

INDICE

Editorial	1
Entrevistamos a	2
Grafeno y COVID-19: aspectos científicos y sociales	4
Detección de la COVID-19 con biosensores basados en transistores de grafeno	16
Propiedades texturales a partir de isoterma de N ₂ de carbón activado y sílice mesoestructurada tipo SBA-15 magnetizados para explorar su capacidad de adsorción según modelos para el fenol.....	26
La investigación sobre carbono en México: una breve introducción.....	34
Líneas en materiales de carbono en la República Oriental del Uruguay	44
2nd International Summer School on "Carbon and related nanomaterials: synthesis, characterization, properties and applications in energy"	51

Editoras Jefe:

M^a Ángeles Lillo Ródenas
Universidad de Alicante

Covadonga Pevida García
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Editores:

Carolina Belver Coldeira
Universidad Autónoma de Madrid

Raúl Berenguer Betrián
Universidad de Alicante

Tomás García Martínez
Instituto de Carboquímica (CSIC)

Manuel J. Pérez Mendoza
Universidad de Granada

Fabián Suárez García
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Editorial

Comenzamos el número de septiembre de 2020 del Boletín del Grupo Español del Carbón (GEC) haciendo una pequeña reflexión sobre nuestra trayectoria. En sus ya 56 números publicados, el boletín ha sido un medio de comunicación y divulgación científica para los investigadores del mundo del "carbón", tanto nacionales como internacionales, y esto ha sido posible gracias a la colaboración desinteresada de muchos investigadores e investigadoras. Por ello, queremos aprovechar estas líneas para agradecer sus contribuciones.

Septiembre puede ser un mes de nuevos propósitos y, de hecho, este boletín nº 57 pretende ser la antesala a un nuevo formato en el que, junto con las secciones habituales de artículos y reseñas científicas, se incluyan nuevas secciones cuyas temáticas iremos desvelando próximamente y que esperamos generen interés. No obstante, se seguirán manteniendo los números temáticos y, desde aquí, os animamos a que enviéis vuestras propuestas.

Desde marzo de 2020 convivimos con la COVID-19, enfermedad que ha dado un vuelco a nuestras vidas, tal y como las concebíamos, haciendo que nos enfrentemos a situaciones excepcionales, a miedos, a protocolos, a confinamientos, etc. La investigación no ha sido ajena a las nefastas consecuencias del SARS-CoV-2, con un parón de actividad en muchos laboratorios. Sin embargo, La CIENCIA, en mayúsculas, ha salido de nuestros foros científicos para estar presente en el día a día de la sociedad y mostrarle su relevancia. Así, este boletín nº 57 arranca con la primera de estas nuevas secciones, dedicada a entrevistas, inaugurándola con Rosa Menéndez, Profesora de Investigación y presidenta del CSIC, con quien hemos hablado sobre la pandemia de la COVID y su impacto en la investigación española. En este nuevo escenario, los materiales de carbono y, más concretamente, el grafeno, se están abriendo camino

dentro de la investigación COVID y, para dar cuenta de ello, contamos con dos excelentes contribuciones del Dr. Bernardo Herradón, del IQOG-CSIC, y del grupo del Prof. Francisco Gámiz, de la Universidad de Granada.

EL GEC mantiene una especial conexión con Iberoamérica que, en buena medida, se ha materializado en numerosos proyectos y trabajos conjuntos de investigadores a ambos lados del Atlántico. En este número recogemos varias contribuciones que muestran la importante labor investigadora que se desarrolla actualmente en Iberoamérica en el ámbito de los materiales carbonosos. Así, se incluye un artículo científico resultado del trabajo colaborativo de investigadores de distintas universidades de Colombia, encabezados por el Prof. Juan Carlos Moreno-Piraján, y sendas contribuciones, coordinadas por el Prof. Néstor Tancredi (Uruguay) y por el Prof. Emilio Muñoz-Sandoval (México), en las que se presentan las líneas de investigación desarrolladas en sus respectivas Federaciones.

La última contribución es una reseña sobre el curso de verano "*Carbon and related nanomaterials: Synthesis, characterization, properties and applications in Energy*", organizado en Jaca en julio.

Cerramos este número con una triste noticia, el fallecimiento del Profesor Francisco Rodríguez Reinoso, Presidente del Grupo Español del Carbón desde 1991 hasta 1999 y reconocido investigador en el ámbito de los materiales del carbón, con gran proyección internacional. Desde el Boletín nos gustaría rendirle homenaje, en forma de número temático, en el que desde aquí os animamos a participar.

María Ángeles Lillo Ródenas
Covadonga Pevida García

Entrevistamos a ...

Iniciamos esta sección de entrevistas en el boletín del GEC con Rosa Menéndez, Profesora de Investigación y presidenta del CSIC, el mayor organismo público de investigación de España y séptima institución pública de investigación mundial.

Para el equipo editorial es un honor poder inaugurar esta sección con Rosa, no sólo por haber sido presidenta del GEC, sino por su vinculación con el Grupo y su reconocida trayectoria investigadora en el mundo de los materiales de carbono. Además, nos gustaría destacar que la trayectoria de esta reconocida investigadora se extiende más allá de nuestras fronteras. En la actualidad, y desde el año 2018, la Prof. Rosa Menéndez ostenta el cargo de vicepresidenta de *Science Europe*, asociación sin ánimo de lucro radicada en Bruselas que reúne a los mayores organismos financiadores y ejecutores de investigación de Europa.

Muchas gracias, Rosa, por brindarnos tu tiempo.

En esta entrevista hablamos con Rosa de un tema de actualidad, la pandemia de la COVID. En este histórico momento, la investigación ha pasado a la primera línea y, como se ha podido constatar, tiene mucho que seguir aportando en todos los ámbitos científicos; sin embargo, la investigación no ha sido ajena al impacto de la crisis generada.

Preguntas:

Un organismo como el CSIC ha estado, desde el inicio de la pandemia, en el punto de mira y ha tenido una alta repercusión mediática, ¿cómo ha afectado esto al normal desarrollo de la investigación?

La repercusión mediática ha sido el fruto de la intensa actividad desarrollada por los científicos del CSIC desde un principio, resultado del conocimiento previo existente sobre la COVID y temas afines. Desde la vicepresidencia de investigación científica y técnica organizamos un sistema de coordinación de toda la actividad que contó con la colaboración y el apoyo de los científicos, y que gracias al esfuerzo conjunto funcionó y está funcionando de una forma ejemplar. Para los científicos más directamente implicados, como es el caso de aquellos que investigan sobre vacunas, ha representado una presión adicional, pero han sabido llevarlo muy bien, de hecho, nunca han escatimado aparecer en los medios dando explicaciones y haciendo partícipe a toda la sociedad. Luis Enjuanes, Mariano Esteban y Margarita del Val han entrado en todos los hogares españoles y son conocidos y reconocidos. Y como ellos un buen número de científicos.

Las investigaciones siguen su curso, paso a paso, con el rigor que requiere el método científico. Es un orgullo ver todo lo que se está alcanzando y no cejaremos en el empeño. Sin olvidar el resto de la actividad científica del CSIC, que se ha mantenido pero que tiene que recuperar su espacio porque hay ciencia más allá de la COVID.

¿Cuáles son las principales líneas de actuación del CSIC en aspectos relacionados con el COVID?

Tenemos en marcha una Plataforma Temática Interdisciplinaria específica para trabajar en COVID-19 denominada Plataforma de Salud Global. En dicha plataforma participan más de 300 grupos de investigación que cubren muy diversos campos, desde la virología y epidemiología hasta las repercusiones sociales de una pandemia de estas características, pasando por métodos numéricos para estudiar y modelizar la evolución de la enfermedad. Ha sido un trabajo ímprobo en un tiempo record, pero muy satisfactorio en cuanto a la implicación y compromiso de los grupos de investigación y en cuanto a los resultados que se están obteniendo y su repercusión. Mencionar el desarrollo de test de diagnóstico con una altísima fiabilidad, la plataforma de antivirales para tratamiento de COVID-19 en la que se han encontrado compuestos muy prometedores, mascarillas más efectivas y biodegradables, y por supuesto las tres vacunas con las que esperamos empezar con la fase clínica en los próximos meses. Hay en curso más de cincuenta proyectos que cubren las temáticas de prevención, contención de la pandemia, estudios básicos del virus y la enfermedad generada, tratamientos e impacto provocado en ámbitos sociales, económicos y medioambientales.

Como investigadora experta en materiales de carbono y en campos de tanta actualidad como el grafeno, ¿qué papel considera que pueden jugar en la investigación que se está desarrollando en COVID?

Los materiales de carbono se caracterizan por su gran versatilidad y por tener unas propiedades que les hacen muy adecuados a algunos de ellos en el campo de la salud. Este es el caso del grafeno y los materiales derivados o basados en grafeno. Por este motivo ya hay en marcha proyectos para incluir este tipo de materiales tanto en tejidos profilácticos eficientes contra SARS-COV-2, como en sistemas de detección rápida, por ejemplo. Las propiedades del grafeno mejoran la sensibilidad en biosensores y la rapidez en el análisis, lo cual es crucial para la situación actual.

¿Y en el futuro inmediato, marcado por la descarbonización y la transición energética?

El papel de los materiales de carbono ya tiene una relevante y demostrada trayectoria en estos campos y me gustaría destacar todo el gran trabajo que se está desarrollando desde hace tiempo en otras dos Plataformas Temáticas Interdisciplinares impulsadas desde el CSIC. Una relacionada con movilidad (MOBILITY2030) y otra con el almacenamiento de energía (FLOWBAT2021), ambas utilizan materiales de carbono. El objetivo de estas plataformas es integrar a grupos multidisciplinares de investigación (algunos de ellos compañeros del GEC), empresas,

agentes sociales y otras instituciones para abordar grandes desafíos globales como el cambio climático, ciudades sostenibles y energía no contaminante. Además, existe un buen número de proyectos en distintos centros que desarrollan nuevos materiales de carbono orientados al proceso de descarbonización desde distintos ángulos.

La movilización de la ciencia, de sus recursos y de los investigadores ha sido extraordinaria y esto, previsiblemente, posibilitará que tengamos una vacuna en un tiempo récord, algo impensable antes de la pandemia. ¿Debe esto invitar a una profunda reflexión sobre el papel de la investigación en la sociedad?

