electroquímica. En este proceso una gota de solución líquida que contiene el material activo de interés es depositada sobre el área

del electrodo a modificar (Figura 1.16). Posteriormente, se seca en una estufa para eliminar el disolvente [36].

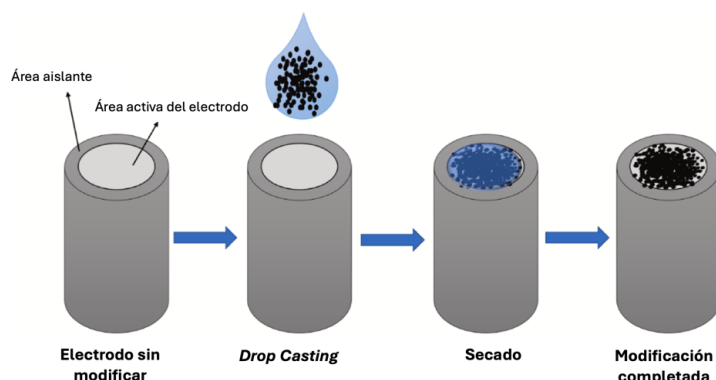


Figura 1.16.- Esquema de la modificación de un electrodo por *drop casting*

El electrodo comúnmente utilizado para ser modificado por esta técnica es el de carbono vítreo (GCE de sus siglas en inglés *Glassy Carbon Electrode*). El carbono vítreo es un material carbonoso producido por la lenta degradación térmica de ciertas resinas poliméricas curadas. Este material presenta propiedades muy interesantes, destacando su alta resistencia química y su bajísima resistencia eléctrica, las cuales son muy interesantes desde el punto de vista electroquímico.

La modificación del GCE con materiales de carbono ha atraído un gran interés para su uso en sensores electroquímicos ya que, como se explicó anteriormente, estos materiales tienen excelentes características estructurales y electrónicas tales como alta resistencia mecánica, gran área activa y conductividad excepcional [37]. Estos factores junto con la relativa sencillez y bajo coste de los procesos de modificación con materiales de carbono hacen que el GCE sea uno de los electrodos “modelo” para su uso en detección electroquímica.

#### **1.4.1.2.- Tape Casting**

El *tape casting*, o “*doctor blade process*” es un método de procesamiento de bajo coste comúnmente empleado para la elaboración de *films* o películas de bajo espesor y elevada superficie en un corto periodo de tiempo [38]. Para ello, se parte de una suspensión preparada a partir del material activo de interés, en polvo, y de ciertos disolventes (acuosos u orgánicos). En numerosas ocasiones, y con objeto de dotar a dicha suspensión de la viscosidad y propiedades reológicas requeridas, ésta puede contener también, plastificantes, defloculantes y aglomerantes [39]. Una vez formulada, la suspensión se vierte sobre una

superficie plana deslizante y con ayuda de una cuchilla o aplicador se “esparce” dando lugar a la película de anchura y espesor deseados (Figura 1.17). Ambos parámetros se definen a partir de la viscosidad de la suspensión, la altura de la cuchilla, la velocidad del sustrato móvil (a la que se mueve la cuchilla) y la velocidad de evaporación del disolvente empleado [40]. Es tras esta última etapa, cuando el *film* ya estará listo para funcionar como electrodo de trabajo de un sensor electroquímico.

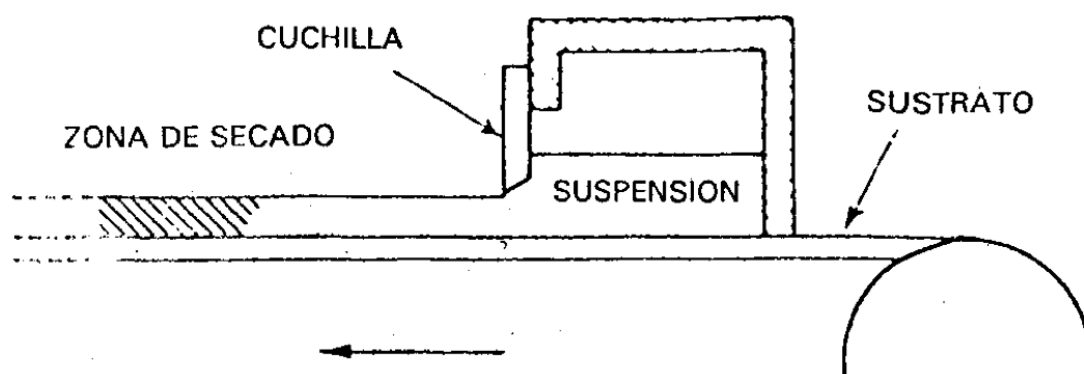


Figura 1.17.- Esquema de un sistema de *tape casting*

Algunos ejemplos de *films* fabricados por *tape casting* empleando diferentes materiales de C y/o grafénicos están formados por láminas de grafeno funcionalizadas con polímero o partículas de carbono con disolventes orgánicos que actúan como *binder* (tales como nujol o parafina) [38,41].

#### 1.4.1.3.- *Screen Printing*

El *Screen Printing* (SP) o “serigrafía” es una de las tecnologías más utilizadas para el desarrollo de plataformas de detección electroquímica de nueva generación. Esta técnica se basa en fabricar sensores fáciles de usar (desechables), flexibles o rígidos, rápidos, portátiles, altamente sensibles y rentables, sustituyendo a electrodos voluminosos tales como el GCE y reemplazando las celdas electroquímicas convencionales [42].

El principal beneficio que tienen los electrodos fabricados con esta metodología (SPE,) es la miniaturización de los volúmenes de muestra requeridos, siendo de tan solo unas pocas decenas de microlitros (Figura 1.18). Actualmente ya se han desarrollado múltiples

sensores de este tipo, tanto a nivel de laboratorio como para el mercado, ya que cuentan también con la ventaja de que son capaces de detectar los analitos de interés en tiempo real.

Para fabricar un SPE se imprimen, mediante serigrafía (utilizando una máscara) y sobre un sustrato químicamente inerte, los tres electrodos principales que forman un sensor: el electrodo de trabajo (WE), el electrodo de referencia (RE) y el contraelectrodo (CE). Esta metodología suele constar de tres pasos: (i) fabricación del electrodo serigrafiado, (ii) diseño de la superficie del electrodo serigrafiado, (iii) utilización en una aplicación de detección [43].

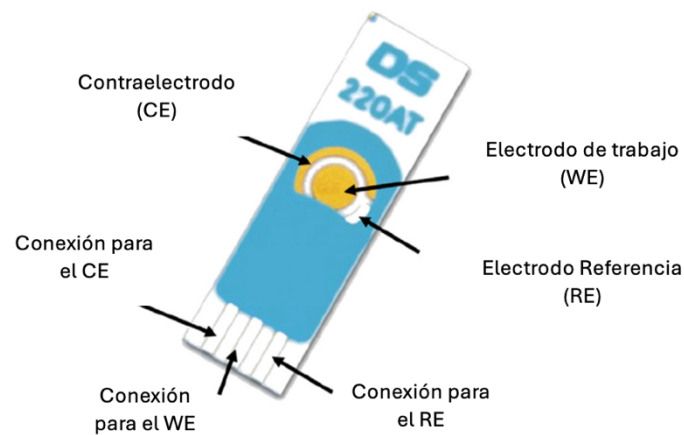


Figura 1.18.- Ilustración esquemática de un SPE

Normalmente, el electrodo de trabajo está hecho de un material de carbono que, para aplicaciones como la detección de analitos, tiene una respuesta electroquímica bastante baja. Por ello, es necesario modificarlo para conseguir un sensor efectivo, y la manera más generalizada de hacerlo es por *drop-casting*, partiendo, por ejemplo, de una dispersión de grafeno. Algunos ejemplos de dispersiones de G para modificar estos electrodos son: mezcla de GO-cisteína en agua o mezcla de platino, óxido de cobre y rGO dispersos en DMF [44].

#### **1.4.1.4.- Inkjet Printing**

La técnica de *inkjet printing*, a pesar de ser una metodología de impresión como la de *screen printing*, tiene un fundamento diferente, siendo capaz de superar algunas desventajas de la anterior. Mediante *inkjet printing* es factible simplificar enormemente el proceso de impresión, facilitando la creación de patrones de alta resolución sin contacto (evitando así el uso de máscaras) y el depósito controlado del material. Además, es una

técnica compatible con una gran variedad de sustratos, de bajo coste y que posibilita la fabricación a gran escala de sensores electroquímicos [45].

Mediante este procedimiento, se deposita un número controlado de gotas de tinta sobre el sustrato seleccionado a través de un cabezal de boquilla micrométrica, generando así capas de materiales conductores y/o dieléctricos para dar lugar a los diferentes elementos del sensor [46]. Gracias a que el procesamiento es totalmente digital, los patrones relacionados con el contraelectrodo, el electrodo de referencia y, lo que es más importante, el electrodo de trabajo se puede personalizar completamente, postulándose como una tecnología con un enfoque muy atractivo para el desarrollo de sensores electroquímicos novedosos, confiables, sensibles, selectivos, miniaturizados y de bajo coste (Figura 1.19) [47].

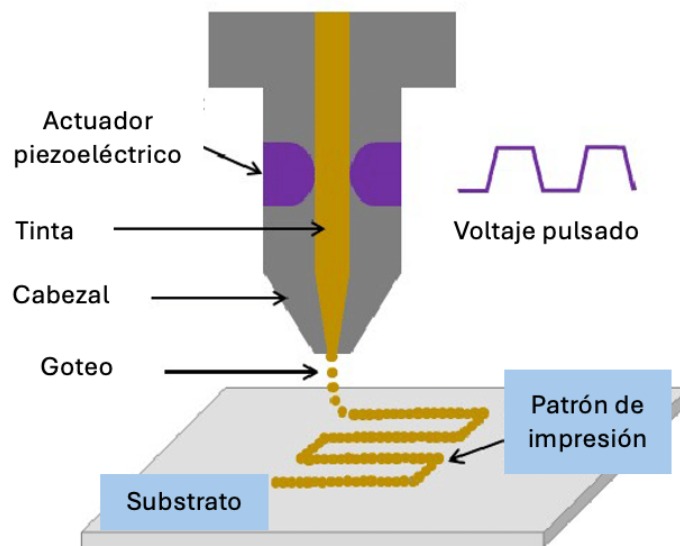


Figura 1.19.- Esquema de un sistema de impresión empleando la metodología *Inkjet Printing*

Una de las etapas claves en el diseño de sensores electroquímicos mediante IP es la selección del material activo para la impresión del WE (o fase sensora). En este punto, el grafeno y sus derivados han despertado un gran interés gracias a sus excepcionales propiedades [46]. Teniendo en cuenta el papel clave del citado WE en el rendimiento de los sensores, se está prestando especial atención al desarrollo de tintas funcionales apropiadas y patrones adecuados. Además, se optimizan también las etapas posteriores a la impresión (post-tratamientos térmicos, químicos o electroquímicos) destinados a la obtención de

plataformas de detección funcionales y con rendimiento electroquímico mejorado *vs* la detección del analito de interés.

#### **1.4.2.- Sensores electroquímicos basados en materiales grafénicos para la detección de contaminantes emergentes en agua**

En los últimos años la demanda de agua a nivel global ha aumentado considerablemente debido al notable aumento de la población, al desarrollo económico y a los cambios en los patrones de consumo (Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos, 2021). Es por ello que se espera que dicha demanda aumente entre un 20 y un 30%, con respecto a su nivel actual, en 2050.

Sin embargo, el suministro de agua potable no está garantizado para toda la población debido a la retirada de reservas, a problemas relacionados con el cambio climático (sequías e inundaciones) y, principalmente, a problemas de contaminación. La existencia de grandes cantidades de sustancias contaminantes en este recurso natural está directamente relacionada con el crecimiento mundial y la expansión industrial, por lo que la contaminación del agua es, sin duda, una consecuencia colateral del desarrollo humano y económico. Por lo tanto, es crucial prestar atención no sólo a la disponibilidad y gestión del agua sino también a su calidad.

Las aguas subterráneas y superficiales están alteradas por miles de sustancias nocivas que es necesario controlar. Es por ello que la legislación española, alineada con las directivas europeas en la materia, ha elaborado una lista de contaminantes prioritarios (RD 817/2015; European Directives 2000/60/CE and 2008/105/CE). Más allá de estas sustancias que representan un riesgo sustancial para los seres humanos a través de la ingesta de agua potable o para el medio ambiente acuático, también hay otros contaminantes que deben ser controlados, denominados contaminantes emergentes (CEs), o sustancias de preocupación emergente, los cuales han sido incluidos en las llamadas listas de vigilancia (Programa de Vigilancia de la Lista de Observación n.d.) [48]. Por lo tanto, es necesario definir y desarrollar procedimientos adecuados que permitan detectar y tratar estos compuestos, para evitar que se vuelvan contaminantes persistentes.

Los productos farmacéuticos o compuestos derivados de fármacos son uno de los grupos destacados de este tipo de contaminantes, ya que se han consolidado como productos de uso cotidiano en medicina humana y veterinaria mostrando una gran presencia en la sociedad actual [49].

Debido a lo explicado anteriormente, los sensores electroquímicos basados en materiales de carbono son uno de los mejores métodos para la detección de estos productos farmacéuticos en las aguas. Constituyen una opción versátil y viable, que cumple con prácticas sostenibles mediante el uso de volúmenes de muestra y reactivos reducidos. Algunos ejemplos de los materiales de carbono más usados como material activo en sensores electroquímicos para la detección de estos analitos son el grafeno, nanotubos de carbono, óxido de grafito, nanofibras de carbono, etc [50].

## 2.- Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es diseñar y desarrollar fases sensoras flexibles utilizando materiales grafénicos para detectar acetaminofeno (ACF) como analito de interés. Para ello se emplean dos métodos de fabricación diferentes: *Tape Casting*, como la primera metodología para desarrollar este tipo de dispositivos electroquímicos, e *Inkjet Printing* como una tecnología innovadora. Se emplea también el GCE modificado con fines comparativos.

Para lograr estos objetivos generales, se han establecido los siguientes objetivos específicos:

1. Sintetizar una suspensión acuosa de óxido de grafeno (GO) siguiendo el método de Hummers modificado (ruta química a partir de grafito comercial).
2. Obtener óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGOs, a 300 y 700 °C) a partir del GO previamente preparado.
3. Caracterizar físico-químicamente los materiales grafénicos iniciales (GO y TRGOs) en términos de tamaño lateral de lámina, morfología y química superficial. Igualmente se caracterizarán los *films* fabricados por *inkjet printing*.
4. Formular las tintas necesarias para fabricar las fases sensoras a partir de los materiales grafénicos.
5. Fabricar las fases sensoras utilizando las tintas anteriormente preparadas y empleando diferentes tecnologías de fabricación.
6. Realizar la caracterización electroquímica de las fases sensoras fabricadas por *tape casting* e *inkjet printing* empleando diferentes técnicas electroquímicas (como CV y DPV). Comparar los resultados así obtenidos con los correspondientes al GCE modificado (sensor de referencia)



## 3.- Experimental

### 3.1.- Síntesis de materiales grafénicos

Durante el desarrollo de este trabajo se han sintetizado dos tipos de materiales grafénicos (productos de partida):

- Una suspensión acuosa de óxido de grafeno de concentración 10.100 ppm.
- Dos óxidos de grafeno reducidos térmicamente, a 300°C (TRGO300) y a 700°C (TRGO700).

El procedimiento experimental seguido en ambos casos se describe a continuación.

#### 3.1.1.- Síntesis del óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafeno se sintetizó siguiendo el método de Hummers modificado (Figura 3.1). Se partió de 7,5 gramos de grafito comercial (Powder, 20  $\mu\text{m}$ , Aldrich), 7,5 g de  $\text{NaNO}_3$  y 360 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (proporción 1:1:6). Todo ello se introdujo en un matraz de tres bocas y se sometió a agitación con calentamiento.



Figura 3.1.- Matraz de tres bocas donde se realiza el método Hummers

Al mismo tiempo que se agitaba y se incrementaba la T, se añadieron poco a poco 45 g de  $\text{KMnO}_4$  (proceso muy exotérmico). Una vez alcanzados los 35 °C, la agitación se mantuvo durante 3 h (a 2.500 rpm). Tras este tiempo se añadieron 1,5 L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% (empleando para ello 47 minutos). Este proceso también es muy exotérmico y por ello, para evitar el riesgo de explosión, se mantuvo un control minucioso de la T (para que no se superasen los 54 °C).

La mezcla final se centrifugó desechando el sobrenadante. El sólido remanente se sometió a diversos lavados con agua para neutralizar el pH (tras cada lavado se centrifugó la suspensión a 3.500 rpm durante 30 minutos). Finalmente se lavó dos veces con agua Milli-Q para asegurar la limpieza del sólido.

Por último, se llevó a un volumen de 400 mL (para poder calcular la concentración) y se sometió a 8 h de ultrasonidos (Brasonic Ultrasonic Cleaner 5510E-MTH) para lograr su exfoliación (Figura 3.2).



Figura 3.2.- Brasonic Ultrasonic Cleaner 5510E-MTH

Tras el tiempo de ultrasonidos se llevó a centrifugar durante 30 min a 3.500 rpm. Se desecharon los lodos y el sobrenadante obtenido resultó ser el GO, con una concentración de 10.100 ppm.

### 3.1.2.- Preparación de óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGOs)

Una vez obtenido el óxido de grafeno, éste se secó y molió. Seguidamente, el polvo se dividió en dos muestras y se calentó en un horno tubular bajo atmósfera inerte ( $N_2$ ,  $200 \text{ mL min}^{-1}$ ) hasta  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de  $T$  de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  para eliminar el agua que pudiera contener (Figura 3.3). Posteriormente se siguió incrementando la temperatura del tratamiento con una rampa de  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  y se mantuvo a la temperatura final seleccionada ( $300$  o  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) durante una hora, para alcanzar diferentes grados de reducción en el material resultante.



Figura 3.3.- Horno tubular empleado para la etapa de reducción térmica del GO

### 3.2.- Caracterización físico-química de los materiales grafénicos

En este apartado se van a describir las técnicas de caracterización más importantes que se han empleado en este trabajo para la caracterización físico-química de los materiales grafénicos en estudio.

#### - *Microscopía de fuerza atómica (AFM)*

Mediante esta técnica se determinó la distribución de tamaños de las láminas de material grafénico que formaban parte de las suspensiones acuosas de GO. Las medidas se hicieron con un equipo comercial Cervantes AFM, Nanotec Electrónica utilizando un cantiléver de silicio de Nanosensor (PPP-NCH, PointProbe) en modo no contacto. La muestra se depositó sobre sustratos de mica y silicio que se fijaron a un soporte de acero

adaptado para el equipo. Se empleó el *software* WSxM 6 para la adquisición y el tratamiento de las imágenes.

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

La microscopía electrónica de barrido proporciona información acerca de la morfología de los materiales. Las micrografías se obtuvieron empleando un equipo Merlin Zeiss (Carl Zeiss SMT) operando a 3,0 kV.

- *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

La composición química superficial de los diferentes materiales sintetizados fue determinada por análisis XPS usando un espectrómetro VG-Microtech Multilab 3.000 (SPECS, Alemania) equipado con un analizador de electrones hemisféricos y una fuente de rayos X de Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV).

Los espectros se obtuvieron usando un equipo SPECS trabajando por debajo de  $10^{-7}$  Pa de presión.

### **3.3.- Formulación de tintas de materiales grafénicos para la obtención de fases sensoras**

- *Drop Casting* (goteo)

Esta metodología es la utilizada de manera tradicional para la fabricación de un sensor, empleando el electrodo de carbono vítreo como soporte. Para formular las tintas se prepararon tres suspensiones de 2.000 ppm a partir tanto del GO de partida como de los TRGOs (TRGO300 y TRGO700), empleando agua Milli-Q para hacer la suspensión de GO y en el caso particular de los óxidos de grafeno reducidos térmicamente una mezcla de N,N-dimetilformamida y H<sub>2</sub>O (DMF: H<sub>2</sub>O =1:1 v/v) como disolvente y un 10% de Nafion para incrementar la adhesión de los *films* resultantes sobre la superficie del GCE. Por último, las dispersiones preparadas fueron sonicadas en baño de ultrasonidos durante 3 horas.

- *Tape Casting*

Para la formulación de las tintas se emplearon 90 mg de los TRGOs preparados anteriormente (TRGO300 y TRGO700), 15 mg de fluoruro de polivinilideno (PVDF) como ligante y 1 mg de *carbon black* (CB - VULCAN® XC72 *carbon black*, CABOT) como aditivo conductor. Todo esto se homogenizó en un mortero de ágata y a continuación se

añadieron 1.050  $\mu\text{L}$  de N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. Posteriormente las mezclas se agitaron mecánicamente durante 2 horas.

También se fabricó una tinta a base de GO con fines comparativos, utilizando directamente la suspensión acuosa de GO previamente preparada, sin diluir con agua Milli-Q (ya que para este tipo de técnica se requieren tintas concentradas y viscosas). No se añadieron los aditivos empleados en las de los TRGOs porque son hidrofóbicos y el GO está en suspensión acuosa, por lo que no se disolverían y sería imposible obtener una tinta fluida y homogénea. Por lo tanto, se utilizó como tinta la suspensión de GO previamente preparada sin modificar.

- *Inkjet Printing*

Esta es la metodología innovadora propuesta para el desarrollo de sensores flexibles. En este caso para formular la tinta se partió únicamente de la solución de GO preparada anteriormente, diluida con agua Milli-Q a 7.000 ppm. Una vez homogeneizada en ultrasonidos, se cogieron 25 mL de esta suspensión y se llevaron a  $\text{pH} = 7,0$  con amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).

En el siguiente paso se añadieron 5 mg de *carbon black* (CB - VULCAN® XC72 *carbon black*, CABOT) para aumentar la conductividad de la tinta. Todo ello se homogeneizó en una SpeedMixer (German Engineering by Hauschild, type DAC 150.1 FVZ-K) durante 10 minutos a 2.000 rpm (Figura 3.4) y se filtró en una malla de acero inoxidable (INOX316) de  $1\mu\text{m}$  de luz de malla (Figura 3.5).



Figura 3.4.- SpeedMixer (German Engineering by Hauschild, type DAC 150.1 FVZ-K)



Figura 3.5.- Malla de acero inoxidable (INOX316) de  $1\mu\text{m}$  de luz de malla

Por último, se añadieron 82  $\mu\text{L}$  del surfactante Triton X-100 (con un ratio TX:GO = 1:2 w/w) para estabilizar la tinta.

### **3.4.- Fabricación de fases sensoras a partir de tintas de materiales grafénicos**

#### *- Drop Casting*

Para la fabricación de sensores empleando los diferentes materiales grafénicos se realizó el depósito de las dispersiones preparadas anteriormente sobre el electrodo de carbono vítreo (GCE, diámetro 3 mm, Bas Inc.).

En primer lugar, fue necesario limpiar correctamente el GCE (pre-tratamiento), para lo cual se siguió el siguiente protocolo:

- Se lavó con unas gotas de agua destilada un filtro de alúmina con un tamaño de grano de 0,3 a 0,05  $\mu\text{m}$ . Se lavó el mismo filtro con unas gotas de metanol y se dejó secar.
- A continuación, se pulió muy suavemente el GCE durante unos 2 minutos y tras dicho tiempo se lavó con agua destilada.
- Posteriormente se sonicó el GCE en agua destilada durante 5 minutos para eliminar las partículas residuales y se aclaró con agua Milli-Q.
- Finalmente, se lavó con metanol y se dejó secar.

Sobre el GCE así pre-tratado se depositaron por *drop casting* 2,5  $\mu\text{L}$  de las dispersiones preparadas anteriormente (con ayuda de una micropipeta) y los sensores resultantes (GCE/GO, GCE/TRGO300 y GCE/TRGO700) se llevaron a una estufa a 70 °C hasta sequedad completa.

#### *- Tape Casting*

Para fabricar las fases sensoras de TRGO300 y TRGO700 se utilizó como sustrato una lámina de cobre (Cu) de espesor 12,5  $\mu\text{m}$ , con una pureza del 99,9% suministrada por GoodFellow. Ésta fue colocada sobre la superficie plana deslizante de un Heating Tape Cast Coater (MSK-AFA-HC10PE09121L396, Figura 3.6).



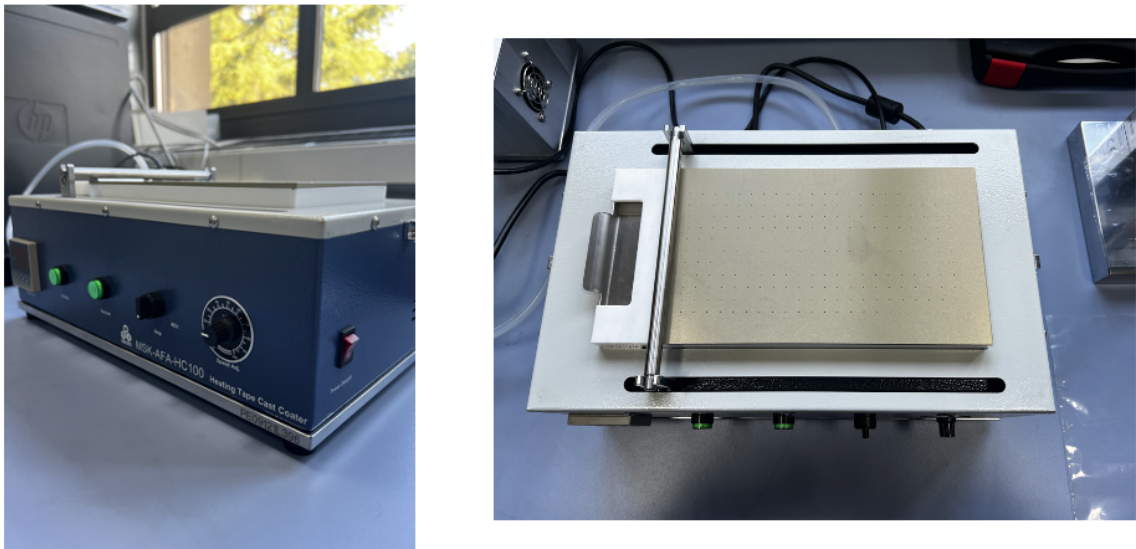


Figura 3.6.- Heating Tape Cast Coater (MSK-AFA-HC10 PE09121L396)

A continuación, se vertieron las dispersiones preparadas anteriormente sobre el cobre y se esparcieron con una cuchilla, utilizando un espesor de  $80 \mu\text{m}$ , y una velocidad de la parte móvil de  $1 \text{ cm s}^{-1}$ . Como resultado se obtuvieron *films* homogéneos que se dejaron secar sobre el propio dispositivo a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta que aparentemente estuvieron secos y después se metieron en una estufa a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas para acabar de secarlo por completo.

Una vez secos, los *films* (Figura 3.7) se recubrieron con acetato de celulosa (procurando no tocar el material activo) y con una máquina manual de cortar discos (crimpadora, Figura 3.8) (*Manual disc cutting machine* TOB-CP60) se cortaron discos de un diámetro de 1 cm (Figura 3.9) que fueron posteriormente evaluados como fase sensora (Cu/TRGO300 y Cu/TRGO700).

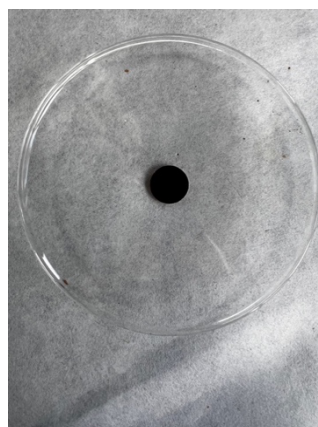


Figura 3.7.- Fase sensora obtenida por *Tape Casting*



Figura 3.8.- Film de TRGO700 obtenido por Tape Casting con los electrodos recortados



Figura 3.9.- Crimpadora TOB-CP60

Cabe destacar que al intentar fabricar la fase sensora de GO con esta metodología (al igual que se hizo con el GCE) las propiedades de la tinta fabricada no resultaron ser adecuadas para la técnica, puesto que el agua empleada como disolvente no aportaba la viscosidad requerida y se evaporaba antes de permitir la correcta aplicación del *film*.