La pandemia COVID-19 ha provocado una situación totalmente nueva. El sistema de I+D+i se ha revelado como la única salida para esta situación y la sociedad ha visto a la ciencia como la única salida para paliar los efectos del virus. Actualmente ciencia e investigación están omnipresentes en todos los medios de comunicación y no es extraño oír hablar de temas científicos en redes sociales o tertulias.

Tras la crisis de 2008, varios países europeos incrementaron su gasto público en Ciencia e I+D, siendo además estos países los que antes consiguieron paliar la crisis financiera. En España, sin embargo, la inversión en Ciencia no ha dejado de sufrir recortes. Esta pandemia ha vuelto a poner de manifiesto las diferencias que existen en la UE ¿servirá para que España cambie, de una vez por todas, la consideración a la Ciencia? ¿Considera que la investigación en España y, en concreto, la inversión en I+D+i pública se verá reforzada a raíz de la crisis COVID?

Esta emergencia sanitaria ha puesto de manifiesto la urgente necesidad de incrementar la inversión pública y privada en ciencia. La ciencia española aún no se había recuperado del golpe de la crisis financiera de 2008, cuando la COVID-19 ha traído una nueva crisis sanitaria y económica, que desde luego nos afectará. España debe seguir el ejemplo de los países más avanzados y reforzar la inversión a largo plazo en investigación, desarrollo e innovación. Debemos trabajar para conseguir este aumento en la inversión en I+D+i, teniendo como objetivo acercarnos a esos números de inversión de la media europea. Hay una frase que cada vez se deja oír más y que creo que es importante “los países de éxito (Estados Unidos, Alemania, Japón, etc.) invierten en ciencia no porque sean ricos, si no que son ricos porque invierten en ciencia”. Sin embargo, en España esto no es una tarea fácil y menos, si no involucramos al sector privado. Una buena combinación de inversión pública y privada sería la fórmula más viable.

Teniendo en cuenta su conocimiento de la investigación no sólo en nuestro país, sino también en Europa (a través de Science Europe), nos gustaría preguntarle su opinión sobre ¿cuáles

son los puntos fuertes de la investigación que se desarrolla en nuestro país? y también ¿cómo valora la coordinación/cooperación en investigación entre los distintos países europeos, especialmente en este momento tan crítico?

España es fuerte en la producción de conocimiento en todas las áreas, como lo demuestran sus publicaciones científicas en las más prestigiosas revistas internacionales y en la protección de dicho conocimiento a través de sus patentes internacionales y europeas. En torno al 65% de las publicaciones del CSIC son el resultado de colaboraciones internacionales, lo que evidencia el permanente contacto y trabajo de nuestros investigadores con colaboradores extranjeros, especialmente en Estados Unidos, Alemania, Francia y Reino Unido. Somos muy competitivos en energía, cambio climático y materiales. Globalmente quiero recalcar que todos nuestros esfuerzos están alineados con los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible, contribuyendo desde la ciencia a la consecución de las diversas metas definidas por Naciones Unidas.

El CSIC se encuentra entre las cinco primeras instituciones en consecución de proyectos y acciones del vigente Programa Marco, trabajando conjuntamente con las mejores organizaciones científicas en la Unión Europea. La colaboración internacional del CSIC incluye también nuestra contribución al desarrollo de capacidades en países receptores de Ayuda al Desarrollo.

Por último, si le concedieran un deseo para la ciencia y la investigación españolas en los próximos años, ¿qué pediría?

Está claro, que se crea de verdad en la ciencia como motor de desarrollo social y económico, lo que supone invertir en ciencia tanto desde el sector público como del privado. Confiar y apoyarse en los científicos para buscar soluciones.

Lo hecho durante la pandemia no debe quedar ahí, debe continuar y en todos los campos. No se puede desperdiciar el conocimiento.

Grafeno y COVID-19: aspectos científicos y sociales

Graphene and COVID-19: scientific and social aspects

Bernardo Herradón

Instituto de Química Orgánica General (IQOG-CSIC). Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España
b.herradon@csic.es

Dedicado a todas las personas afectadas por la COVID-19 y a las que están en primera línea protegiéndonos y curándonos.

Resumen

La humanidad está sufriendo la mayor crisis de los últimos 80 años. La rápida expansión de la COVID-19 ha provocado más de 27 millones de afectados y casi 900.000 fallecidos (datos del 9 de septiembre de 2019). Todos los países se han visto afectados y la enfermedad está teniendo connotaciones sociales, laborales y económicas extremadamente negativas. La COVID-19 también se está estudiando desde el punto de vista científico, con muchos grupos de investigación trabajando en aspectos diversos como son el estudio del virus, su origen, el mecanismo de infección y las posibles soluciones profilácticas y terapéuticas (vacunas y moléculas pequeñas). Todas las áreas científicas están implicadas en la lucha contra la COVID-19. En este artículo se resumen algunos de los avances científicos en el desarrollo de fármacos contra la COVID-19 y el papel que la ciencia de los materiales, en general, y el grafeno, en particular, tienen en este contexto. También se discute el impacto que estos avances tienen en la sociedad a través de los medios de comunicación y algunos políticos.

Abstract

Humanity is suffering the greatest crisis in the last 80 years. The rapid expansion of COVID-19 has caused more than 27 million people affected and almost 900,000 deaths (data from September 9, 2019). All countries have been affected and the disease is having extremely negative social, labor and economic connotations. COVID-19 is also being studied from a scientific point of view, with many research groups working on various aspects such as the study of the virus, its origin, the infection mechanism and possible prophylactic and therapeutic solutions (vaccines and small molecules). All scientific areas are involved in the fight against COVID-19. This article summarizes some of the scientific advances in the development of drugs against COVID-19 and the role that materials science, in general, and graphene, in particular, have in this context. The impact — through the media and some politicians— that these advances have on society is also discussed.

Los beneficios de la ciencia

Los beneficios que obtenemos de la ciencia y de sus aplicaciones tecnológicas son los siguientes:

1. Nos proporciona una **vida más larga**.
2. Hace que la **vida sea más saludable**.
3. Nos **suministra agua**.
4. Nos ayuda a tener **más y mejores alimentos**.
5. **Cuida de nuestro ganado y animales de compañía**.
6. Nos suministra **energía**.
7. Prácticamente **nos proporciona todos los artículos que usamos cotidianamente**.
8. **Facilita nuestro ocio**.
9. Nos permite **estar a la última en tecnología**.
10. Finalmente, y no menos importante, **alimenta nuestro espíritu**.

La ciencia nos distingue de otras especies en nuestro planeta. Es la que hace que los países sean poderosos, con la que se puede ganar dinero con aplicaciones tecnológicas derivadas del desarrollo científico [1]. La ciencia permite conocernos, es la que nos ayuda a entender el universo, incluso qué es la vida, como funciona nuestro cerebro y el resto de nuestro organismo.

Ciencia y sociedad

A pesar de los múltiples beneficios que la ciencia y la tecnología aportan al ser humano, la sensación que tenemos los científicos es que, en general, la ciencia no es masivamente apreciada ni entendida por la ciudadanía, especialmente en países como España con poca tradición científica.

Es verdad que, en relación a su entendimiento, la ciencia no es fácil. Para comprender ciertos aspectos (relativamente) complejos de la ciencia es necesario tener conocimientos previos. Es muy importante que la enseñanza de la ciencia empiece en edades tempranas, con dos objetivos: adquirir sólidos fundamentos científicos y emocionar a los jóvenes con la ciencia. Para conseguir estas metas, el papel de los maestros y profesores de enseñanzas preuniversitarias son esenciales en un país moderno [2].

Por otro lado, para apreciar adecuadamente los avances científicos, es necesario que los científicos expliquemos nuestros resultados de manera educativa y divulgativa a nuestros conciudadanos, legos en la materia. En el contexto de contribuir a la educación científica del público en general (y especialmente de los docentes preuniversitarios), el autor de este artículo ha dirigido el curso de divulgación *Los avances de la química y su impacto en la sociedad*, que a finales de 2019 celebró su séptima edición con más de 120 sesiones

(conferencias y mesas redondas) [3]. También son muy importantes los medios de comunicación, pues son los transmisores de la información desde el científico a la sociedad. El científico debe colaborar, en la medida de lo posible, con la prensa.

En este breve artículo se tratarán dos temas que tienen importantes connotaciones sociales y que aparecen con frecuencia en los medios de comunicación: la COVID-19 y el grafeno. Se usarán noticias de prensa y avances científicos recientes en cada uno de los temas por separado y combinados.

El grafeno

El grafeno es una lámina formada por un número inmenso (prácticamente infinito, debido a la magnitud del número de Avogadro) de átomos de carbono (figura 1). Esta lámina tiene el espesor de un átomo. Estos **átomos** se unen entre sí formando hexágonos de manera similar al benceno.

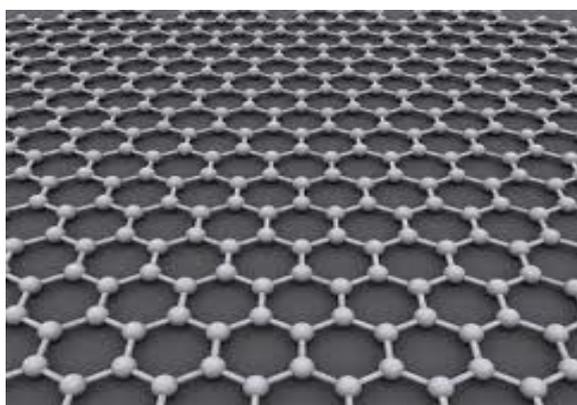


Figura 1. Lámina de grafeno.

El benceno es el prototipo de compuesto aromático, caracterizado por la presencia de 6 electrones π en un sistema cíclico. La existencia de este rasgo estructural confiere al benceno estabilidad termodinámica, reactividad química característica y propiedades eléctricas y magnéticas interesantes [4]. La condensación y fusión de anillos hexagonales da lugar a compuestos aromáticos polianulares con propiedades similares al benceno. Algunos ejemplos se muestran en la figura 2.