- *Inkjet Printing*

Los electrodos fabricados con esta metodología (IPEs) se obtuvieron imprimiéndolos con ayuda de una impresora de sobremesa EPSON EcoTank ET-M2120 (Figura 3.10) y empleando la tinta de GO preparada como se indicó en el epígrafe anterior. El sustrato flexible elegido fue Kapton® (K, DuPont™) debido a su estabilidad térmica (resiste sin fundirse hasta 450°C). Antes de imprimir hubo que asegurarse que el cartucho de la impresora estaba completamente limpio por lo que se hicieron varios lavados con agua Milli-Q para eliminar por completo la tinta residual propia de la impresora.





Figura 3.10.- Impresora EPSON EcoTank ET-M2120

Posteriormente, se procedió a rellenar el cartucho con la tinta de GO. Esto se llevó a cabo con ayuda de una jeringa, introduciendo la tinta (20 mL) por el orificio de salida del cartucho para evitar que entrase aire dentro de la impresora. A continuación, se imprimieron 16 capas de tinta sobre el Kapton® (para tener un *film* homogéneo, K/GO) dejando secar bien la tinta entre cada impresión (Figura 3.11). Las figuras impresas fueron de dos tipos, un cuadrado de 1 cm x 1 cm y un diseño en forma de cerradura de 7,5 mm de largo y 6,5 mm de ancho.

Una vez completado el proceso de impresión, los *films* de GO resultantes se sometieron a un tratamiento térmico de reducción en horno tubular. Para ello, se empleó una rampa de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta 300 °C y se mantuvo 1 hora a esa temperatura. Por último, se enfrió a 40 °C min<sup>-1</sup>. Este proceso de reducción se hizo en una atmósfera inerte con un flujo de N<sub>2</sub> de 200 mL min<sup>-1</sup>.

Una vez obtenidos los *films* reducidos térmicamente (K/GO-TR300), se seleccionaron dos diseños de fase sensora: (a) cortando del patrón de impresión cuadrado, como en el apartado anterior, discos de 1 cm de diámetro con la Crimpadora TOB-CP60 y (b) recortando los electrodos con forma de cerradura.

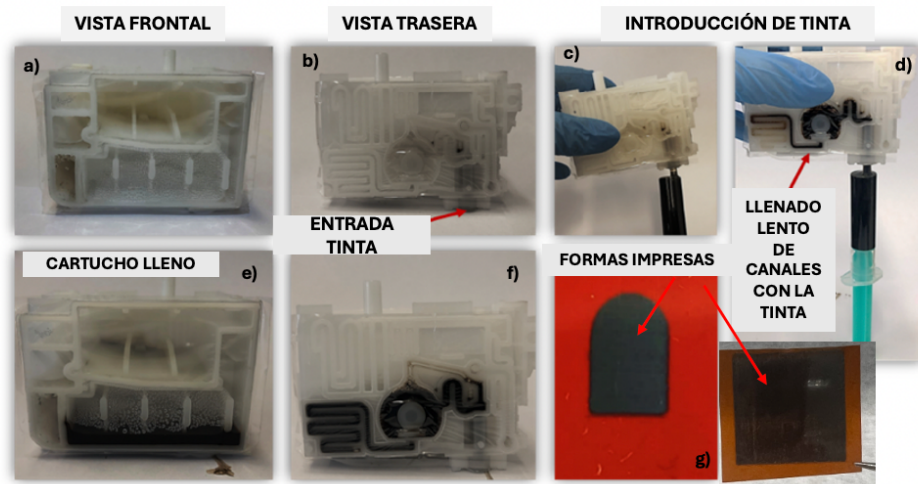


Figura 3.11.- (a-f) Representación esquemática del llenado del cartucho (g) Imágenes de las fases sensoras impresas en Kapton®

### 3.5.- Caracterización electroquímica

#### 3.5.1.- Montaje experimental

- Configuración de la celda de tres electrodos empleando GCEs modificados como electrodos de trabajo.

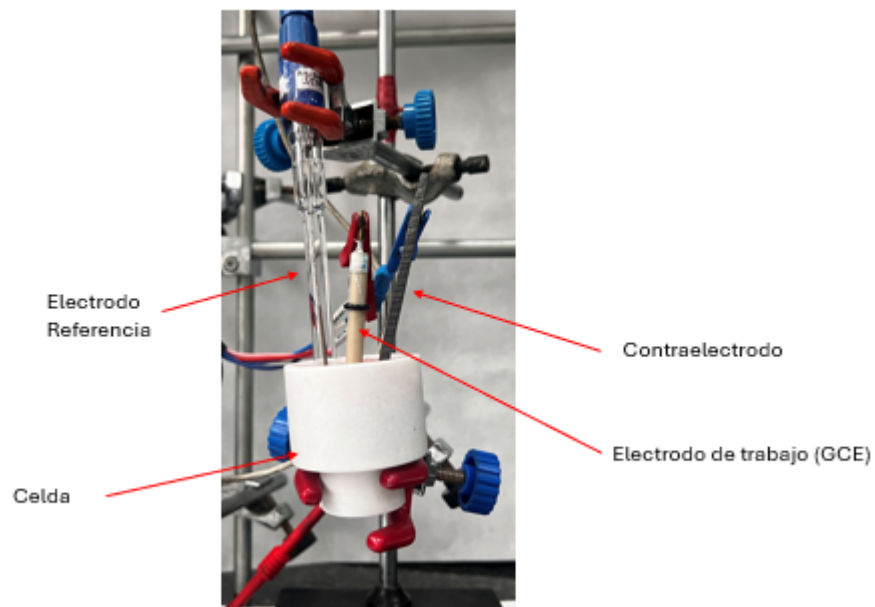


Figura 3.12.- Configuración de celda de tres electrodos empleando el GCE modificado

La caracterización electroquímica de los electrodos de trabajo (GCEs modificados) de interés se realizó en una celda de tres electrodos de teflón de diseño propio (Figura 3.12). A parte del electrodo de trabajo seleccionado (GCE/GO, GCE/TRGO300 o GCE/TRGO700), la celda empleaba un contraelectrodo de grafito y un electrodo de referencia de Ag/AgCl/3,5M KCl. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una disolución *buffer* de fosfato (PBS de sus siglas en inglés *Phosphate Buffered Saline*) 0,1M a pH = 7,0 como electrolito soporte y en disoluciones que además contenían acetaminofeno (ACF, Sigma-Aldrich, BioXtra  $\geq 99,0\%$ ) en una concentración 100  $\mu\text{M}$  como analito a detectar.

- Configuración de la celda de tres electrodos empleando como electrodos de trabajo los preparados por *tape casting*

Para caracterizar las fases sensoras flexibles fabricadas por *tape casting* (Cu/TRGO300 y Cu/TRGO700) se utilizó un montaje similar al del apartado anterior. La principal diferencia radicó en el electrodo de trabajo seleccionado ya que en este caso era un disco “pinzado” por una abrazadera de teflón la cual, en su interior, contaba con una lámina de Pt (Figura 3.13). Además, al igual que en el anterior, se usó un electrodo de referencia Ag/AgCl/ 3,5M KCl y un contraelectrodo de grafito. Al igual que en el caso anterior las medidas fueron realizadas en PBS 0,1M pH = 7,0. y en disoluciones que además contenían el analito de interés.

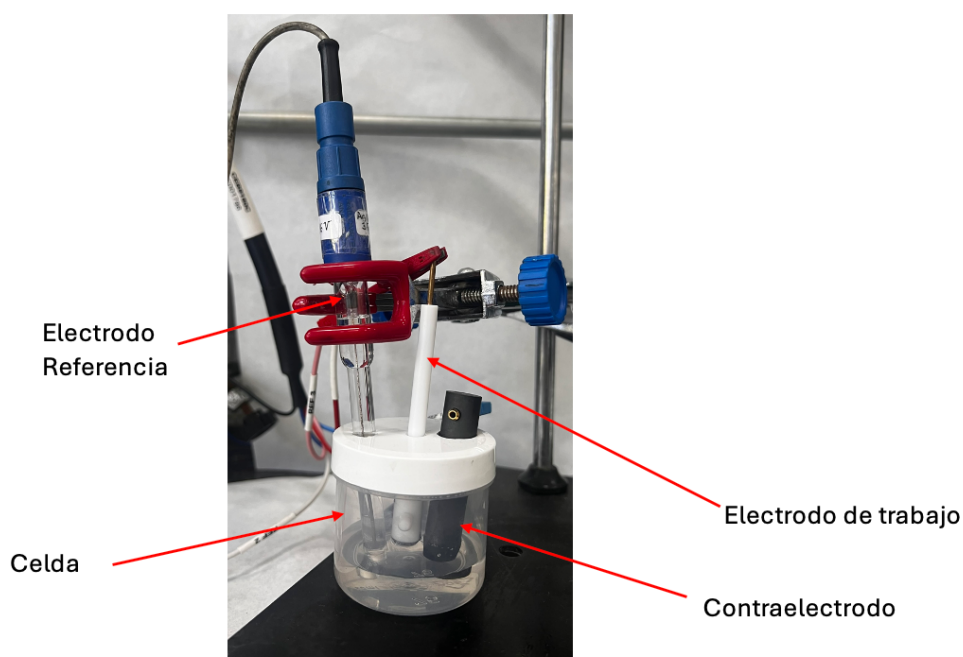


Figura 3.13.- Configuración de celda de 3 electrodos con el electrodo de trabajo fabricado por *Tape Casting*

- Configuración de la celda de tres electrodos empleando como electrodos de trabajo los preparados por *inkjet printing*

En el caso de la caracterización de las fases sensoras fabricadas por *inkjet printing* (K/GO y K/GO-TR300) se utilizaron dos configuraciones de celda diferentes:

(a) una exactamente igual que la utilizada en la metodología de fabricación anterior (Figura 3.13)

(b) una celda novedosa, debido al diseño del sensor en sí mismo. Se diseñó y optimizó una celda de tres electrodos miniaturizada en el laboratorio, empleando metacrilato, en la que se colocaba el electrodo de trabajo. Al igual que en los casos anteriores, el montaje se completó con un microelectrodo de Ag/AgCl como electrodo referencia y una barra de grafito como contraelectrodo (Figura 3.14). Además, la celda contaba también con una pieza de viton para evitar fugas del electrolito. Al igual que en los casos anteriores, en ambos casos, las medidas fueron realizadas en PBS 0,1M, pH = 7,0 (electrolito soporte) y en PBS 0,1M/ACF 100  $\mu$ M (disolución de analito en estudio).

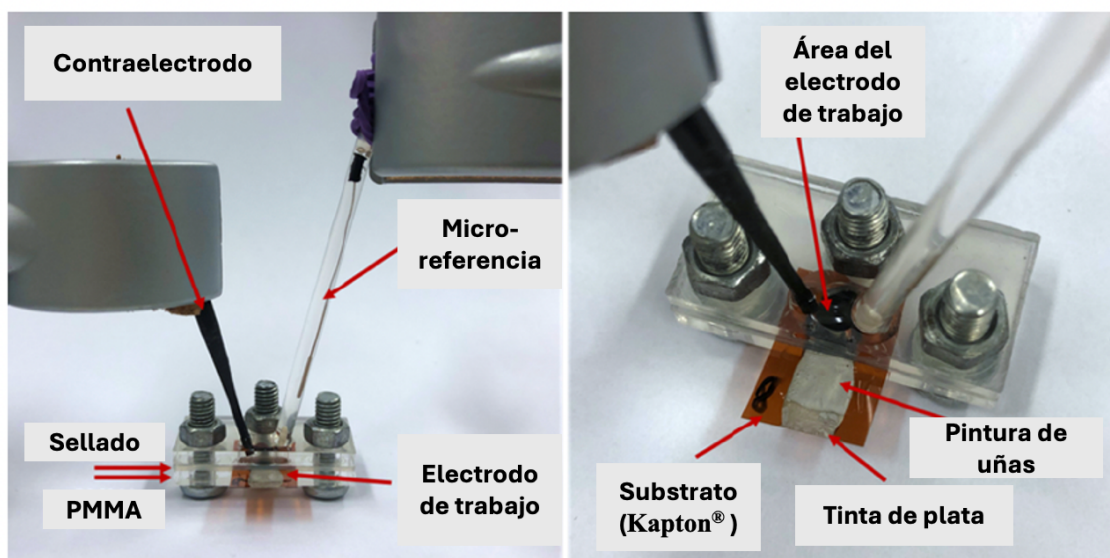


Figura 3.14.- *Set-up* experimental empleando fases sensoras fabricadas por *inkjet printing*

### 3.5.2.- Técnicas electroquímicas y parámetros experimentales

La caracterización electroquímica de los sensores fabricados se llevó a cabo empleando voltamperometría cíclica y voltamperometría diferencial de pulsos.

#### - Voltamperometría Cíclica (CV)

Esta técnica electroquímica es ampliamente utilizada para conseguir información cualitativa acerca de las reacciones electroquímicas (aspectos termodinámicos y cinéticos sobre los procesos redox/faradaicos, reacciones de transferencia electrónica y procesos de adsorción) [51].

Es una técnica potencioestática que se basa en medir la intensidad de corriente ( $I$ ) generada sobre un electrodo estacionario al realizar un barrido lineal de potencial ( $E$ ). Al aplicar dicho potencial, se hace un *scan* tanto directo como inverso donde se monitorean tanto la reacción de reducción como la de oxidación de la especie electroactiva. El resultado es un voltamperograma con forma de pico de pato (Figura 3.15) donde se representa la intensidad ( $I$ ) frente al potencial ( $E$ ).