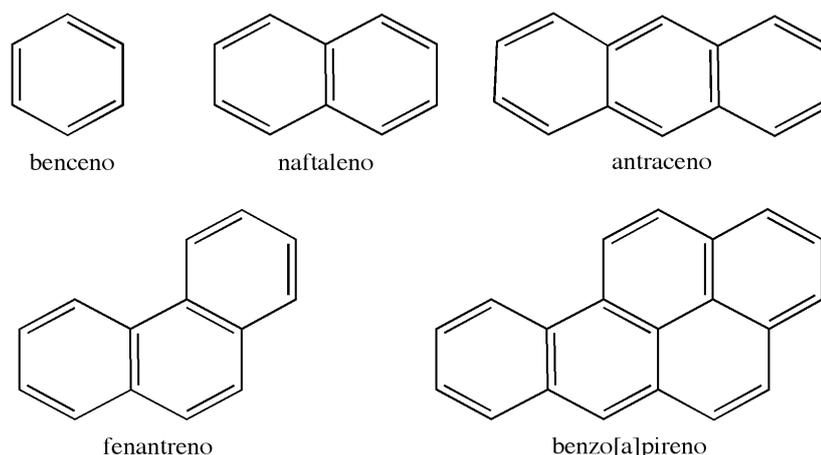


Figura 2. Estructuras del benceno y de varios hidrocarburos aromáticos polianulares importantes.

El grafeno se puede considerar como un nanomaterial (una de sus dimensiones—el grosor—es inferior a 100 nm) o como una molécula gigante. Desde el punto de vista molecular, es un análogo de los hidrocarburos aromáticos polianulares, y, al igual que éstos, es una molécula plana con un gran número de electrones π en una superficie muy extensa. A través de estos electrones, el grafeno es capaz de interactuar con otras especies químicas, incluidas otras monocapas de grafeno. Debido a esta característica, se pensaba que el grafeno no podría prepararse de manera eficaz. En 2004, Geim y Novoselov (Universidad de Manchester) desarrollaron un método experimental novedoso para obtener grafeno que depositaron sobre capas de sílice (SiO_2). Consiguieron aislar y caracterizar grafeno a través de la exfoliación de grafito con una cinta de papel celofán, inventada por Geim [5].

La relevancia de las investigaciones de estos científicos tuvo una amplia y rápida repercusión, que culminó con la concesión del Premio Nobel de Física en 2010 [6]. El descubrimiento de Geim y Novoselov estimuló una extensa investigación en grafeno, en materiales grafénicos y en otros materiales bidimensionales (materiales 2D) [7]. Los materiales grafénicos incluyen una diversidad de sustancias químicas, como materiales con varias capas de grafeno, derivados funcionalizados de grafeno y materiales compuestos (*composites*). Estos materiales se pueden obtener por diversos procedimientos, que incluyen técnicas químicas y físicas [8].

Nuestro grupo desarrolló un procedimiento de exfoliación de grafito usando disolventes eutécticos profundos (*Deep Eutectic Solvents*, DES). Nuestro método tiene varias ventajas energéticas y medioambientales, que le hacen más eficiente [9]. Otra característica importante de nuestro procedimiento es que podíamos obtener *composites* de grafeno y nanopartículas directamente en el proceso de exfoliación de grafito en presencia de metales, óxidos metálicos u otras especies químicas que dan lugar a nanopartículas (figura 3). Nuestros resultados se patentaron [10] y dieron lugar a la creación de la empresa Gnanomat [11].

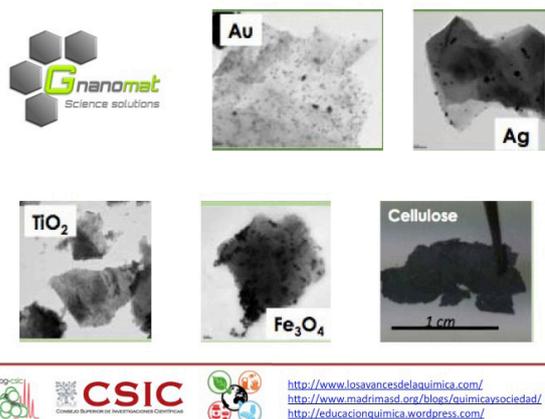


Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de diversos *composites* de grafeno-naopartículas descritos en la patente P201331382.

Alótropos y nanoformas de carbono

El aislamiento y caracterización del fullereno C60 en 1985 —por Kroto, Smalley y Curl— supuso un hito en la historia de la ciencia, siendo uno de los impulsores de la nanociencia en general y la investigación de las nanoformas del carbono en particular. Este hallazgo fue reconocido con el Premio Nobel de Química en 1996 [12].

Hasta los fullerenos, el carbono se conocía en dos formas alotrópicas: el grafito y el diamante. Las dos sustancias tienen la misma composición (carbono puro), pero tienen propiedades físicas dispares. Mientras que el diamante es transparente, aislante eléctrico y muy duro; el grafito es negro, conduce la electricidad y blando, siendo fácilmente exfoliable. Estas diferencias son debidas a la distinta ordenación de los átomos de carbono en la estructura cristalina. Los átomos de carbono en el diamante están formando estructuras muy compactas, donde cada átomo de carbono está unido a otros tres átomos con geometría tetraédrica. En esta estructura no hay electrones π , con mayor movilidad que los σ , y el diamante no conduce la electricidad. Por otro lado, el grafito está formado por capas de átomos de carbono formando estructuras hexagonales fusionadas con electrones π con alta movilidad, que son los responsables de la conductividad eléctrica del grafito. Además, la gran cantidad de enlaces conjugados en las capas de carbono es responsable de su color negro. Las capas de grafito están unidas a través de interacciones no-covalentes débiles, por donde el grafito puede ser exfoliado. Cada una de las capas carbonadas que forman el grafito es una molécula de grafeno.

La figura 4 muestra la relación estructural entre el grafito, el grafeno, los nanotubos —que formalmente son láminas de grafeno enrolladas— y los fullerenos.

Propiedades del grafeno

La obtención de una monocapa del grafito para obtener grafeno mejora considerablemente sus

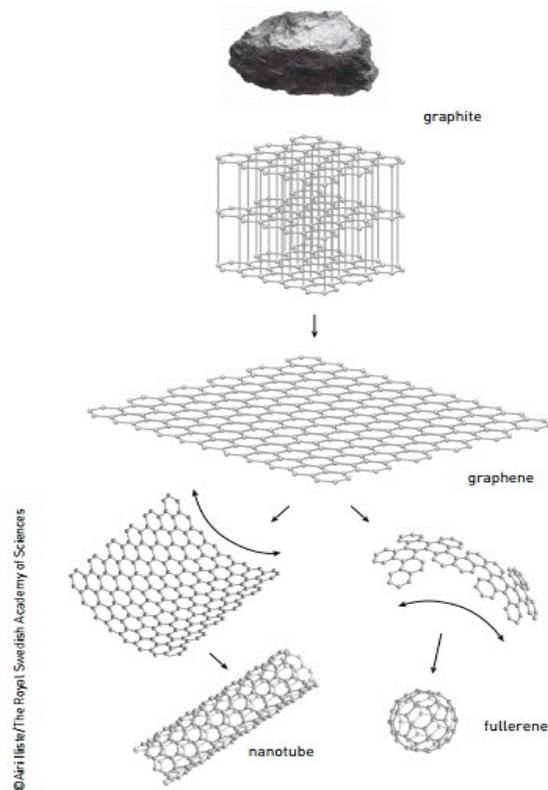


Figura 4. Relación entre el grafito, el grafeno, el fullereno C60 y los nanotubos de carbono [6].

propiedades. Se ha demostrado (en algunos casos, solo computacionalmente) que el grafeno presenta características físico-químicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas y mecánicas excepcionales. También es importante destacar que el grafeno puede ser modificado químicamente para conseguir materiales con propiedades moduladas e, incluso, otras nuevas. Estas modificaciones pueden ser a través de reacciones químicas —principalmente oxidaciones, pero también otras reactividades de su sistema π electrónico—; o bien dopando la lámina, es decir, sustituyendo átomos de carbono por otros en la red cristalina. Alternativamente, el grafeno puede formar estructuras tipo sándwich en la que las capas carbonadas se intercalan con otros materiales como polímeros o nanomateriales.

Las propiedades ópticas y eléctricas del grafeno dependen de la movilidad de los electrones π de la lámina, que cambian cuando interacciona con otras especies químicas. De esta manera, el grafeno puede utilizarse para la fabricación de sensores ópticos y eléctricos, que incluso podrían utilizarse para monitorizar el estado de canalizaciones de gaseoductos o el torrente sanguíneo, como los nanorrobots desarrollados en el MIT [13]. Estos resultados están de acuerdo con la futurista visión del relato *Viaje Alucinante* [14].

Podemos considerar a la lámina de grafeno como una membrana que es impermeable a la gran mayoría de los gases. En ese contexto, se ha usado para separar los isótopos del hidrógeno (el H_2 del D_2) [15].

El grafeno conduce la electricidad mejor que el cobre y que cualquier otro metal conocido, por lo que mejora la eficiencia de dispositivos electrónicos —por ejemplo, aumentando la velocidad de los procesadores de los ordenadores— o de convertidores y acumuladores de energía, como las células solares, las baterías y los supercondensadores. Desde el punto de vista óptico, el grafeno es casi completamente transparente al absorber sólo el 2% de la luz que recibe.

El grafeno es un material muy ligero y con excelentes propiedades mecánicas: dureza, se puede doblar sin quebrarse y soporta altas presiones. Siendo seis veces más ligero, tiene una resistencia 200 veces superior a la del acero. Otra propiedad mecánica interesante es su elasticidad, ya que se puede estirar hasta un 20% de su tamaño original y, tras deformarse, volver a su posición anterior.

Desde el punto de vista químico, el grafeno puede reaccionar con oxidantes en condiciones enérgicas casi extremas; pero, en condiciones normales, es resistente a muchas transformaciones químicas y es estable en pH fuertemente ácido o alcalino.

Térmicamente es estable, tanto a bajas como a elevadas temperaturas. Es un excelente conductor del calor, posee el récord de conductividad térmica, por lo que sería idóneo para disipar calor en dispositivos electrónicos.

En definitiva, con estas magníficas propiedades (algunas —unas pocas— ya probadas experimentales y otras —las menos— ya presente en dispositivos comerciales), no es extraño que los avances en grafeno sean de interés para los medios de comunicación que lo han bautizado como ‘el material del futuro’ o ‘el material milagroso’.