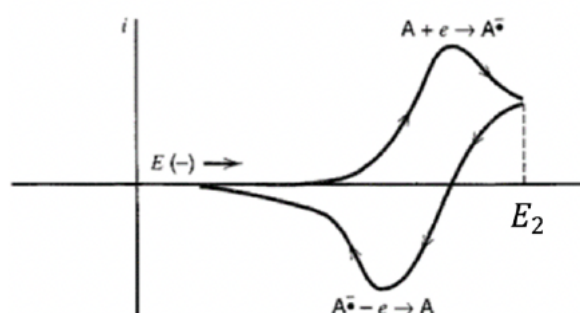


Figura 3.15.- Voltamperograma obtenido por voltamperometría cíclica

En este trabajo se hicieron medidas de voltamperometría cíclica en disoluciones de PBS 0,1M pH = 7,0 que contenían el analito de interés (acetaminofeno, ACF) con una concentración 100  $\mu$ M. El intervalo de potenciales utilizado fue de 0,0 a 0,7 V, a una velocidad de barrido de 5  $\text{mV s}^{-1}$ .

#### - Voltamperometría diferencial de pulsos (DPV)

El principio de esta técnica es el doble muestreo de la corriente durante un cambio escalonado del potencial. Mide la corriente antes y después del potencial de pulso, por lo que permite disminuir el impacto de la corriente capacitiva, registrando principalmente la corriente faradaica que es la que está estrictamente relacionada con los procesos redox de

interés. Debido a su alta sensibilidad y exactitud es una de las técnicas más utilizadas a la hora de detectar analitos y de cuantificar reacciones electroquímicas [51].

Un gráfico DPV (Figura 3.16) muestra la respuesta en función del potencial aplicado. Las curvas resultantes consisten en una serie de picos sobre una señal de fondo idealmente plana [52].

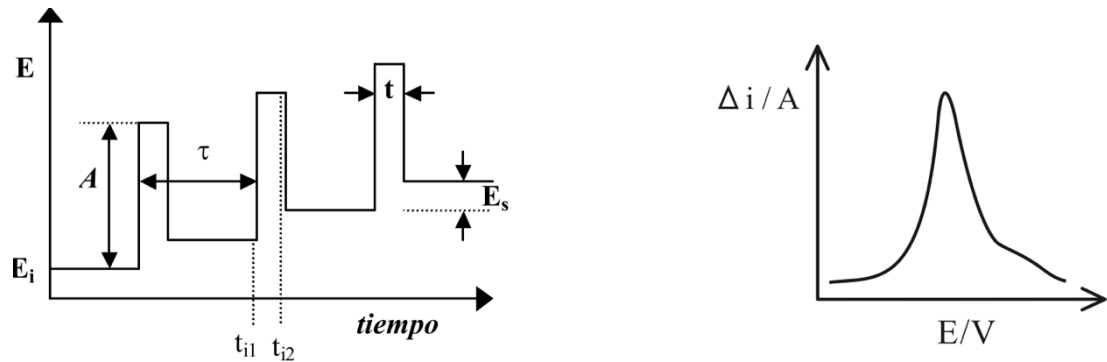


Figura 3.16.-Voltamperograma obtenido por DPV

En este caso los parámetros experimentales utilizados para realizar estas medidas fueron una altura de pulso ( $P_H$ ) = 50 mV, una anchura de pulso ( $P_w$ ) = 25 ms, una altura del paso ( $S_H$ ) = 5 mV y un tiempo del paso ( $S_T$ ) = 200 ms.



## 4.- Resultados y discusión

### 4.1.- Caracterización físico-química de los materiales grafénicos empleados en la fabricación de sensores electroquímicos

El GO, además de emplearse con fines comparativos en sensores fabricados por *drop casting*, en *inkjet printing* fue el precursor utilizado para la obtención de los óxidos de grafeno reducidos térmicamente (también empleados como modificadores del GCE y en la obtención de sensores por *tape casting*), por lo que es interesante el estudio de la distribución del tamaño de láminas de óxido de grafeno, el cual viene determinado por el grafito de partida empleado, el método de oxidación seleccionado y el tiempo de ultrasonidos final [53]. Para ello se realizaron medidas de AFM sobre una suspensión acuosa de este material grafénico preparada como se indicó en el apartado experimental.

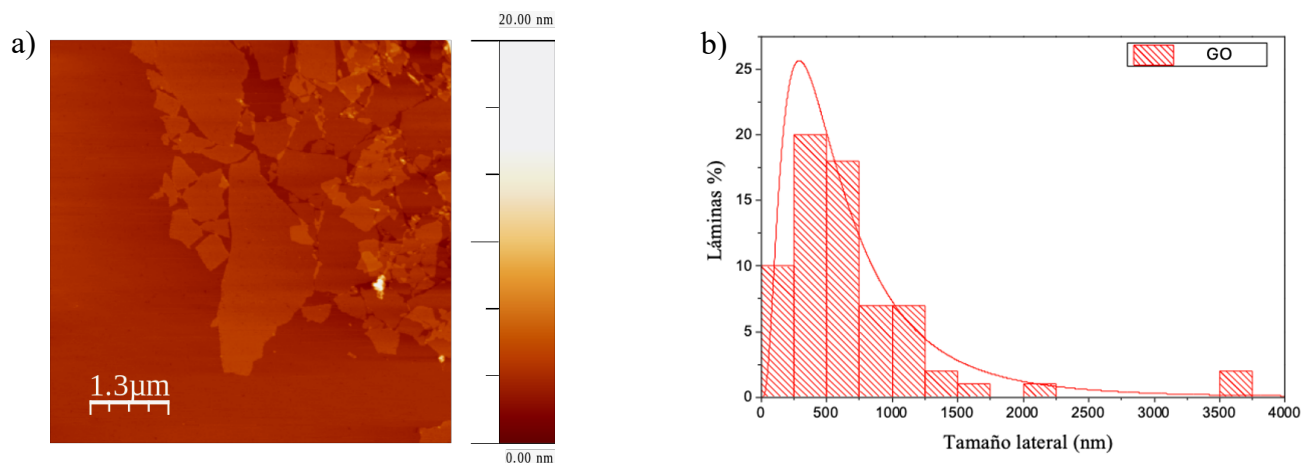


Figura 4.1.- (a) Topografía y (b) distribución del tamaño de láminas del GO empleado en este trabajo

Tamaño lateral (nm)	Mediana	Promedio	Moda	Max	Min	Error
GO	547	712	465	3642	67	77

Tabla 4.1.- Resultados derivados del tratamiento estadístico de los datos obtenidos a partir de las medidas de AFM

De acuerdo con la imagen de AFM que se muestra en la Figura 4.1 (a), y tras las 8 h de ultrasonidos empleadas para su obtención, la suspensión de GO está formada por una población de láminas bidimensionales con cierta distribución de tamaños laterales. En concreto, si bien el valor promedio es de 712 nm, la moda de tamaños laterales se sitúa en torno a los 465 nm, existiendo también un número determinado de láminas con tamaños considerablemente inferiores (67 nm) y superiores (3.642 nm) (Tabla 4.1).

La morfología de los materiales de partida (GO, TRGO300 y TRGO700, todos ellos en polvo) empleados para la fabricación de los diferentes sensores mediante *drop casting* y *tape casting* se investigó mediante SEM. De acuerdo con las imágenes de la Figura 4.2, el GO presenta una estructura bidimensional típica con arrugas en su superficie [54]. Cuando este GO se somete a T crecientes (300 y 700 °C) en atmósfera inerte, se generan materiales grafénicos que mantienen las arrugas en sus láminas, especialmente en el TRGO700, dando lugar a estructuras tipo “acordeón” como resultado del apilamiento de láminas derivado de la eliminación de grupos funcionales oxigenados [55].

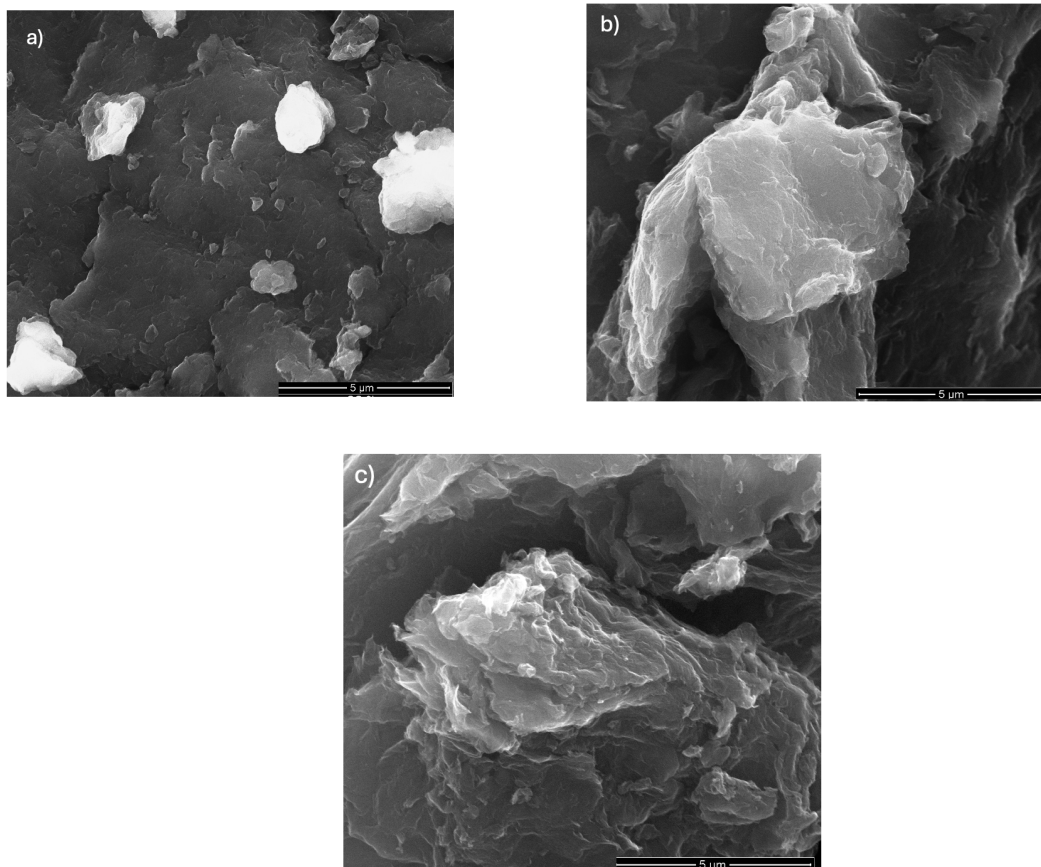


Figura 4.2.- Imágenes SEM de (a) GO) (b) TRGO300 y (c) TRGO700



Los cambios estructurales experimentados por el GO en los tratamientos térmicos posteriores también vienen acompañados de modificaciones en la química superficial. De acuerdo con las medidas de XPS realizadas sobre los tres materiales grafénicos en estudio, el contenido en oxígeno disminuye significativamente cuando el GO se somete a T crecientes, pasando de la 23,77 at. % en el óxido de grafeno de partida a la 13,42 y 10,17 at. % en TRGO300 y TRGO700, respectivamente (Tabla 4.2).

<b>MATERIAL</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>N</b>	<b>C/O</b>
<b>GO</b>	74,27	23,77	1,97	-	3,12
<b>TRGO300</b>	86,58	13,42	-	-	6,45
<b>TRGO700</b>	88,33	10,17	0,95	0,55	8,69

Tabla 4.2.- Composición química superficial de los materiales grafénicos determinada mediante XPS (at. %)

Además, para estudiar en detalle la composición química superficial se hizo la deconvolución del espectro C1s de alta resolución obtenido mediante XPS de los tres materiales. Este espectro puede dividirse, principalmente, en 5 componentes que corresponden a la hibridación sp<sup>2</sup> del carbono (284,5 eV), la hibridación sp<sup>3</sup> (enlace C-H, 285,5 eV), grupos hidroxilo y epoxi (enlace C-O, 286,5 eV), grupos carbonilo (enlace C=O, 287,7 eV) y grupos carboxilo (COOH, 288,7 eV). En la Figura 4.3 se muestran los resultados de la deconvolución.