COVID-19

En diciembre de 2019, en la ciudad de Wuhan (provincia de Hubei en China) se describió el primer caso de una nueva enfermedad que provocaba, principalmente, síntomas de neumonía. Pronto se reconoció que la enfermedad estaba causada por un coronavirus (el SARS-CoV-2), que rápidamente se extendió a muchos países, siendo declarada pandemia por la Organización Mundial de la Salud (OMS) el 11 de marzo de 2020. La OMS denominó COVID-19 (*CoronaVirus Disease del 2019*) a la enfermedad provocada por este virus, cuyos efectos patológicos son más variados que los problemas respiratorios identificados en los primeros estadios de la epidemia.

Esta es la séptima infección por coronavirus que hemos padecido en las últimas dos décadas, siendo tres de ellas bastante importantes: el SARS (*Severe Acute Respiratory Syndrome*), el MERS (*Middle East Respiratory Syndrome*) y la COVID-19, que causan neumonías severas en seres humanos. Los otros cuatro coronavirus (HKU1, NL63, OC43 y 229E) solo causan síntomas leves [16].

Sin duda, COVID-19 (y los términos relacionados: coronavirus, SARS-CoV-2, mascarilla, ...) es una

de las palabras de moda, siendo objeto de interés para los medios de comunicación y, también —por desgracia— un tema para que muchos charlatanes ‘vendan’ sus remedios pseudocientíficos que cuando tienen que ver con asuntos relacionados con la salud —especialmente, con enfermedades sociales, como es el caso de una pandemia— debería ser considerado un delito. Así, nos hemos encontrado con negacionistas del virus; con colectivos antivacunas o contrarios a las medidas de protección individual u opuestos a las medidas de distancia social; o con propuestas de tratamientos con principios activos farmacéuticos que no han sido totalmente probados o, incluso, con sustancias tóxicas. En estos últimos casos, algunos sectores de la opinión pública han exigido que se usen masivamente para tratar a los enfermos de COVID-19, incluso antes de pasar los ensayos clínicos específicos para esta enfermedad, lo que está en contra del método científico y de la ética en biomedicina. En el programa *A Hombros de Gigantes* (RNE) del 19 de abril de 2020 discutí algunos de los posibles fármacos (y sus connotaciones éticas) que, en aquel momento, se estaban presentando para tratar la COVID-19. El audio se puede escuchar en este enlace (a partir del minuto 15 de programa) [17].

Aspectos sociales de la COVID-19

Tardaremos muchos años en recuperarnos del impacto sanitario, social y económico causado por la pandemia. Aparte de estas preocupaciones, a lo largo de estos meses, han surgido muchos temas relacionados con la enfermedad, algunos de ellos puramente especulativos, pseudoterapias [18], o simplemente bulos que se lanzaron por motivos económicos o políticos [19]. Puesto que los medios de comunicación se han hecho eco de muchos de estos asuntos, esta situación aún ha creado más incertidumbre y preocupación en la opinión pública. Algunos temas que han ido surgiendo en la opinión pública son:

- Papel, a veces confuso, de la OMS [20].
- Efectividad de las medidas preventivas: higiene, mascarillas, confinamiento, distancia social, restricciones para viajar, etc. [21].
- Uso de mascarillas o de guantes. Recordemos que, incluso la OMS, no recomendaba el uso de la mascarilla al principio y aconsejaba el empleo de guantes, pues se dijo que el virus era muy resistente depositado en las superficies. Posteriormente se cambiaron los criterios; no hay evidencias firmes de que el virus se transmita tocando objetos como monedas y, por supuesto, la mascarilla es obligatoria, pues es evidente que el SARS-CoV-2 se transmite principalmente a través del aire.
- ¿Cuándo tendremos vacuna y/o un tratamiento terapéutico eficaz?

Apenas un mes después de declararse la pandemia, había alrededor de una veintena de ensayos clínicos de la vacuna [22]. En

septiembre de 2020 están en marcha ensayos clínicos de alrededor de 160 vacunas y cuatro de ellas —las desarrolladas el Reino Unido (Oxford-Astra Zeneca), Estados Unidos (Moderna), Rusia y China— están muy avanzadas. Algunas ya se están produciendo a escala industrial, incluso antes de terminar la fase clínica III (ensayos doble ciego con un número elevado de pacientes; en estos ensayos, ni el paciente ni el médico saben si están administrando la vacuna o un placebo). En el momento de terminar este artículo (9 de septiembre de 2020), Astra Zeneca ha anunciado la suspensión de sus ensayos por un efecto secundario inesperado, aunque no hay más información en este momento. Sin embargo, esta noticia lleva a la reflexión de que en el sector farmacéutico, las prisas no suelen ser buenas.

- ¿Cómo reaccionarán los colectivos anti-vacunas a la del COVID-19?

Relación de la gravedad de la enfermedad con la genética (sexo, grupo sanguíneo, etc.) o con otras patologías (diabetes, hipertensión, etc.) del paciente. Relación de la presencia de síntomas con la edad. ¿Cómo podemos evitar que los asintomáticos se conviertan en foco de rebrotes?

- ¿Cuánto dura la inmunidad frente al SARS-CoV-2?

Hay que profundizar en los efectos secundarios a largo plazo (para lo que hace falta tiempo). ¿Qué significa 'estar curado de la COVID-19'? En este sentido, se recomienda leer el artículo publicado por N. A. Alwan en la revista Nature, describiendo su experiencia personal [23].

- Efecto de la COVID-19 en el sistema nervioso central [24].
- ¿Cómo va a interactuar la COVID-19 con otras enfermedades? Es especialmente inquietante la interacción con enfermedades —malaria, tuberculosis, ébola, zika, etc.— que están muy extendidas en países en desarrollo [25].
- ¿Están funcionando los modelos matemáticos y computacionales de predicción de la expansión de la pandemia?
- ¿Funcionan los sistemas de rastreo de la enfermedad? ¿Se están implantando adecuadamente? En este sentido, las aplicaciones en teléfonos móviles pueden ser de gran utilidad.
- ¿Cómo será la vuelta a la actividad educativa presencial? En el momento de escribir este artículo (comienzos de septiembre de 2020) es un gran debate en España. Posiblemente cuando se lea, tendremos datos que aprueben o reprueben esta medida. Para el autor de este artículo, es necesario no aplazar más la educación presencial, especialmente para menores de 12 años y pedir responsabilidad a los adolescentes y jóvenes para que mantengan la distancia social (que, por desgracia no se está cumpliendo con rigor).

- ¿En qué quedó la información de los efectos de algunas sustancias químicas (o fármacos) que se decía que podían proteger del virus o empeorar sus efectos? Por citar algunos ejemplos: el ozono, la nicotina, el ibuprofeno y otros anti-inflamatorios, corticoides, antibióticos, inmunomoduladores, algunos agentes antitumorales, etc.

- ¿Qué sabemos de las reinfecciones? ¿Son posibles? Aparentemente sí, pero se conocen pocos detalles. ¿Son frecuentes?

- ¿Son eficaces los métodos para detectar el virus? Sobre el origen del virus: se ha llegado a decir que se 'fabricó' en un laboratorio e, incluso, que tiene un origen extraterrestre [26]. Las evidencias científicas sugieren que es un virus natural que se transmitió de animales a seres humanos [27].

- ¿Podremos controlar del tráfico de animales para evitar las enfermedades zoonóticas (las que se transmiten de forma natural de animales a seres humanos)?

Aunque prácticamente todo lo relacionado con la COVID-19 ha sido negativo, hay algún aspecto positivo, como el auge del teletrabajo y la disminución de la contaminación en las grandes ciudades. ¿Mantendremos estas tendencias?

Algunos de estos asuntos están siendo investigados activamente por la ciencia (también las ciencias sociales y la filosofía), pero a día de hoy no tenemos respuestas convincentes. Otros han desaparecido del debate, pues se han identificado indudablemente como mentiras.

Un 'peligro' inesperado: Trump y sus recomendaciones

Ni en una pesadilla distópica se podría imaginar que la persona más poderosa del mundo —el presidente de los Estados Unidos— sería capaz de lanzar mensajes y recomendaciones pseudocientíficas para luchar contra la COVID-19.

Aparte de sus declaraciones en las que minimizada el efecto de la enfermedad o recomendaba usar una bufanda para taparse la boca, las afirmaciones más graves están relacionadas con sus consejos sobre los tratamientos; por supuesto sin evidencias científicas y, en algunos casos, en contra de éstas.

Desde el comienzo de la pandemia, Trump ha defendido el tratamiento con cloroquina y su análogo, la hidroxicloroquina, afirmando que él tomaba esta última aunque no tenía síntomas [28]. Estos son dos fármacos antimaláricos ya en desuso para esta aplicación terapéutica (ver más adelante). Trump seguía recomendándolas incluso cuando se confirmó la ineficacia de estos fármacos contra la COVID-19 y de los serios efectos secundarios que podía provocar. Se ha publicado una cronología comparativa de las opiniones de Trump y los avances científicos sobre la hidroxicloroquina y la COVID-19 [29].

En una comparecencia ante la prensa el 23 de abril de 2020, Trump mencionó la posibilidad de inyectarse o consumir lejía como tratamiento para matar el virus. Rápidamente, expertos médicos, científicos y responsables de la industria de la lejía advirtieron de la peligrosidad de esta práctica, que causa serios daños en los tejidos y en los vasos sanguíneos, llegando a provocar la muerte [30]. Y, aunque un poco de cultura científica (y algo de sentido común) pensaría que esta es una recomendación irresponsable, hubo fanáticos seguidores de Trump que siguieron sus consejos, cifrándose en más de 100 afectados por esta práctica [31].

El 23 de agosto de 2020, Trump anunció que la FDA (la agencia reguladora de medicamentos y alimentos en los Estados Unidos) aprobó el uso del plasma de pacientes convalecientes para tratar enfermos de la COVID-19. Sin embargo, muchos expertos han criticado esta decisión, pues no hay suficientes datos clínicos que la avalen [32].

Más recientemente, Trump también ha recomendado el uso de la oleandrina para tratar la COVID-19. Este es un compuesto presente en un extracto del arbusto *Nerium oleander*, que es venenoso [33]. Lo lamentable de esta propuesta es que Trump no se basó en evidencias científicas, sino en recomendaciones de su amigo (y donante de su campaña electoral) M. J. Lindell, que es el principal ejecutivo de la empresa *MyPillow*, que se dedica a la venta de almohadas [34].

Situación en la ciencia provocada por la COVID-19

La irrupción de la pandemia provocó un aluvión de estudios científicos sobre el virus y la enfermedad; que estuvieron estimulados por la esperanza de obtener parte de la financiación extra que las agencias de investigación han prometido.

La ciencia experimental también se vio confinada (excepto algunas investigaciones sobre la COVID-19), lo que provocó que numerosos proyectos se paralizaran. Los frenazos en ciencia suponen 'paradas de burro', que luego cuesta arrancar. Esta situación ha afectado especialmente a los jóvenes investigadores que están terminando sus tesis doctorales o en las primeras etapas predoctorales.

El hecho de que un alto porcentaje de los investigadores a los que se permitió trabajar durante el confinamiento lo hicieron sobre el SARS-CoV-2, ha hecho que en poco tiempo aumentase rápidamente el conocimiento sobre el virus y la enfermedad.

Durante este periodo, el número de publicaciones sobre el virus y la enfermedad creció espectacularmente. En un estudio bibliográfico realizado a comienzos de mayo se sacaba la conclusión que cada dos semanas se duplicaba el número de artículos. En apenas tres meses se habían publicado unos 20.000 artículos sobre coronavirus, mientras que la media anual (entre 2004 y 2019) era de unos 3.000 artículos [35].

Un porcentaje significativo de estos estudios no aportan nada más que confusión, pues no se ha

seguido el método científico, con serios fallos en el diseño de los experimentos, la reproducibilidad y repetibilidad de los mismos, e interpretación de los resultados.

Por su escasa validez científica, la inmensa mayoría ($\approx 90\%$) de estos estudios van a ser marginales, por no decir inútiles, especialmente cuando tengamos (¡ojalá que pronto!) vacunas y tratamientos eficaces, que serán desarrollados por empresas farmacéuticas, pues es poco realista que se puedan realizar completamente en instituciones académicas, debido, principalmente, a los costes de los ensayos clínicos.

Es especialmente preocupante lo que está ocurriendo con los muchos resultados relacionados con posibles tratamientos farmacológicos (ver más adelante). Bastante resultados en este área han sido dados a conocer a la opinión pública a través de notas de prensa cuando aún el artículo científico no había pasado la revisión por expertos. Esto también ha creado una gran zozobra en la ciudadanía que ha pensado que ya teníamos cura para la COVID-19, pero que ciertos 'poderes ocultos' no querían ponerlos a nuestra disposición [36].

SARS-CoV-2 y COVID-19: un breve resumen científico

El SARS-CoV-2 es una especie de coronavirus que posee una hebra sencilla de ARN, con unos 30.000 nucleótidos, que codifican por 29 proteínas. Los coronavirus usan un complejo de ARN polimerasa dependiente de ARN (*RNA-dependent RNA polymerase*, RdRp) para la replicación de sus genomas y la transcripción de sus genes. El ARN del SARS-CoV-2 es reconocido y traducidos por la maquinaria de síntesis de proteína de las células afectadas. A través del estudio del interactoma del SARS-CoV-2 con células humanas se han detectado más de 330 proteínas humanas que interactúan con las 29 proteínas del virus [37].

La mayor parte de las proteínas del SARS-CoV-2 se han clonado y sobreexpresado, lo que ha permitido su estudio estructural [38, 39]; que, a su vez, está ayudando en el diseño de fármacos [40].

Los tres coronavirus infecciosos indicados anteriormente entran en las células a través de la enzima convertidora de angiotensina 2 (*Angiotensin Converting Enzyme*, ACE2) [41], que es la enzima que cataliza la hidrólisis de angiotensina I a angiotensina 1-9 y de angiotensina II a angiotensina 1-7. Las angiotensinas (I y II) son dos hormonas peptídicas —formadas por 10 aminoácidos la I y por 8 la II— que participan en el sistema renina-angiotensina-aldosterona, que es uno de los principales mecanismos de regulación de la tensión arterial y del balance de agua y electrolitos en el cuerpo humano. La ACE2 es una proteína transmembrana, ubicada en nuestro organismo. Una parte de la ACE2 está en la superficie externa de la célula, que es reconocida por el coronavirus a través de la proteína de la cubierta de éste —la proteína *spike* o proteína S— y es el

punto de anclaje del virus a la célula huésped y por donde se produce la infección. Por esta razón, a esta proteína también se la denomina receptor ACE2. Se ha encontrado que la afinidad del SARS-CoV-2 por ACE2 es mayor que la de los virus análogos SARS y MERS, lo que puede indicar la mayor rapidez en la expansión de la epidemia de COVID-19 frente a las otras dos enfermedades.

Tratamientos farmacológicos

Aparte de los ensayos con vacunas que se encuentran en estados muy avanzados, la otra esperanza es que haya algún tratamiento farmacológico que sea capaz de eliminar el virus.

Numerosos grupos académicos en química médica y empresas farmacéuticas han realizado ensayos para encontrar *moléculas pequeñas* (no poliméricas, como son las proteínas o los oligonucleótidos) que pueden servir como prototipos para el desarrollo de fármaco [42]. Como comentado anteriormente, el conocimiento estructural del virus y de sus componentes principales (la proteína *spike*, su proteasa y el complejo RdRp) son de gran ayuda en el diseño de fármacos.

Es bien conocido que el desarrollo de un fármaco —desde la obtención de la molécula prototipo al mercado— es un proceso largo, que puede llevar entre 8 y 10 años. Las investigaciones actuales en el diseño, síntesis y evaluación de nuevos compuestos bioactivos contra la COVID-19 son preliminares y aún no han pasado a ensayos clínicos.

Para el desarrollo de fármacos antivirales contra los coronavirus, se pueden emplear diversas estrategias terapéuticas, que están relacionadas con las etapas en la del ciclo infectivo del virus: a) atrapar el virus antes de que entre en las células (principalmente con el uso de vacunas o anticuerpos); b) impedir la interacción del virus con la membrana de la célula humana; c) inhibición del complejo RdRp; d) inhibición de la proteasa del virus; y e) impedir la dispersión del virus, evitando la salida de la célula infectada.

La extensión de este artículo no permite dar detalles de cada estrategia, por lo que nos limitaremos a los estudios de reutilización (*repurposing*, en la literatura en inglés) de fármacos y del que parece que lleva la delantera: el remdesivir.

La industria farmacéutica frente a la COVID-19: reutilización de fármacos

Debido a la urgencia de un tratamiento para la COVID-19; desde el comienzo de la pandemia, muchas empresas farmacéuticas y algunos laboratorios académicos han apostado por usar los numerosos compuestos disponibles en sus colecciones para hacer experimentos *in vitro* y ensayos celulares para eliminar el virus—en algunos casos con el SARS-CoV-2 y en otros con virus modelos—. Se pensó, con buen criterio, que una estrategia eficaz sería la reutilización de fármacos ya aprobados o en

fases clínicas avanzadas, pues de esta manera, los laboratorios farmacéuticos se ahorrarían los ensayos preclínicos (especialmente los referentes a toxicidad en experimentos *in vitro* y en modelos de animales) y los clínicos de la fase I (referentes a toxicidad con personas sanas voluntarias).

Como indicado anteriormente, no todos los ensayos con estos fármacos se han realizado con el suficiente rigor científico, sus autores se han apresurado a publicarlos en revistas científicas y a hacer anuncios en los medios de comunicación, incluso antes de pasar la evaluación de los expertos.

Esto ha dado lugar a casos de fármacos que se anunciaron como eficaces contra el SARS-CoV-2 y que luego no cumplieron las expectativas. Podemos mencionar el ibuprofeno (antiinflamatorio), la berberina (alcaloide con actividad antiviral), la ivermectina (agente antihelmíntico, que también se usa para tratar la ceguera de los ríos), la ciclosporina (un agente inmunosupresor), la vitamina D (una hormona esteroídica), el lopinavir y el ritonavir (estos dos últimos son inhibidores de proteasas con actividad anti-HIV, el virus del SIDA), entre otros. Un caso especial son los agentes antimaláricos cloroquina e hidroxiclороquina (figura 5), los fármacos ‘estrella’ publicitados por Trump.

A pesar de la falta de resultados convincentes, la OMS promovió ensayos clínicos masivos del remdesivir, cloroquina/hidroxiclороquina y lopinavir/ritonavir, bien solos o combinados con interferón beta, un agente inmunomodulador [43]. Aparentemente, solo los resultados con remdesivir fueron satisfactorios. Los ensayos clínicos con los antimaláricos y con los inhibidores de la proteasa del HIV han sido abandonados [44].

Cloroquina e hidroxiclороquina

La cloroquina se descubrió en 1934 y la hidroxiclороquina en 1946. Se desarrollaron para tratar la malaria, sustituyendo a la quinina (descubierta en 1820, fue el primer fármaco antimalárico) que se venía utilizando desde el siglo XIX.

Hay que tener en cuenta que el uso de fármacos desarrollados hace varias décadas para fines terapéuticos distintos, en situaciones sociales distintas (había que buscar urgentemente una solución para la malaria resistente a la quinina) y con distintas regulaciones (estos antimaláricos se comercializan como racémicos, impensable en la industria farmacéutica desde hace más de 50 años) no puede autorizarse si no pasan las exigencias clínicas de 2020.

Aunque la cloroquina y la hidroxiclороquina se aprobaron en su momento para tratar la malaria, estos fármacos se continuaron investigando, haciendo el seguimiento de sus efectos secundarios, encontrándose que son muchos —lo que se ha confirmado en 2020 al hacer los ensayos clínicos para tratar la COVID-19— y la industria farmacéutica siguió buscando alternativas, encontrando otros fármacos —como la artemisina— más eficaces y

seguros. El descubrimiento de la artemisina y su aplicación para tratar la malaria fue reconocido con el premio Nobel de Fisiología/Medicina para Tu Youyou en 2015 [45].