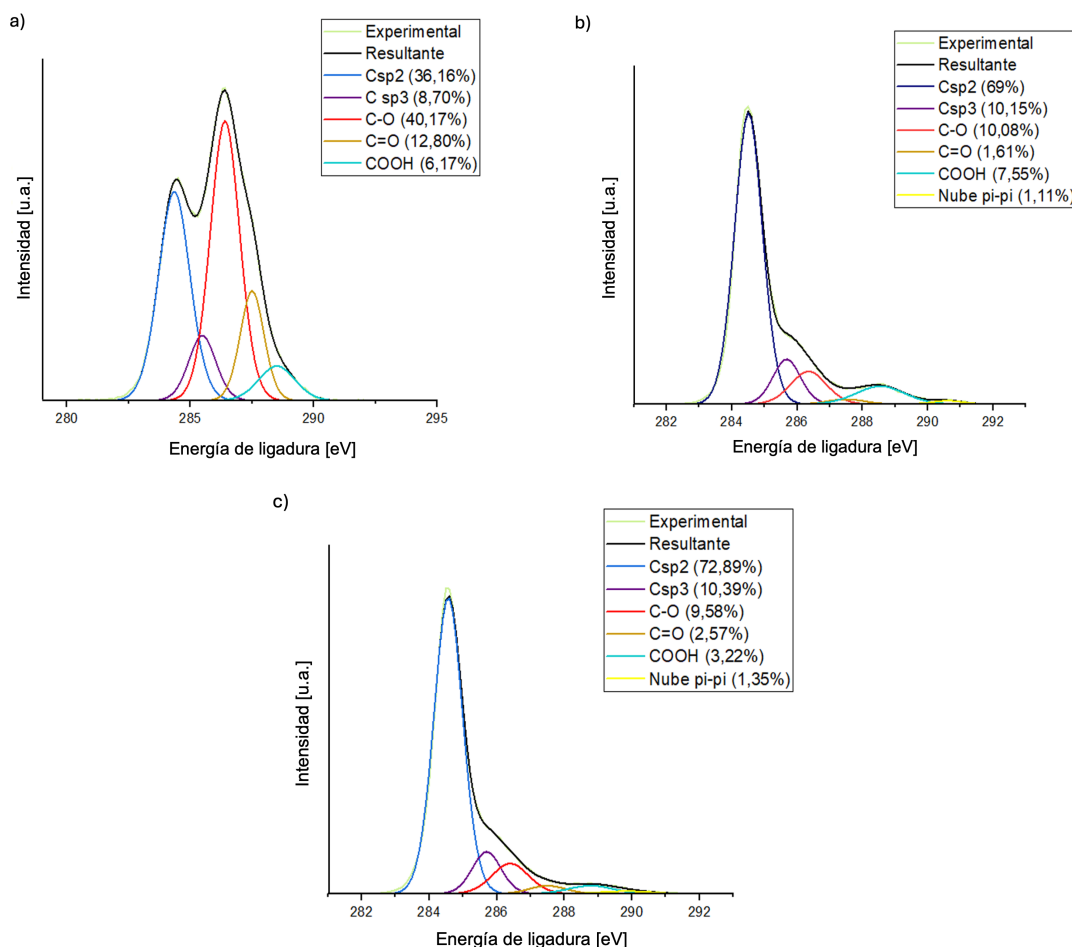


Figura 4.3.- Deconvoluciones de los espectros C1s obtenidos mediante XPS de (a) GO (b) TRGO300 (c) TRGO700 con el porcentaje de los diferentes grupos funcionales entre paréntesis

Los resultados obtenidos confirman lo explicado anteriormente. A medida que aumenta la temperatura de tratamiento del GO se produce un incremento considerable del contenido en Csp<sup>2</sup> (pasando del 36,16 % en el GO a un 69% en el TRGO300 y un 72,89% en el TRGO700) debido a la eliminación de grupos funcionales oxigenados. También se observa que del GO al TRGO300 se produce una disminución considerable en el contenido de grupos carbonilo (12,80% en el GO y 1,61% en el TRGO300) y en el de los grupos hidroxilo (un 40,17% en el GO y un 10,08% en el TRGO300). En cambio, la cantidad de grupos carboxilo permanece prácticamente invariable, incluso aumenta un poco en el TRGO300 (6,17% en el GO y 7,55% en el TRGO300). Esto se explica porque los grupos carboxilo, localizados principalmente en los bordes de plano [19], son los últimos en reducirse no siendo suficiente la T de 300 °C para su eliminación. Por su parte, los grupos

carbonilo e hidroxilo se localizan mayoritariamente en el plano basal [19] y tienen una mayor facilidad para reducirse.

Respecto al TRGO700 los grupos hidroxilo permanecen prácticamente invariables (9,58 % en el TRGO700 y 10,08 % en el TRGO300). En cambio, el porcentaje de los grupos carbonilo (2,57 %) aumenta y el de los carboxilos (3,22 %) disminuye. Esto se debe a que cuando se reduce el GO a 700°C los grupos carboxilo sufren una reducción parcial transformándose en grupos carbonilo.

Además, cabe destacar que tanto en el TRGO300 como en el TRGO700 aparece una banda a 288,5 eV que no aparece en el espectro de GO. Esta banda es la que se atribuye a la nube  $\pi - \pi$  que aparece en materiales donde se dan este tipo de interacciones electrónicas. La aparición de esta banda confirma el aumento del carácter  $sp^2$  de los materiales y su aproximación a la estructura grafénica. También verifica que esta es mayor en el TRGO700 que en el TRGO300 porque este material, aparte de tener un mayor contenido en  $Csp^2$ , también tiene un mayor porcentaje de nube  $\pi - \pi$  (un 1,35% el TRGO700 y un 1,11% el TRGO300).

Estos resultados confirman los previamente reportados en la literatura, y son claramente indicativos de la eliminación de grupos funcionales oxigenados como consecuencia del tratamiento térmico al que se somete al GO de partida [56]. De esta forma, el grado de reducción (o recuperación de la red aromática de  $Csp^2$  y, por consiguiente, la conductividad eléctrica) de los materiales grafénicos es mayor en el TRGO700, ya que la T de dicho tratamiento térmico es superior.

Un caso particular lo constituyen los sensores fabricados mediante *inkjet printing* (que, como se ha mencionado anteriormente, es la tecnología novedosa planteada en este trabajo). Es por ello que, la Figura 4.4 muestra las imágenes SEM obtenidas para los sensores K/GO y K/GO-TR300.

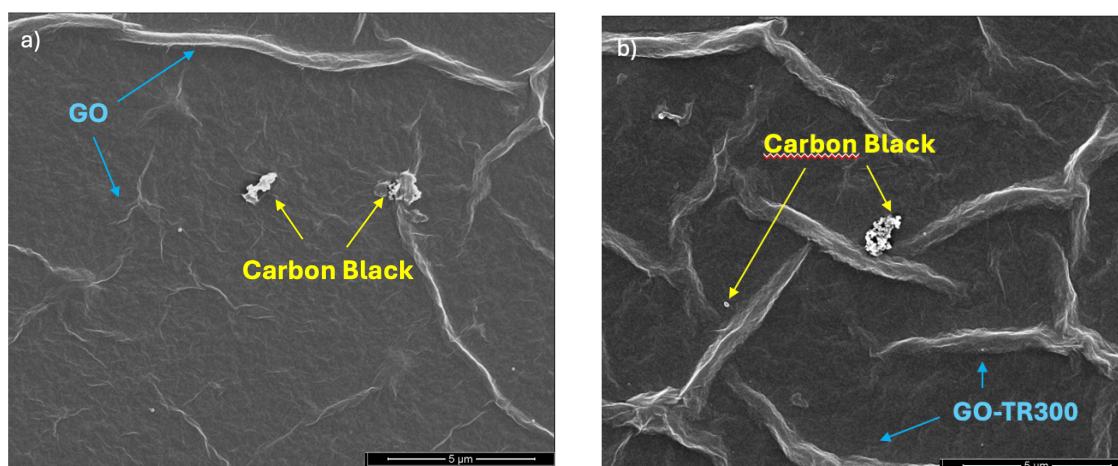


Figura 4.4. - Imágenes SEM de (a) K/GO y (b) K/GO-TR300

De acuerdo con las imágenes obtenidas, los *films* tanto de GO como de GO-TR300 cubren de manera homogénea la superficie del sustrato de Kapton® empleado, apareciendo los pliegues típicos de los materiales grafénicos. Además, las partículas del *carbon black* (aditivo conductor) empleado en la formulación de la tinta de GO son claramente visibles en ambas muestras, confirmando su adecuada integración en la misma.

#### 4.2.- Caracterización electroquímica vs. la detección de acetaminofeno (ACF)

Los sensores fabricados empleando los diferentes materiales grafénicos y siguiendo las distintas metodologías descritas (ver apartado experimental) fueron evaluados frente a la detección del acetaminofeno, que es considerado un contaminante emergente en aguas.

En todos los casos, y como *screening* inicial del rendimiento electroquímico de dichos sensores vs. la detección del ACF (Figura 4.5), se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica (CV) tanto en disoluciones *buffer* de PBS 0,1M (pH = 7,0) (blanco de medida) como en disoluciones que, además, contenían ACF como analito en una concentración 100 µM. Seguidamente, y manteniendo las mismas disoluciones, se llevaron a cabo medidas de voltamperometría de pulso diferencial (DPV), con el fin de evaluar únicamente la respuesta faradaica de dichos sensores.

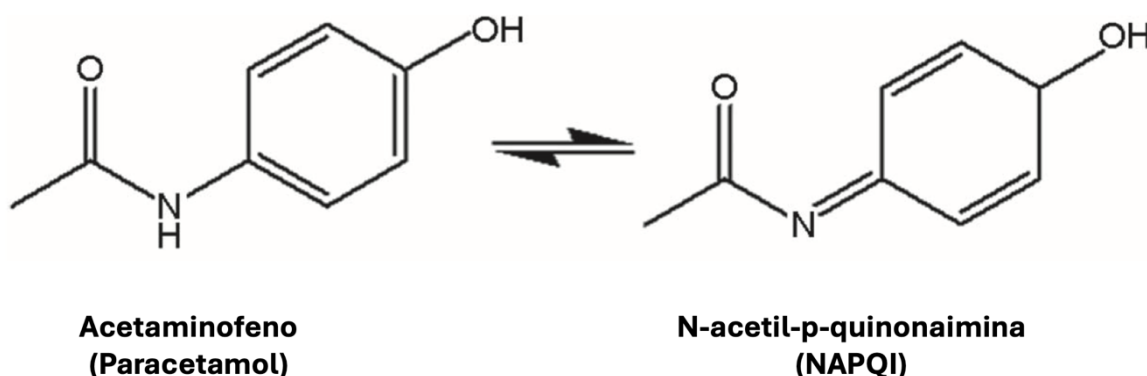


Figura 4.5.- Procesos redox del acetaminofeno

#### 4.2.1.- Sensores fabricados mediante *drop casting*

En este punto cabe recordar que dichos sensores se fabricaron empleando el electrodo de carbono vítreo (GCE, *Glassy carbon electrode*) como sustrato y GO, TRGO300 y TRGO700 como materiales grafénicos modificadores.

En la Figura 4.6 se presentan los voltamperogramas cíclicos (CVs) registrados sobre los diferentes sensores (GCE/GO, GCE/TRGO300 y GCE/TRGO700) empleando disoluciones tanto de electrolito soporte (Figura 4.6 (a)) como de electrolito soporte/analito (Figura 4.6 (b)), y aplicando una velocidad de variación de potencial ( $v_{scan}$ ) de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  en una ventana de potenciales adecuada ( $0,0 - 0,7\text{V}$ ) para estudiar los procesos redox de interés.

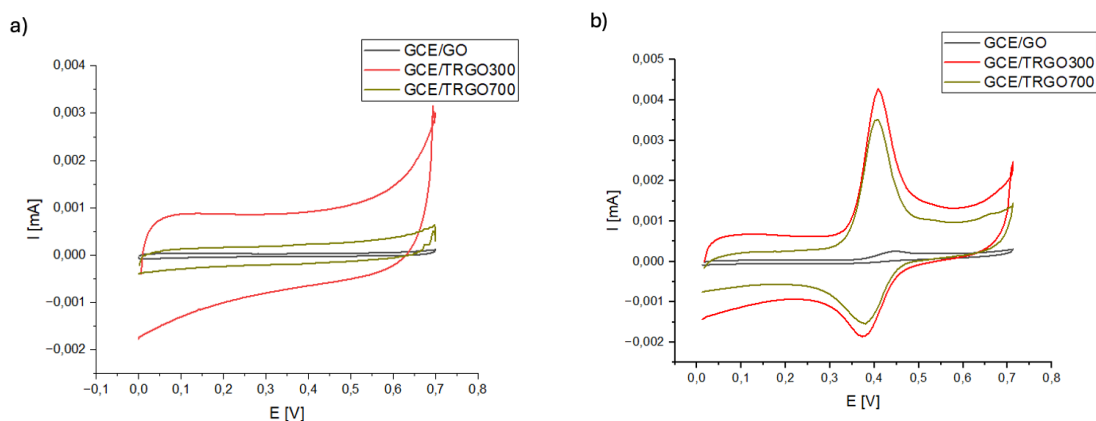


Figura 4.6.- CVs registradas sobre los diferentes GCEs modificados con materiales grafénicos a  $5 \text{ mV/s}$  en (a) disolución  $0,1 \text{ M PBS}$ ,  $\text{pH} = 7,0$  y (b) disolución  $100 \mu\text{M ACF}/0,1\text{M PBS}$ ,  $\text{pH} = 7,0$

De acuerdo con la Figura 4.6 (a), y como cabía esperar, los tres sensores no dan señal en el electrolito soporte (es decir, en ausencia de analito). Sin embargo, es destacable la diferencia en la corriente capacitiva medida sobre cada uno de ellos, siendo ésta prácticamente despreciable en el GCE/GO (debido a su carácter aislante) y siendo mucho mayor para el GCE/TRGO300 que para el GCE/TRGO700.

Tras la adición del analito, se observan además marcadas diferencias de rendimiento en los tres sensores frente al desarrollo de los procesos faradaicos del ACF. Como cabía esperar, la respuesta del GCE/GO es prácticamente despreciable ya que el óxido de grafeno empleado como modificador es un material con muy baja conductividad eléctrica (considerado por algunos autores como material aislante) [2,18] debido a la gran cantidad de grupos funcionales oxigenados que contiene tanto en su plano basal como en los bordes de plano [19].

Sin embargo, la respuesta electroquímica del GCE mejora de forma considerable tras su modificación con los TRGOs. Tanto sobre GCE/TRGO300 como sobre GCE/TRGO700 se desarrollan de forma adecuada los picos de oxidación (de ACF a N-acetil-p-quinonaimina) y reducción (reacción inversa) relacionados con los procesos faradaicos del ACF. Igualmente, como sucedía *vs.* el electrolito soporte, también se registran diferencias significativas en la corriente de capacidad medida.

A pesar de que las corrientes faradaicas registradas sobre GCE/TRGO300 son ligeramente superiores ( $4,12 \times 10^{-3}$  y  $-1,86 \times 10^{-3}$  mA para proceso anódico y catódico, respectivamente) a las medidas sobre GCE/TRGO700 ( $3,52 \times 10^{-3}$  y  $-1,55 \times 10^{-3}$  mA), es este último el que aporta menores corrientes capacitivas, lo que, de acuerdo con la bibliografía, repercute en un mejor rendimiento del sensor. De nuevo, estos resultados están directamente relacionados con las características fisicoquímicas de los materiales grafénicos ya que es el TRGO700 el que presenta un mayor grado de reducción y, por tanto, una menor área superficial específica (se encuentra reportado en la literatura que, a mayor T de reducción, menor área superficial específica tendrá el óxido de grafeno reducido [57]) y una mejor conductividad eléctrica [58].

Posteriormente se realizaron las medidas de DPV correspondientes sobre GCE/TRGO300 y GCE/TRGO700 con objeto de eliminar completamente la corriente capacitiva y medir solamente las corrientes faradaicas de interés (Figura 4.7).

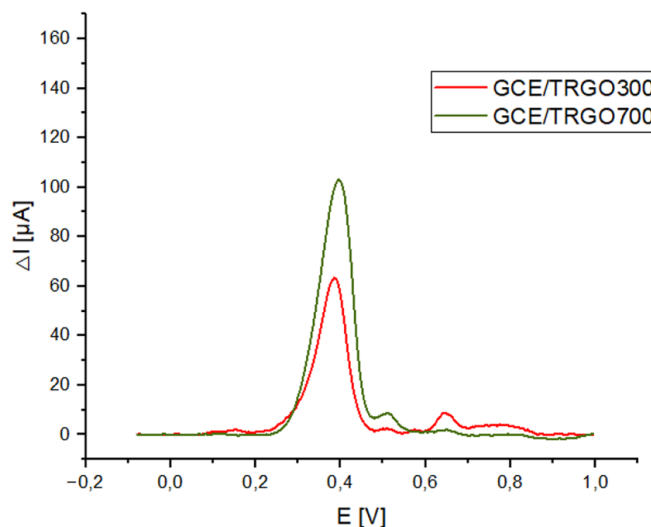


Figura 4.7. - DPVs registradas sobre GCEs modificados con TRGOs en disolución 100  $\mu\text{M}$  ACF / 0,1 M PBS, pH = 7,0

A la vista de los DPVs registrados se confirman los resultados de CV, ya que la mejor respuesta electroquímica corresponde al sensor GCE/TRGO700, midiéndose corrientes del proceso de oxidación del ACF del orden de 110  $\mu\text{A}$ .

#### 4.2.2.- Sensores fabricados mediante *tape casting*

Tras evaluar el rendimiento electroquímico de los sensores basados en GCEs modificados con materiales grafénicos (los cuales, en el presente trabajo, se han tomado como referencia) se procedió a estudiar el comportamiento de aquellos sensores fabricados empleando la tecnología de *tape casting* como primera aproximación a disponer de dispositivos flexibles. Es importante recordar que se trata de una metodología sencilla, rápida y económica que ofrece la ventaja de poder fabricar fases sensoras de mayor tamaño.

Si bien el GO se descartó como material activo para modificar el GCE (por su prácticamente nula respuesta electroquímica vs. ACF), se intentó fabricar un sensor con dicho material grafénico empleando esta metodología (como se explicó en el apartado experimental), con objeto de evaluar la influencia en dicha respuesta de una mayor área activa. Sin embargo, las propiedades de la tinta fabricada no resultaron ser adecuadas para la técnica y no se pudo fabricar el sensor (como se mencionó en el apartado anterior).

Por ello, la caracterización electroquímica se llevó a cabo sobre sensores de Cu/TRGO300 y Cu/TRGO700 (Figura 4.8).

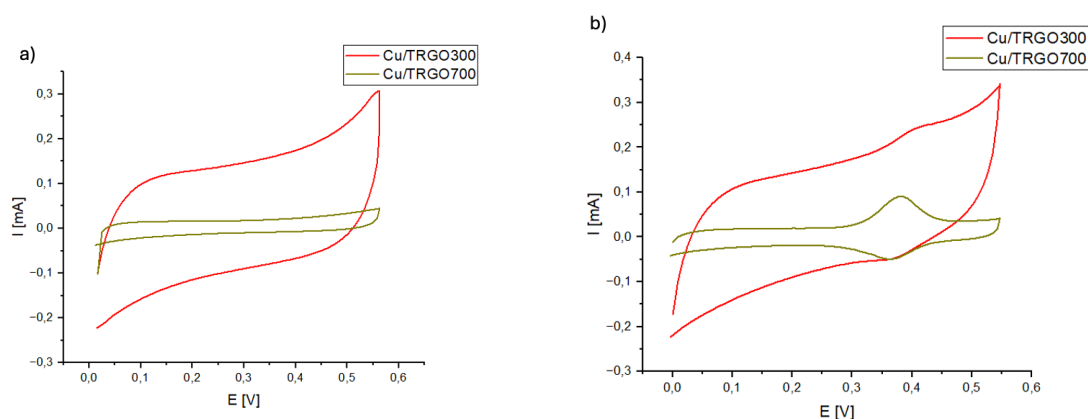


Figura 4.8.- CVs registradas sobre los diferentes sensores fabricado mediante *tape casting* a 5 mV/s en (a) disolución 0,1 M PBS, pH = 7,0 y (b) disolución 100  $\mu$ M ACF / 0,1 M PBS, pH = 7,0

Al igual que con el GCE, se emplearon disoluciones tanto de electrolito soporte (Figura 4.8 (a)) como de electrolito soporte/analito (Figura 4.8 (b)). Se aplicó una  $v_{scan}$  de 5 mV/s en una ventana de potenciales adecuada (0,0 - 0,5V) para estudiar los procesos redox de interés.

De acuerdo con la Figura 4.8 (a), y como cabía esperar, ninguno de los dos sensores da señal en el electrolito soporte. Sin embargo, es bastante destacable la diferencia en la corriente capacitiva medida sobre cada uno de ellos, siendo ésta mucho mayor en el Cu/TRGO300 que en el Cu/TRGO700.

Tras la adición del analito, se observan también marcadas diferencias de rendimiento de los dos sensores frente al desarrollo de los procesos faradaicos del ACF. Tanto en el Cu/TRGO300 como en el Cu/TRG700 los picos de oxidación (de ACF a N-acetil-p-quinonaimina) y reducción (reacción inversa) relacionados con los procesos faradaicos del ACF se desarrollan de forma adecuada. Igualmente, como sucedía con el electrolito soporte, también se registran diferencias significativas en la corriente de capacidad medida.

Como sucedía en los sensores de GCE modificado, la corriente capacitiva es mucho mayor en el Cu/TRGO300 que en el Cu/TRGO700 y la señal de la corriente faradaica registrada se ve influenciada por dicha contribución, dando lugar a que las corrientes registradas sobre Cu/TRGO300 sean superiores (0,25 y -0,07 mA para proceso anódico y catódico, respectivamente) a las medidas sobre Cu/TRGO700 (0,1 y -0,07). Este último es el que aporta menores corrientes capacitivas y, al igual que pasaba en el GCE, este hecho está relacionado con un mejor rendimiento del sensor. Además, se observa una mayor



resistividad en la CV registrada sobre el Cu/TRGO300 lo que también impacta en el peor rendimiento electroquímico de este sensor.

Posteriormente se realizaron las medidas de DPV correspondientes sobre Cu/TRGO300 y Cu/TRGO700 con objeto de eliminar completamente la corriente capacitiva y medir solamente las corrientes faradaicas de interés (Figura 4.9).

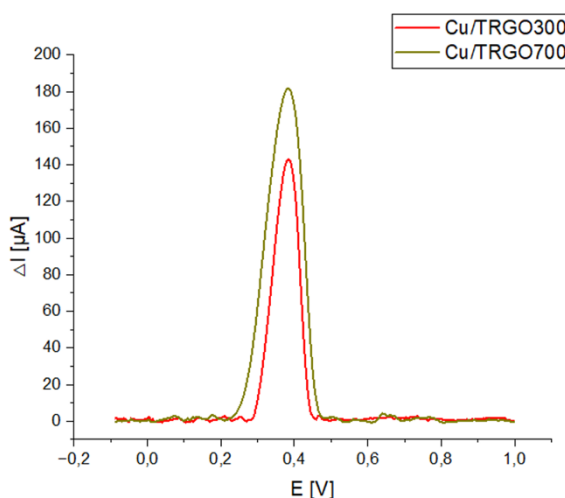


Figura 4.9.- DPVs registradas sobre sensores de Cu modificados con TRGOs en disolución 100  $\mu\text{M}$  de ACF/0,1M PBS, pH = 7,0

A la vista de los DPV registrados se confirman los resultados de CV, ya que la mejor respuesta electroquímica corresponde al sensor de Cu/TRGO700, midiéndose corrientes del proceso de oxidación del ACF del orden de 200  $\mu\text{A}$ .

#### 4.2.3.- Sensores fabricados mediante *inkjet printing*

Como se mencionó en apartados anteriores, la tecnología de *inkjet printing* se postula como alternativa ventajosa al *tape casting* para la fabricación de dispositivos electroquímicos flexibles, como las fases sensoras propuestas en este trabajo. Igualmente, los sensores así fabricados (fácilmente y de forma escalable) ofrecen beneficios vs. los GCEs modificados, ya que son dispositivos de un solo uso que permiten la realización de mediciones de diagnóstico en el punto de atención (POCT de sus siglas en inglés *point of care testing*) de manera sencilla y empleando montajes experimentales miniaturizados. En este trabajo se muestran los IPEs fabricados a partir de materiales grafénicos como prueba de concepto, intentando mostrar su aplicabilidad en la detección de acetaminofeno, que como se explicó con anterioridad, es considerado un contaminante emergente en el agua.

Como se mostró en el apartado experimental, en este trabajo se optó por imprimir tintas formuladas a partir de la suspensión de GO en lugar de tintas de TRGOs. Las razones

fundamentales detrás de esta selección las encontramos en las características físicoquímicas de ambos potenciales productos de partida. Por un lado, el GO es, en sí mismo, una suspensión acuosa (una especie de tinta) mientras que los TRGOs son materiales en polvo que habría que “suspender” en un disolvente para tener la tinta. Debido a su menor solubilidad en agua, será necesario emplear mezclas de disolventes que, si bien no evitará la formulación de tintas de estos TRGOs sí requerirá de optimizaciones experimentales avanzadas (las cuales, serán objeto de trabajos futuros). Además, hay que tener en cuenta también los diferentes tamaños de partícula de los materiales gráfenicos empleados para no “obturar” los cabezales de impresión de la impresora.

Una vez formulada la tinta con los requisitos adecuados (en términos de “viscosidad” y estabilidad) y siguiendo las etapas de impresión mostradas en el apartado experimental, se procedió a la caracterización de las fases sensoras flexibles así obtenidas siguiendo un procedimiento similar al descrito en los dos apartados anteriores.

En este caso, como se imprimió directamente la tinta de GO y ésta, posteriormente, se redujo en el horno se pudieron probar tanto sensores donde el material activo era un *film* GO como un *film* de dicho material reducido térmicamente a 300 °C (GO/TR300). El mencionado *film* de GO no se redujo también a 700 °C debido a que, como se explicó anteriormente, el Kapton® se funde a 450 °C y por lo tanto no soportaría la temperatura. Por ello la caracterización electroquímica se llevó a cabo sobre sensores de K/GO y K/GO-TR300 empleándose un montaje experimental equivalente al usado en la caracterización de los sensores fabricados por *tape casting* (Figura 4.10).

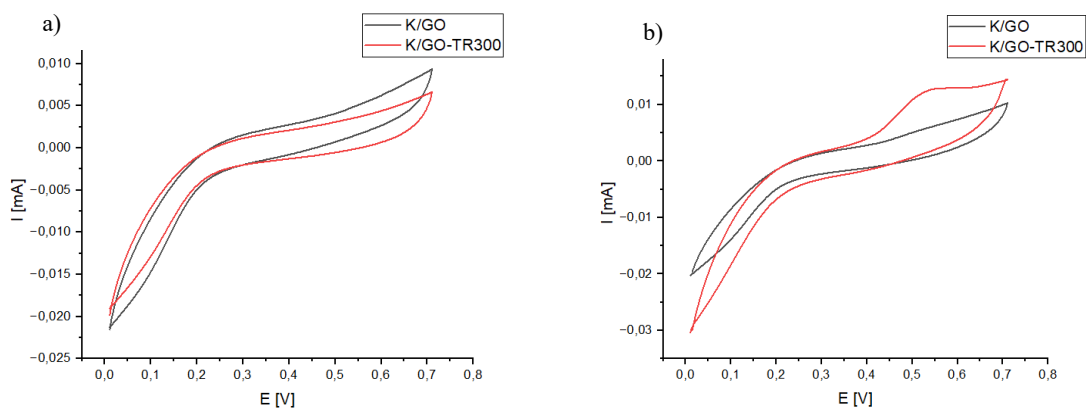


Figura 4.10.- CVs registradas sobre los diferentes sensores fabricados mediante *inkjet printing* a 5 mV/s en (a) disolución 0,1 M PBS, pH = 7,0 y (b) disolución 100  $\mu$ M ACF / 0,1 M PBS, pH = 7,0

Al igual que con el GCE y con los sensores fabricados por *tape casting*, se emplearon disoluciones tanto de electrolito soporte (Figura 4.10 (a)) como de electrolito soporte/analito (Figura 4.10 (b)). Se aplicó una  $v_{scan}$  de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  en una ventana de potenciales adecuada (0,0 - 0,7V) para estudiar los procesos redox de interés.

De acuerdo con la Figura 4.10 (a), y como cabía esperar, ninguno de los dos sensores da señal en el electrolito soporte.

Tras la adición del analito, se observan también marcadas diferencias en el rendimiento de los dos sensores frente al desarrollo de los procesos faradaicos del ACF. En el K/GO no aparecen los picos de oxidación (de ACF a N-acetil-p-quinonaimina) y reducción (reacción inversa). Esto es debido a la falta de conductividad del GO. En cambio, en la CV registrada sobre el K/GO-TR300 sí que se desarrollan ambos picos, siendo más notable el de la oxidación. Igualmente, como sucedía con el electrolito soporte, tampoco se registran diferencias significativas en la corriente de capacidad medida.

Posteriormente se realizaron las medidas de DPV correspondientes sobre K/GO-TR300 con objeto de eliminar completamente la corriente capacitiva y medir solamente las corrientes faradaicas de interés (Figura 4.11).