Dexametasona

Un fármaco que está siendo estudiado actualmente es la dexametasona (figura 6). Según los estudios clínicos difundidos por la OMS, su uso reduce la mortalidad en enfermos graves, pero no es recomendado en pacientes con síntomas leves [46]. Este compuesto es un esteroide sintético de la familia de los corticoides, similar a la hidrocortisona (cortisol), aunque más activo biológicamente. La hidrocortisona es una hormona esteroídica con propiedades antiinflamatorias e inmunoestimulantes. Puesto que uno de los primeros efectos de la COVID-19 es la neumonía —una enfermedad inflamatoria—, no es extraño que un compuesto tan potente

biológicamente como la dexametasona pueda aliviar los síntomas de la enfermedad. En cualquier caso, los resultados obtenidos hasta el momento son preliminares.

Remdesivir

El remdesivir (Figura 7) es un análogo de nucleósido que inhibe el complejo RdRp de numerosos coronavirus [47]. Originalmente se diseñó para tratar el MERS [48], pero la emergencia de la COVID-19 hizo que comenzasen los ensayos clínicos para tratar esta enfermedad. Estos ensayos se están realizando en diversos países y, aunque no están exentos de controversias, posiblemente será primer fármaco disponible para tratar la COVID-19. El 30 de abril de 2020, este medicamento fue aprobado como tratamiento de emergencia en Estados Unidos. La Agencia Europea del medicamento lo aprobó a finales de junio de 2020.

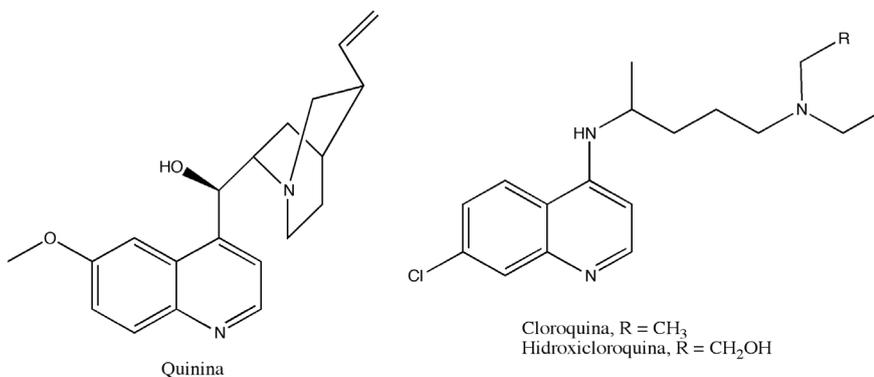


Figura 5. Estructura de los agentes antimaláricos quinina, cloroquina e hidroxicloroquina.

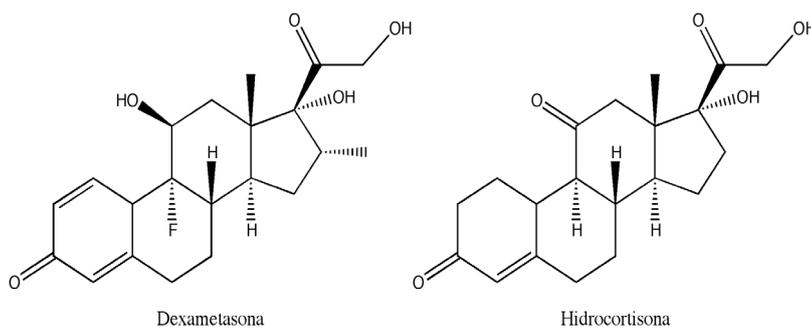


Figura 6. Estructuras de la dexametasona y de la hidrocortisona.

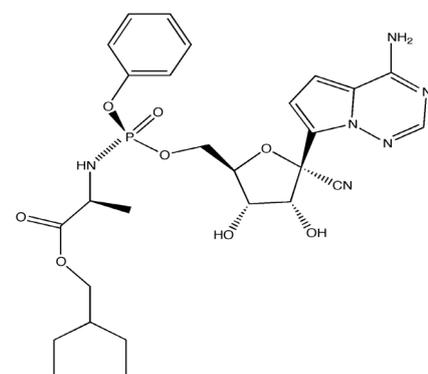


Figura 7. Estructura del remdesivir.

Biomedicina y ciencia de los materiales

La biomedicina y la ciencia de los materiales son dos áreas del conocimiento fundamentales en el progreso de la humanidad, pues contribuyen a mejorar nuestra salud y nos proporcionan los utensilios necesarios para nuestro bienestar.

La biomedicina es un área multidisciplinar que tiene por objetivo mejorar la salud humana. En el desarrollo de la biomedicina participan numerosas otras disciplinas científicas, desde actividades prácticas como la medicina hasta ciencias básicas como las matemáticas, pasando por la biología humana, biología del organismo y de sistemas, fisiología,

inmunología, neurociencias, endocrinología, bioquímica, biología celular, biología molecular, ciencias de los materiales, informática, física y química.

La ciencia de los materiales es un área multidisciplinar con objetivos prácticos: crear materiales con propiedades definidas. Al desarrollo de este área contribuyen la física, la nanociencia, la nanotecnología, la ingeniería, las matemáticas y la química. La ciencia de los materiales es un campo científico que abarca aplicaciones muy diversas, desde la producción y almacenamiento de energía a materiales electrónicos, pasando por materiales de

protección medioambiental, materiales deportivos, etc.

Un área importante de la ciencia de los materiales es el estudio de materiales nanoestructurados y sus aplicaciones tecnológicas. Un nanomaterial es un material que tiene al menos una dimensión menor de 100 Å. Es conocido que las propiedades de la materia dependen de su tamaño, encontrándose que los materiales en escala microscópicas son muy distintas de las que se encuentran en escala microscópica y mesoscópica.

La interacción de la biomedicina con la ciencia de los materiales y la nanociencia da lugar a áreas científicas como la ciencia de biomateriales y la nanobiomedicina [49].

La figura 8 muestra la relación entre las distintas

áreas de la ciencia (desde la perspectiva de la química).

Nanomateriales en la detección y eliminación de coronavirus

Antes de la pandemia de COVID-19, había algunas publicaciones describiendo las aplicaciones de nanomateriales en la detección y eliminación de coronavirus. En 2018 se publicó que nanoclústeres de AgS_2 poseen actividad antiviral, siendo capaces de eliminar el virus diarreico de la epidemia porcina (*porcine epidemic diarrhea virus*, PEDV) como un modelo del coronavirus [50]. Ese mismo año se describió un inmunosensor basado en MoS_2 funcionalizado con un anticuerpo para la detección de un coronavirus aviar [51].

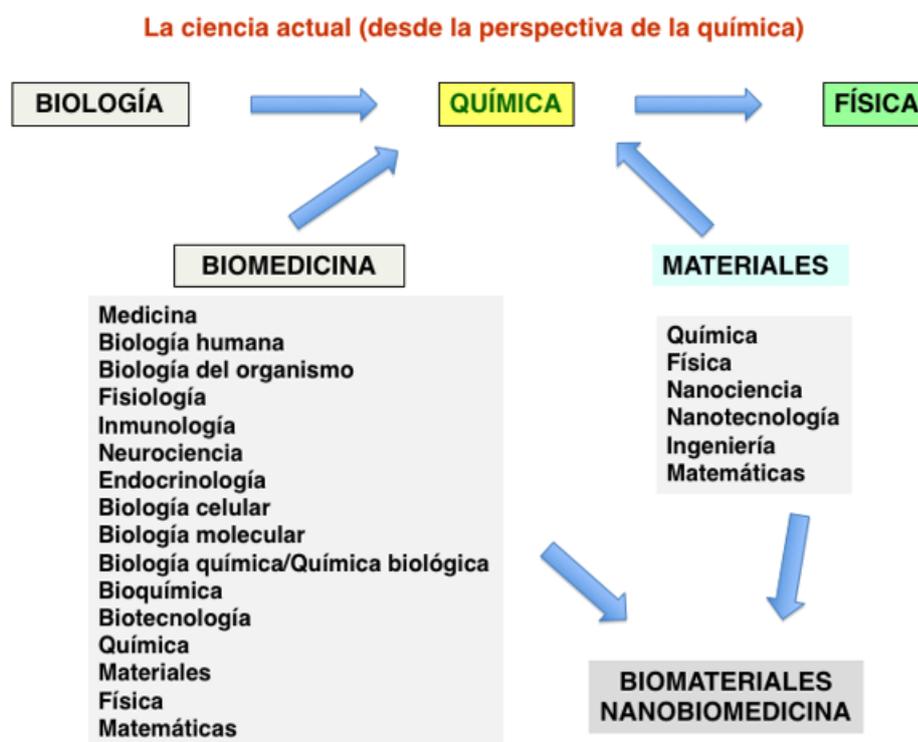


Figura 8. Relación de la química con otras áreas científicas.

Recientemente se ha publicado un artículo describiendo el uso de un biosensor basado en el transistor de efecto campo, que usa un método inmunológico para el diagnóstico **rápido** de la COVID-19 que no necesita **preparación previa de la muestra** [52].

En la revista *Nanotech* se ha publicado un informe de diversos nanomateriales con actividades antibacterianas y antivirales, con información de diversas compañías que comercializan estos productos [53].

Tres revisiones recientes han discutido el papel de la nanotecnología en la lucha contra la COVID-19. Algunas aplicaciones potenciales de los nanomateriales son como sensores para una detección temprana del virus, la preparación de nanovacunas como herramienta de prevención de la enfermedad y el usos de nanomateriales

biológicamente activos capaces de inactivar o eliminar el virus [54-56].

El papel del grafeno en la ‘lucha’ contra la COVID-19

Debido a sus propiedades —principalmente eléctricas, resistencia, flexibilidad y sus capacidades de adsorción y absorción de partículas— los materiales grafénicos pueden ser útiles para equipos de protección individuales (EPIs) y para dispositivos médicos (principalmente sensores para diagnóstico) [57-58]. Actualmente varios grupos académicos y prácticamente todas las empresas del sector están desarrollando materiales para la actuar contra la COVID-19.

Recientemente se han publicado un estudio computacional de la interacción electrostática del agua con un material *composite* formado por óxido

de grafeno y poli(metacrilato de metilo). Los autores discuten la posibilidad de fabricar tejidos protectores de los virus aéreos (como el SARS-CoV-2). La actividad antiviral se deberá a la interacción entre el material y la proteína *spike* —cargada negativamente— de la cubierta del virus [59].