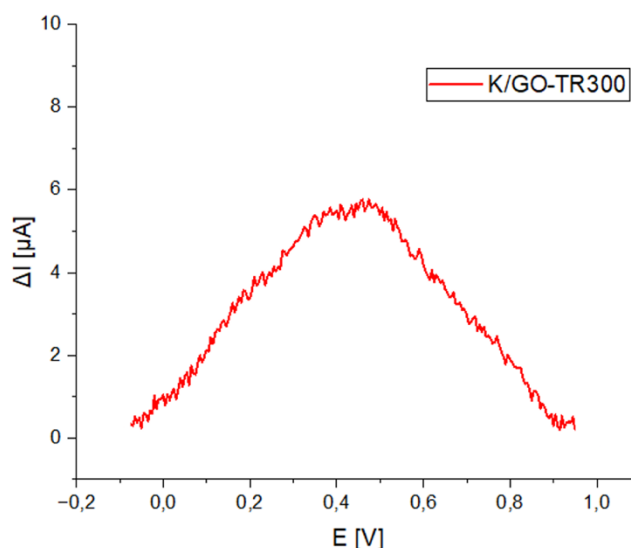


Figura 4.11.- DPV registrada sobre el sensor de K/GO-TR300 en disolución  $100 \mu M$  de ACF/0,1M PBS, pH = 7,0

A la vista de la DPV registrada se observa que, efectivamente, el sensor de K/GO-TR300 detecta la concentración de ACF ensayada. Estos resultados confirman que los IPEs

tienen un gran potencial para ser utilizados en la detección electroquímica de contaminantes emergentes. Sin embargo, los datos mostrados en este trabajo han de ser considerados como resultados preliminares ya que es evidente la necesidad de optimizar tanto las formulaciones de las tintas de materiales activos como los parámetros de impresión de los IPEs y los post-tratamientos posteriores para obtener sensores con un mejor rendimiento electroquímico (en términos de límite de detección, rango lineal de trabajo, sensibilidad, selectividad, etc). Esto permitiría desarrollar sensores electroquímicos más eficientes y precisos para la detección de ACF y otros fármacos en muestras ambientales como aguas residuales.

#### 4.2.4.- Comparación de los diferentes sensores

Como última etapa del trabajo se comparó de manera cualitativa el rendimiento electroquímico de los sensores fabricados por *tape casting* e *inkjet printing* vs. el del GCE modificado (teniendo en cuenta las distintas formulaciones de las tintas y de los diferentes procedimientos de fabricación) Así, en la Figura 4.12 se muestran los CVs registrados sobre GCE/TRGO-300, Cu/TRGO300 y K/GO-TR300 todos ellos con TRGO300 o en el caso del IPE con GO-TR300.

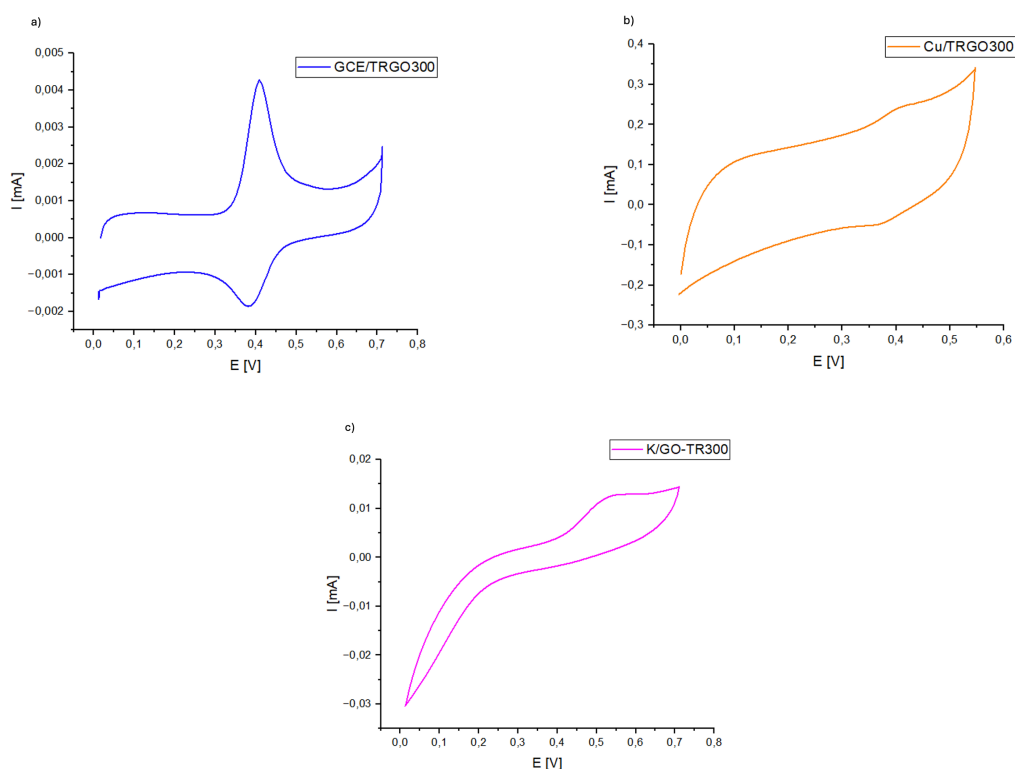


Figura 4.12.- CVs registrados sobre (a) GCE/TRGO300 (b) Cu/TRGO300 y (c) K/GO-TR300 empleando como electrolito una disolución 100  $\mu\text{M}$  de ACF/0,1M PBS, pH = 7,0

Se observa cómo los sensores fabricados por *tape casting* (Cu/TRGO300) tienen una corriente capacitiva y una resistividad significativamente superiores a las medidas sobre los otros dos. Esto puede ser debido o bien a la formulación e de la tinta en sí misma o a las características físico-químicas del film así depositado sobre el sustrato (mayor área superficial y menor conductividad eléctrica del material activo o del propio film). Los sensores fabricados por IP son un poco más resistivos que los GCE (sensores de referencia) y también tienen una corriente capacitiva mayor, aunque mucho más pequeña que la del sensor fabricado por TP. Como se comentó anteriormente, una menor corriente capacitiva mejora el rendimiento del sensor por lo que estos resultados indican que optimizando la formulación de la tinta y los parámetros de impresión estos sensores resultan una alternativa prometedora a los GCEs.

En paralelo se compararon los DPVs registrados sobre los mismos sensores y empleando el mismo electrolito (Figura 4.13).

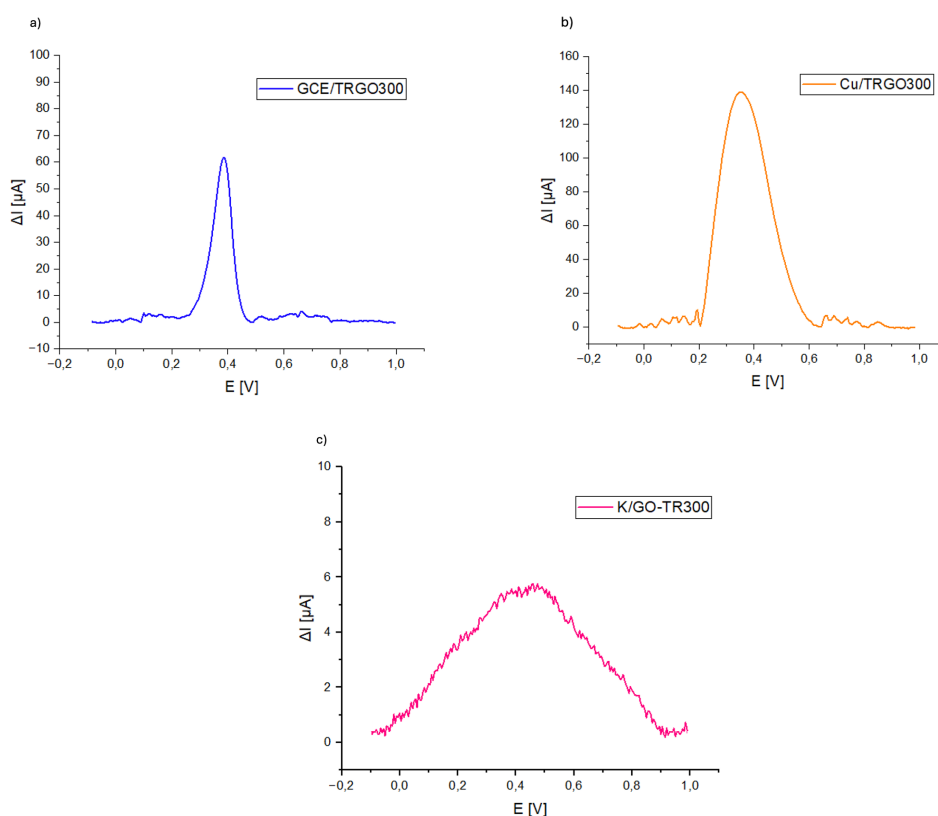


Figura 4.13.- DPVs registrados sobre (a) GCE/TRGO300 (b) Cu/TRGO300 y K/GO-TR300 TR300 empleando como electrolito una disolución 100  $\mu\text{M}$  de ACF/0,1M PBS,  $\text{pH} = 7,0$

A simple vista, se observa que todos los sensores detectan la señal del analito. La obtenida sobre el Cu/TRGO300 es considerablemente mayor que las otras dos, pero esto se debe a la mayor área activa de este electrodo. Normalizando las señales (por unidad de área activa geométrica) se registra mayor señal sobre el GCE/TRGO300 ( $1,74 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ ), seguido del Cu/TRGO300 ( $1,27 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ ) y por último K/GO-TR300 ( $0,02 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ ). Estos resultados son los esperados ya que el GCE es el sensor que se ha tomado como referencia y es un electrodo comercializado y muy usado para detección electroquímica. El Cu/TRGO300 se ha fabricado mediante una técnica que, aunque no se use comúnmente para la fabricación de sensores, ya está optimizada por lo que la formulación de la tinta y la fabricación del sensor resultan relativamente fáciles (además dispone de una cantidad muy superior de material activo, lo que también favorece a que salga una mayor señal). Por otro lado, el K/GO-TR300 es un sensor novedoso con un potencial prometedor pero que, evidentemente, requiere de una amplia optimización, fundamentalmente en lo que se refiere a formulación de tintas de materiales activos. A pesar de esto, el simple hecho de lograr medir la señal hace que se plantee continuar con esta línea de investigación. Esta metodología se presenta como una opción prometedora para el desarrollo de sensores electroquímicos, con ánimo de aprovechar todas las ventajas que ofertan tales como como disminución de las cantidades de materiales activos, escalabilidad y facilidad de fabricación, posibilidad de mediciones *in situ*, bajo coste, etc.

A pesar de que los sensores fabricados por IP no se pudieron reducir a 700 grados (por la ya mencionada falta de estabilidad térmica del sustrato de Kapton<sup>®</sup> empleado), también se hizo la comparación de rendimiento electroquímico entre el GCE/TRGO700 y el Cu/TRGO700 (Figura 4.14).

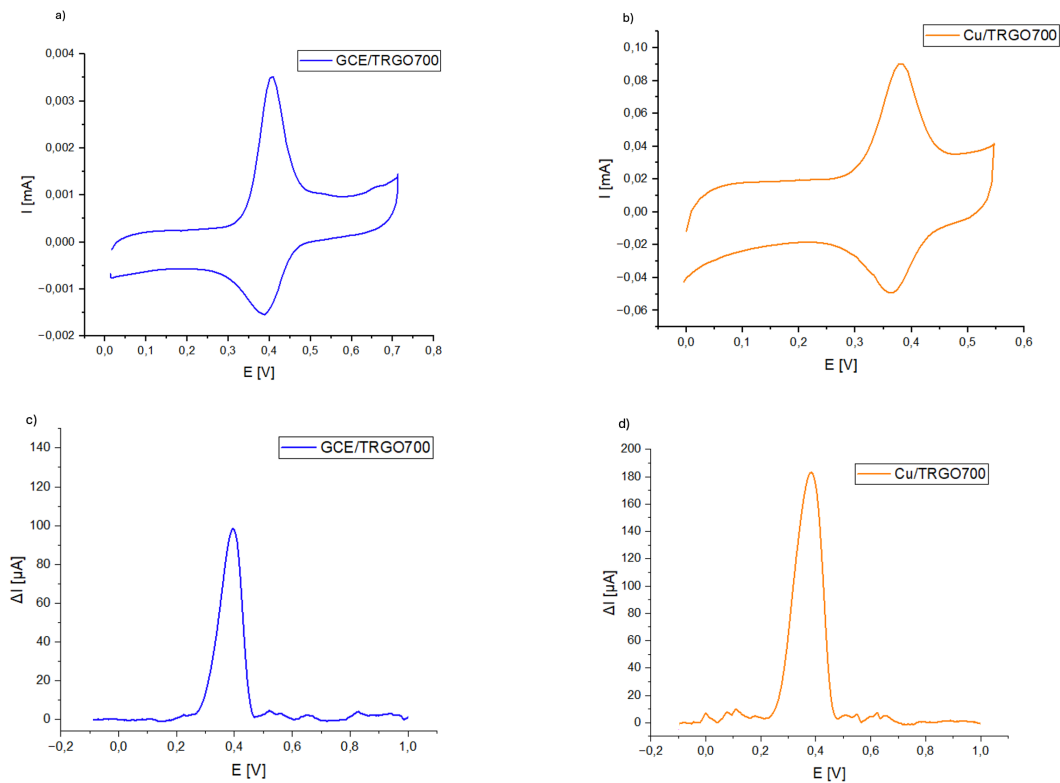


Figura 4.14.- Rendimiento electroquímico de los sensores de GCE/TRGO700 y Cu/TRGO700 evaluado mediante medidas de (a y b) CVs y (c y d) DPVs empleando como electrolito una disolución 100  $\mu$ M de ACF/0,1M PBS, pH = 7,0

Al igual que ocurría empleando TRGO300 como material activo el CV (Figura 4.14 (a)) registrado sobre el Cu/TRGO700 presenta una mayor corriente capacitiva y una mayor resistividad, resultado tanto de una mayor área activa como de las características del *film* depositado en cada caso. Igualmente, la corriente faradaica asociada con los procesos del ACF también es mayor. En cuanto a los DPVs (Figura 4.14 (b)) ocurre lo mismo que con el TRGO300: la corriente faradaica asociada a la oxidación del ACF es mayor sobre el Cu/TRGO700, pero normalizando por área activa del sensor se observa que el GCE/TRGO700 da una señal mayor que el Cu/TRGO700, como cabría esperar.