Los materiales grafénicos se han usado para detectar diversos biomarcadores de diversas enfermedades (incluyendo las virales) en biopsias líquidas [60].

Otras aplicaciones incluyen el uso de una lámina de grafeno para detectar señales eléctricas producidas por estructuras biológicas, que pueden ser útiles para detectar cepas de microorganismos [61].

Diversos materiales grafénicos se emplean para fabricar mascarillas [62-63], con algunas ya en el mercado [64].

Conclusiones y perspectivas de futuro

Tanto desde los aspectos científico y social, quedan muchos asuntos pendientes en relación con la COVID-19. Algunos de estas cuestiones son las siguientes:

1. ¿Hemos aprendido la lección? ¿Estamos preparados para la próxima crisis sanitaria?
2. ¿Cómo modificará nuestra vida la COVID-19? ¿Se recuperarán los empleos y la economía? ¿Cuánto tiempo tendremos que mantener las medidas preventivas, especialmente la distancia social? ¿Seremos disciplinados? Posiblemente nuestra vida estará condicionada hasta que dispongamos de una vacuna.
3. ¿Serán las vacunas eficientes o las urgencias por tenerla disponibles menoscabará esta característica (que es lo que distingue a un fármaco de un compuesto biológicamente activo)?
4. ¿Habrá vacunas para todos? ¿Cómo se distribuirán entre los países y entre las personas? ¿Será otra faceta que provocará más desigualdad entre países y seres humanos? Este es un aspecto que ha sido estudiado por expertos en salud pública [65].
5. ¿Profundizaremos en las causas de la COVID-19? ¿Conoceremos en detalle los mecanismos moleculares responsables de los diferentes síntomas provocados por el virus? [66]. ¿Controlaremos la enfermedades zoonóticas?.
6. ¿Cuál será el papel de la nanotecnología y, especialmente, la basada en los materiales grafénicos en la lucha contra las infecciones? En este contexto, hay cuatro aspectos en los que la nanociencia puede jugar un papel importante.
 - a. Puede ser una tecnología fundamental en el diseño de vacunas, especialmente en relación con el transporte y presentación de las mismas.
 - b. La nanociencia sirve para la modificación de agentes antivirales, particularmente los de origen natural. Hay que recordar que

la química de productos naturales es una fuente muy importante de compuestos biológicamente activos [67]. Su modificación como materiales nanoestructurados puede mejorar sus propiedades farmacocinéticas y modular su actividad biológica.

- c. A través de la nanotecnología se podrían desarrollar métodos rápidos y baratos de diagnóstico.
- d. El empleo de nanomateriales para fabricar EPIs eficaces que permitan controlar la expansión de la enfermedad.

Agradecimientos

Se agradece la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto RTI2018-095425-B-I00).

Referencias

- [1] Herradón B. Los países no investigan porque son ricos, son ricos porque investigan. <https://educacionquimica.wordpress.com/2012/01/02/los-paises-no-investigan-porque-son-ricos-son-ricos-porque-investigan/>
- [2] Herradón, B. Comentarios sobre la educación y el futuro. <https://educacionquimica.wordpress.com/2013/08/22/comentarios-sobre-la-educacion-y-el-futuro/>
- [3] Herradón B. Los Avances de la Química. Educación Científica (y algo de Historia ...). <https://educacionquimica.wordpress.com/>
- [4] Alonso M., Herradón B. Aromaticidad: un concepto histórico con relevancia actual. *Anales Química* 2010; 106: 173-182.
- [5] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 2004; 306: 666-669.
- [6] <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>
- [7] Backes C., *et al.* Production and processing of graphene and related materials. *2D Mater.* 2020; 7: 02200 (283 páginas).
- [8] Menéndez R., Blanco C. El grafeno. CSIC-Los libros de la catarata. Madrid. 2014.
- [9] El CSIC abre la puerta a las placas de grafeno nanométricas. Reportaje de Europa Press, publicado en *elEconomista.es*. 20 de noviembre de 2014. <https://ecodiario.economista.es/ciencia/noticias/6261443/11/14/El-CSIC-abre-la-puerta-a-las-placas-de-grafeno-nanometricas.html>
- [10] de Miguel Turrullols I., Herradón García B., Mann Morales E., Morales Berga E. Exfoliación de grafito con disolventes eutécticos profundos. Patente española. P201331382. 24 de septiembre de 2013.
- [11] <https://gnanomat.com/>
- [12] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1996/press-release/>
- [13] Ibáñez, C. El MIT desarrolla un método para producir en masa robots microscópico. *La Razón*, 29 de octubre de 2018. <https://bit.ly/3jFsXhP>
- [14] [https://es.wikipedia.org/wiki/Viaje_alucinante_\(novela\)](https://es.wikipedia.org/wiki/Viaje_alucinante_(novela))

- [15] Lozada-Hidalgo M., Zhang S., Hu S., Esfandiari A., Grigorieva I.V., Geim A.K. Scalable and efficient separation of hydrogen isotopes using graphene-based electrochemical pumping. *Nature Comm.* 2017; 8: 15215.
- [16] Domínguez L., Amador-Bedolla, C. El origen de COVID-19: lo que se sabe, lo que se supone y (muy poquito) sobre las teorías de complot. *Educación Química* 2020; 31: 3-11.
- [17] Herradón B. en *A Hombros de Gigantes (RNE)*. 19 de abril de 2020. <https://bit.ly/3IS794s> (a partir del minuto 15).
- [18] Carrasco L. Falsas terapias frente a la COVID, un campo abonado para la picaresca y el fraude. *SINC*. 26 de mayo de 2020. <https://www.agenciasinc.es/Reportajes/Falsas-terapias-frente-a-la-COVID-19-un-campo-abonado-para-la-picaresca-y-el-fraude>
- [19] del Castillo C. Más organizada y radicalizada: la extrema derecha usa el coronavirus para impulsar bulos y propaganda en las redes. *elDiario.es*. 28 de marzo de 2020. https://www.eldiario.es/tecnologia/derecha-bulos-redes_1_1106559.html
- [20] Documentos TV. OMS, ¿En quién confiar? (TVE) <https://www.rtve.es/television/20181114/oms-quien-confiar/1838067.shtml>
- [21] Chinazzi M. *et al.* The effect of travel restrictions on the spread of the 2019 novel coronavirus (COVID-19) outbreak. *Science* 2020; 368: 395-400.
- [22] Akst J. COVID-19 Vaccine Frontrunners. *TheScientist*. 7 de abril de 2020. <https://www.the-scientist.com/news-opinion/covid-19-vaccine-frontrunners-67382>
- [23] Alwan N.A. A negative COVID-19 test does not mean recovery. *Nature* 2020; 584: 170.
- [24] Pennisi M., Lanza G., Falzone L., Fisicaro F., Ferri R., Bella R. SARS-CoV-2 and the Nervous System: From Clinical Features to Molecular Mechanisms. *Int. J. Mol. Sci.* 2020; 21: 5475.
- [25] Ferrer S. Investigadoras españolas estudian qué pasa si el coronavirus se junta con el parásito de la malaria. *SINC*. 28 de mayo de 2020. <https://www.agenciasinc.es/Noticias/Investigadoras-espanolas-estudian-que-pasa-si-el-coronavirus-se-junta-con-el-parasito-de-la-malaria>
- [26] Mediavilla D. La pandemia llegó del espacio, la peregrina idea de un astrónomo británico. *El País*. 19 de agosto de 2020. <https://elpais.com/ciencia/2020-08-19/la-pandemia-llego-del-espacio-la-peregrina-idea-de-un-astronomo-britanico.html>
- [27] Briones C., Peretó, J. El origen del coronavirus SARS-CoV-2, a la luz de la evolución. *The Conversation*. 21 de abril de 2020. https://theconversation.com/el-origen-del-coronavirus-sars-cov-2-a-la-luz-de-la-evolucion-136897_
- [28] Trump revela que toma hidroxycloquina desde hace más de una semana aunque no tiene síntomas de coronavirus. Reportaje de la Agencia EFE, publicado en el diario *El Mundo*. 18 de mayo de 2020. <https://www.elmundo.es/internacional/2020/05/18/5ec3004afc6c83a96b8b4596.html>
- [29] Timeline: Tracking Trump alongside scientific developments on hydroxychloroquine. *abcNEWS*. 8 de agosto de 2020. <https://abcnews.go.com/Health/timeline-tracking-trump-alongside-scientific-developments-hydroxychloroquine/story?id=72170553>
- [30] Manning E. 'Injecting bleach kills!': UK scientists issue warning after Trump coronavirus comments. *Yahoo News UK*. 24 de abril de 2020. <https://www.msn.com/en-gb/health/medical/injecting-bleach-kills-uk-scientists-issue-warning-after-trump-coronavirus-comments/ar-BB139h40>
- [31] Más de 100 ingresados en Estados Unidos tras ingerir detergente o lejía contra el coronavirus por las indicaciones de Donald Trump. *Antena 3 Noticias*. 24 de abril de 2020. https://bit.ly/3bd6nub_
- [32] Heidt A. FDA Gives Plasma Go-Ahead to Treat COVID-19, Experts Skeptical. *TheScientist*. 24 de agosto de 2020. <https://bit.ly/3hRHK8M>
- [33] Halford B. What is oleandrin, the compound touted as a possible COVID-19 treatment?. *Chem Eng*. 20 de agosto de 2020. <https://cen.acs.org/biological-chemistry/natural-products/oleandrin-compound-touted-possible-COVID/98/web/2020/08>
- [34] Glenza J. Oleandrin: Trump allies pitch extract from poisonous plant to fight Covid. *The Guardian*. 25 de agosto de 2020. <https://www.theguardian.com/us-news/2020/aug/25/oleandrin-covid-19-mike-lindell-trump-phoenix>
- [35] Salas J. Sepultados bajo la mayor avalancha de estudios científicos. *El País*. 5 de mayo de 2020. <https://elpais.com/ciencia/2020-05-04/sepultados-bajo-la-mayor-avalancha-de-estudios-cientificos.html>
- [36] Domínguez N. El ansia de tratamientos para el coronavirus dinamita el método científico. *El País*. 1 de mayo de 2020. <https://elpais.com/ciencia/2020-04-30/el-ansia-de-tratamientos-para-el-coronavirus-dinamita-el-metodo-cientifico.html>
- [37] Gordon D. E. *et al.* A SARS-CoV-2 protein interaction map reveals targets for drug repurposing. *Nature* 2020; 583: 459-468.
- [38] Zhang L., Lin D., Sun X., Curth U., Drosten C., Sauerhering L., Becker S., Rox K., Hilgenfeld R. Crystal structure of SARS-CoV-2 main protease provides a basis for design of improved α -ketoamide inhibitors. *Science* 2020; 368: 409-412.
- [39] Gao Y. *et al.* Structure of the RNA-dependent RNA polymerase from COVID-19 virus. *Science* 2020; 368: 779-782.
- [40] Dai W. *et al.* Structure-based design of antiviral drug candidates targeting the SARS-CoV-2 main protease. *Science* 2020; 368: 1331-1335.
- [41] Gross L.Z.F., Sacerdoti M., Piiper A., Zeuzem S., Leroux A.E., Biondi R.M. ACE2, the Receptor that Enables Infection by SARS-CoV-2: Biochemistry, Structure, Allostery and Evaluation of the Potential Development of ACE2 Modulators. *ChemMedChem* 2020; en prensa. doi. org/10.1002/cmdc.202000368.
- [42] Tiwari V., Beer J.C., Sanjayanarayanan N.V., Swanson-Mungerson M., Desai U.R. Discovering small-molecules therapeutics against SARS-CoV-2. *Drug Discovery Today* 2020; 25: 1535-1544.
- [43] Kupferschmidt K., Cohen J. Race to find COVID-19 treatments accelerates. *Science* 2020; 367: 1412-1413.
- [44] WHO discontinues hydroxychloroquine and lopinavir/ritonavir treatment arms for COVID-19. <https://www.who.int/news-room/detail/04-07-2020-who-discontinues-hydroxychloroquine-and-lopinavir-ritonavir-treatment-arms-for-covid-19>
- [45] Youyou T. Nobel Lecture. Artemisinin—A Gift from Traditional Chinese Medicine to the World. <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/2015/tu/lecture/>