## 5.- Conclusiones

El óxido de grafeno (GO), si bien es un excelente producto de partida tanto para la formulación de tintas como para la obtención de TRGOs (tras un tratamiento térmico a diferentes temperaturas) no es un material adecuado para la detección electroquímica de acetaminofeno debido, principalmente, a su baja conductividad eléctrica. La reducción de sus grupos funcionales oxigenados durante dicho tratamiento térmico mejora su comportamiento electroquímico como material activo de un sensor debido a que cuanto menor sea su contenido en oxígeno mejor será la recuperación de su red aromática (mayor contenido en  $C_{sp^2}$ ) y, por lo tanto, mejor conducirá la corriente eléctrica. Es por ello que, de los materiales grafénicos probados, el TRGO700 es el que mejor se comporta como material activo en un sensor (empleándolo como modificador del GCE o incluso para la formación de *films* sobre un sustrato conductor de Cu empleando la metodología de *tape casting*).

Una formulación de tinta ajustada, compuesta por GO (7.000 ppm), Triton X-100 y *carbon black* permitió imprimir *films* sobre el sustrato flexible de Kapton<sup>®</sup> empleando una impresora de escritorio EPSON EcoTank ET\_M2120. Además, el tratamiento térmico de las fases sensoras así impresas a 300 °C dio como resultado una reducción exitosa del *film* de GO inicial, comparable a la lograda con TRGO300 en forma de polvo.

De las dos técnicas propuestas para la fabricación de sensores electroquímicos flexibles la que mejores resultados da a priori es el *tape casting*, debido principalmente a que esta técnica está optimizada. Sin embargo, para obtener tintas con la viscosidad adecuada (a partir de TRGOs y no de GO), es necesario emplear mucho material activo, lo que impacta de manera negativa en el coste final del sensor. Por otro lado, el *inkjet printing* es una tecnología novedosa que presenta muchas ventajas, como la posibilidad de imprimir tintas formuladas a base de GO, empleando mucha menos cantidad de material activo y sustratos flexibles “más accesibles” como el Kapton<sup>®</sup>. El mero hecho de haber conseguido formular una tinta capaz de detectar el analito de interés (ACF), abre el camino hacia la optimización de la misma y de los parámetros de impresión, post-tratamientos y selección de sustratos, para poder fabricar dispositivos flexibles, de bajo coste, a gran escala y capaces de realizar análisis *in situ*.



## 6.- Bibliografía

- [1] K.M. Janavika, R. Prakash Thangaraj, Graphene and its application: A review, *Materials Today: Proceedings*, 6 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.446>
- [2] R. Menéndez, C. Blanco, El grafeno, Editorial: Catarata, 1 (2014)
- [3] V. Singh, D. Joung, L.Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S.Seal, Graphene based materials: Past, present and future.,*Progress in Materials Science*, 56 (2011) 1178-1271, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306 (2004) 666-669, <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [5] Md. Sajibuk Alam Bhuyan, Md. Nizan Uddin, Md. Maksudul Islam, F. Alam Bipasha, S.Shafayat Hossain, Synthesis of graphene, *International Nano Letters*, 6 (2016) 65-83, <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0176-1>
- [6] N. Kumar, R. Salehiyan, V. Chauke, O.J. Botlhoko, K.Setshedi, M.Scriba, M. Masukume, S. Sinha Ray, Top-down synthesis of graphene: a comprehensive review, *FlatChem*, 27 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100224>
- [7] Y.X. Pang, M. Yew, Y.an, P. Khine, A.Filbert, S.Manickam, D.Y.C. Foo, N.Sharim, E.Lester, T.Wu, C. Pang, Application of supercritical fluid in the synthesis of graphene materials: a review, *Journal of nanoparticle research*, 23 (2021) 1-28, <https://doi.org/10.1007/s11051-021-05254-w>
- [8] Grafenea <[www.graphenea.com](http://www.graphenea.com)> [consultado 8 de abril de 2024]
- [9] S. Saqib Shams . R. Zhang, J., Zhu, Graphene synthesis: a review, *Materials Science-Poland*, 33 (2015) 566-578, <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0079>
- [10] L.Bai, Y. Zhang, W. Tong, L. Sun, H. Huang, Q. An, N. Tian, P.K. Chu, Graphene for energy storage and conversion: synthesis and interdisciplinary applications, *Electrochemical Energy Reviews*, 3 (2) (2020) 395-430, <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00042-6>
- [11] A. Jiříčková, O. Jankovský, Z. Sofer, D, Sedmidubský, Synthesis and applications of graphene oxide, *Materials*, 15 (3) (2022) 920-941, <https://doi.org/10.3390/ma15030920>

[12] W. Hummers, R. Offeman. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339-1340, <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

[13] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31 (1898) 1481-1487, <http://dx.doi.org/10.1002/cber.18980310237>

[14] B.C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149 (1859) 249-259, <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>

[15] H. Ling Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, Z. Guanxia, Z. Sofer, M. Pumera, Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties, *Nanoscale*, 4 (2012) 3515-3522, <https://doi.org/10.1039/c2nr30490b>

[16] S. Mao, H. Pu, J. Chen, Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress, *RSC Advances*, 2 (2012) 2643-2662, <https://doi.org/10.1039/C2RA00663D>

[17] L. Farías Cepeda, J.D. Flores Oyervides, L. Rosales Marines, A. Sánchez Galindo, L.I., López Pópez, Grafeno, el material del futuro, síntesis y propiedades, *Ciencia cierta*, 50 (2017) 1-7

[18] L. Yu Wang, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie, Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review, *RSC Advances*, 10 (2020) 15328-15345, <https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>

[19] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2009) 832-842, <https://doi.org/10.1021/jp909284g>

[20] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H. Cheng, Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids, *Carbon*, 48 (2010) 4466-4474, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.006>

[21] S. Park, J. An, I. Jung, R. Piner, S. Jin An, X. Li, A. Velamakanni, R. Ruoff, Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents, *Nano Letter*, 9 (2009) 1593-1599, <https://doi.org/10.1021/nl803798y>

[22] M.P. Oxley, A.R. Lupini, S.J. Pennycook, Ultra-high resolution electron microscopy, *Reports on progress in physics*, 80 (2017), <https://doi.org/10.1088/1361-6633/80/2/026101>

[23] A. Force, M. Afm, Basic Theory, Energy, 67 (1948) 1–8  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386001-9.00002-7>

[24] A. Teklu, B. Canyon, M. Palumbo, C. Weiwadel, N. Kuthirummal, J. Flagg, Mechanical Characterization of Reduced Graphene Oxide Using AFM, Advances in condensed matters physics, (2019) 1-13, <https://doi.org/10.1155/2019/8713965>

[25] R. Munoz, A. Hernández, R. Christoph, Microscopía de fuerza atómica a bajo costo, Nanotecnica, (2015), <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15420.33927>

[26] J.Clavijo, Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), Elementos, 3 (2013) 133-146  
<https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420>

[27] D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis by: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. D. Briggs and M.P. Seah, Wiley, New York, 1 (1990) 574

[28] J. M. Hollander, W.L. Jolly, X-ray photoelectron spectroscopy, Accounts of chemical research, 3 (1970) 193-200, <https://doi.org/10.1021/ar50030a003>

[29] J. Padilla-Cuevas, H. Tiago Yee-Madeira, A. Merino-García, C. Hidalgo, Análisis de los elementos minerales esenciales y tóxicos en tejidos vegetales, Agrociencia, 54 (2020) 413-434, <https://doi.org/10.47163/agrociencia.v54i3.1916>

[30] N.A. Dzulkurnain, M. Mokhtar, J.I.A. Rashid, V.F. Knight, W.M.Z. Wan Yunus, K.K. Ong, et al., A review on Impedimetric and voltammetric analysis based on polypyrrole conducting polymers for electrochemical sensing applications, Polymers 13 (16) (2021) 2728, <https://doi.org/10.3390/polym13162728>

[31] S. Meenakshi, R. Reghunathan, P. Kannaiyan, S.C.B. Gopinath, Modified electrodes for electrochemical determination of metronidazole in drug formulations and biological samples: an overview, Microchemical Journal, 165 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106151>

[32] A. Rana, B. Nadeem, A.S. Tawfik, Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications-A review, Journal of Electroanalytical Chemistry, 833 (2019) 313-332, <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2018.12.019>

[33] B. Nutthaya, S.Srijaranaj, J.D. Glennon, J. H. T. Luong, Cysteamine capped silver nanoparticles and single-walled carbon nanotubes composite coated on glassy carbon electrode for simultaneous analysis of hydroquinone and catechol, Electroanalysis, 30 (2018) 962-968, <https://doi.org/10.1002/ELAN.201700704>

- [34]. T. T. T. Tran, M. N. Do, T. Ngoc, H. Dang, Q. H. H. Tran, V. T. Le, A. Q. Dao, Y. Vasseghian, A state of the art review on graphene based nanomaterials to determine antibiotics by electrochemical techniques, (2022), <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112744>.
- [35] C. Kumuda, A.S.Abolante, M.B. Bhekie, H.W. Ntuthuko, N.T.I. Thabo, Electrochemical detection of environmental pollutants based on graphene derivatives: a review, 7 (2020), <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.616787>
- [36] A. Kaliyaraj, S. Kumar, Y. Zhang, D. Li, R. G. Compton, A mini-review: How reliable is the drop casting technique?, *Electrochemistry Communications*, 121 (2020) 106867, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106867>
- [37] Z. Zhu, An overview of carbon nanotubes and graphene for biosensing applications, *Nano-Micro Lett*, 9 (2017) 1-24, <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0128-6>
- [38] M. Chicharro, E. Bermejo, M. Moreno, A. Sánchez, A. Zapardiel, F. Rubio-Marcos, M. Villegas, Tape casting of graphite material: a new electrochemical sensor, *Electroanalysis*, 18 (16) (2006) 1614-1619, <https://doi.org/10.1002/elan.200603565>
- [39] R. Moreno, J. Requena, Introducción al colaje de tinta, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31 (1992) 99-108
- [40] Behera, Mitrabhanu, R. Panda, P. Dhivya, D. Joshi, A. Kumar, Study of efficient sustainable phosphor in glass (P-i-G) material for white LED applications fabricated by tape casting and screen-printing techniques, (2023) <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116811>
- [41] S. Korkut, J.D. Roy-Mayhew, D.M.Dabbs, D.L.Milius, I.A.Aksay, High surface area tapes produced with functionalized graphene, *ACS Nano*, 5(6) (2011) 5214-5222, <https://doi.org/10.1021/nn2013723>
- [42] B. D. Mansuriya, Z. Altintas, Screen-printed electrochemical sensors platforms, *Fundamentals of sensor technology*, (2023) 745-774, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88431-0.00027-2>
- [43] A. Hayat, J.L. Marty, Disposable screen printed electrochemical sensors: tools for environmental monitoring, *Sensors*, 14 (2014) 10432-10453, <https://doi.org/10.3390/s140610432>
- [44] S. Cinti, F. Arduini, Graphene-based screen-printed electrochemical (bio)sensors and their applications: efforts and criticisms, *Biosensors and Bioelectronics*, 89 (2017) 107-122, <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.07.005>

[45] A. Sajedi-Moghaddam, E. Rahmanian, N. Naseri, Inkjet-printing technology for supercapacitor application: current state and perspectives, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12 (2020) 34487-34504, <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C07689>/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM0C07689\_0010.GIF

[46] M. A. Shah, D. Lee, B. Lee, S. Hur, Classifications and applications of inkjet printing technology: a review, *IEEE Access*, 9 (2021) 140079-140102, <http://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3119219>

[47] T.S. Tran, N. K. Dutta, N. R. Choudhury, Graphene inks for printed flexible electronics: graphene dispersions, inks formulations, printing techniques and applications, 261 (2018) 41-61, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.09.003>

[48] Programa de vigilancia de la lista de observación, <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes/programa-vigilancia.html> [consultado 13 de marzo, 2024]

[49] A. B. A. Boxall, The environmental side effects of medication, *EMBO reports*, 5 (2004) 1110-1116, <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>

[50] A. Torrinha, T.M.B.F. Oliveira, F. W. P. Ribeiro, A. N. Correia, P. Lima-Neto, S. Morais, Application of nanostructured carbon based electrochemical (bio)sensors for screening of emerging pharmaceutical pollutants in waters and aquatic species: a review, *Nanomaterials*, 10 (7) (2020) 1268 -1299 , <https://doi.org/10.3390/nano10071268>

[51] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, United States of America, Editorial: John Wiley & Sons, Inc, (2000)

[52] Differential Pulse Voltammetry – Macias Sensors, <https://maciassensors.com/es/voltamperometria-diferencial-de-impulsos>

[consultado del 22 de marzo, 2024]

[53] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reionoso, R. Menéndez, The effect of the parent graphite on the structure of Graphene oxide, *Carbon*, 50 (2012) 275-282

[54] Z. Zhang, H. C. Schniepp, D. H. Adamson, Characterization of graphene oxide: variations in reported approaches, *Carbon*, 154 (2019) 510 - 521, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.103>

[55] Z. González, C. Botas, P. Alvarez, S. Roldán, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menendez, Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in

vanadium redox flow batteries, *Carbon*, 50 (3) (2012) 828-834,  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.041>

[56] Z. González, C. Botas, R. Santamaría, M. Granda, P. Álvarez, R. Menéndez, Thermally reduced graphite and Graphene oxides in VRFBs, *Nanoenergy*, 2 (2013) 1322-1328, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.06.014>

[57] Y. Quintero, S. Herrera, Z. Zapata-Benabithé, A- Manzano-Ramírez, L. Cruz, Electrochemical performance of activated graphene-based materials for electrodes of double-layer supercapacitors, *ECS Advances*, 2 (4) (2023), <https://doi.org/10.1149/2754-2734/ad16ba>

[58] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, R. Menéndez, Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon*, 65 (2013) 156-164, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.009>