- [46] Preguntas y respuestas sobre la dexametasona y la COVID-19. <https://www.who.int/es/news-room/q-a-detail/q-a-dexamethasone-and-covid-19>
- [47] Wang Z., Yang, L. GS-5734: a potentially approved drug by FDA against SARS-CoV-2. *New J. Chem.* 2020; 44: 12417-12429.
- [48] Gordon C.J. *et al.* The antiviral compound remdesivir potently inhibits RNA-dependent RNA polymerase from Middle East respiratory syndrome coronavirus. *J. Biol. Chem.* 2020; 295: 4773-4779.
- [49] Vallet Regí M. *Biomateriales*. CSIC-Los libros de la catarata, Madrid, 2013.
- [50] Du T., Liang J., Dong N., Lu J., Fu Y., Fang L., Shaobo S., Han H. Glutathione-Capped Ag₂S Nanoclusters Inhibit Coronavirus Proliferation through Blockage of Viral RNA Synthesis and Budding. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018; 10: 4369-4378.
- [51] Weng X., Neethirajan S. Immunosensor Based on Antibody-Functionalized MoS₂ for Rapid Detection of Avian Coronavirus on Cotton Thread. *IEEE Sensors J.* 2018; 18: 4358.
- [52] Seo G. *Et al.* Rapid Detection of COVID-19 Causative Virus (SARS-CoV-2) in Human Nasopharyngeal Swab Specimens Using Field-Effect Transistor-Based Biosensor. *ACS Nano* 2020; 14: 5135-5142.
- [53] Antimicrobial & antiviral nano. *Nanotech* 2020; 60: 4-10.
- [54] Weiss C. *et al.* Toward Nanotechnology-Enabled Approaches against the COVID-19 Pandemic. *ACS Nano* 2020; 14: 6383-6406.
- [55] Palestino G., García-Silva I., González-Ortega O., Rosales-Mendoza S.
Can nanotechnology help in the fight against COVID-19? *Expert Rev. Anti-infective Therapy* 2020. En prensa. DOI: 10.1080/14787210.2020.1776115.
- [56] Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Soufi G.J., Iravani S., Varma R.S. Nanomaterials and nanotechnology-associated innovations against viral infections with a focus on coronaviruses. *Nanomaterials* 2020; 10: 1072.
- [57] Raghav P.K., Mohanty S. Are graphene and graphene-derived products capable of preventing COVID-19 infection? *Medical Hypothesis* 2020; 144: 110031.
- [58] Palmieri V., Papi M. Can graphene take part in the fight against COVID-19? *Nano Today* 2020; 33: 100883.
- [59] Valentini L., Bon S.B., Giorgi G. Engineering Graphene Oxide/Water Interface from First Principles to Experiments for Electrostatic Protective Composites. *Polymers* 2020; 12: 1596.
- [60] Cordano A., Neri G., Sciotirno M. T., Scala A., Piperno A. Graphene-Based Strategies in Liquid Biopsy and in Viral Diseases Diagnosis. *Nanomaterials* 2020; 10: 1014.
- [61] Researchers use graphene to increase the sensitivity of diagnostic devices. <https://www.graphene-info.com/researchers-researchers-use-graphene-increase-sensitivity-diagnostic-devices>
- [62] How can graphene assist in the war on Coronavirus? <https://www.graphene-info.com/how-can-graphene-assist-war-coronavirus>
- [63] Zhong H., Zhu Z., Lin J., Cheung C.F., Lu V.L., Yan F., Chan C.-Y., Li G. Reusable and Recyclable Graphene Masks with Outstanding Superhydrophobic and Photothermal Performances. *ACS Nano* 2020; 14: 6213-6221.
- [64] Versarien launches graphene-enhanced protective face masks. <https://www.graphene-info.com/versarien-launches-graphene-enhanced-protective-face-masks>
- [65] Fuentes V. ¿Quién debería recibir primero la vacuna contra el coronavirus? Un equipo internacional de investigadores muestra un nuevo modelo para suministrar la potencial vacuna frente a la covid-19 que priorizaría la reducción de las muertes prematuras. Público, 4 de septiembre de 2020. <https://www.publico.es/sociedad/vacuna-covid-19-deberia-recibir-vacuna-coronavirus.html>
- [66] Novikov F.N., Stroylov V.S., Svitanko I.V., Nebolsin V.E. Molecular basis of COVID-19 pathogenesis. *Russ. Chem. Rev.* 2020; 89: 858-878.
- [67] Mani J.S., Johnson J.B., Steel J.C., Broszczak D.A., Neilsen P.M., Walsh K.B., Naiker M. Natural-product-derived phytochemicals as potential agent against coronavirus: A review. *Virus Res.* 2020; 284: 197989.

Detección de la COVID-19 con biosensores basados en transistores de grafeno

Detection of COVID-19 disease using graphene-based biosensors

Francisco Gámiz, Carlos Sampedro, Carlos Navarro, Norberto Salazar, Luca Donetti, Carlos Márquez, José Luis Padilla, Cristina Medina, José Carlos Galdón

Laboratorio Singular de Nanoelectrónica, Grafeno y Materiales Bidimensionales

Centro de Investigación en Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones (CITIC), Universidad de Granada

Email: fgamiz@ugr.es

Resumen

El grafeno es un material bidimensional formado por una lámina de un átomo de espesor de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes y distribuidos siguiendo un patrón hexagonal. Esta estructura le proporciona unas propiedades físicas excepcionales, lo que lo hacen un candidato idóneo para la fabricación de biosensores. El laboratorio de Nanoelectrónica, Grafeno y Materiales Bidimensionales de la Universidad de Granada, trabaja en el desarrollo de un dispositivo basado en una matriz de sensores de grafeno para la detección del SARS-CoV-2. El sistema de análisis será portátil, autónomo, de fácil manejo, rápido (segundos desde la toma de la muestra al resultado) y ultrasensible para detectar inmunoglobulinas (Igs) frente a la proteína S del SARS-CoV-2.

Abstract

Graphene is a two-dimensional material made up of a one-atom-thick sheet of carbon atoms joined by covalent bonds in a hexagonal pattern. This structure provides it with exceptional physical properties, making it an ideal candidate to be used in the development of biosensors. The Laboratory of Nanoelectronics, Graphene, and Bidimensional Materials at the University of Granada is working on the development of a device based on an array of graphene sensors for the detection of SARS-CoV-2. The analysis system will be portable, autonomous, easy to use, fast, and ultrasensitive for the detection of immunoglobulins (Ig) against the protein S of SARS-CoV-2 virus.

1. Introducción

La COVID-19 es una enfermedad infecciosa causada por el virus SARS-CoV-2 [1]. A 1 de Septiembre de 2020, hay más de 25 millones de casos confirmados, cerca de 850.000 fallecidos, y las economías de muchos países seriamente afectadas [2]. Ante la ausencia de tratamientos terapéuticos efectivos, y vacunas eficientes, las pruebas de diagnóstico son la única forma eficiente de rastrear y controlar la propagación del SARS-CoV-2. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda pruebas diagnósticas masivas a nivel mundial. La demanda de pruebas COVID-19 se estima en más de 600 millones, 120 millones de pruebas genéticas y más de 500 millones de pruebas rápidas, lo que implica

una necesidad de soluciones tecnológicas que permitan un acceso rápido y fiable al diagnóstico de COVID-19 en respuesta a la pandemia global.

La técnica estándar de referencia para el diagnóstico fiable de COVID-19 es la RT-qPCR (*real time quantitative reverse transcriptase polymerase chain reaction*) [3], que requiere un tiempo de procesado de 2 a 4 horas y un entorno de laboratorio clínico con personal altamente especializado. Además de las pruebas genéticas, las pruebas serológicas de flujo lateral, llamadas “pruebas rápidas”, se están convirtiendo en herramientas centrales en la lucha contra la pandemia. Estas se basan en el reconocimiento antígeno-anticuerpo: los anticuerpos del paciente reconocen las proteínas virales marcadas y proporcionan resultados en varios minutos. Su principal problema es que son cualitativas y sólo informan de la presencia de anticuerpos, lo que indica una infección activa o el haber pasado dicha infección. Existe por lo tanto un “gap” en el diagnóstico de la COVID-19 que es necesario cubrir con sistemas que proporcionen una sensibilidad y precisión equiparables a las RT-qPCR y con tiempos de respuesta y sencillez de manejo de los test rápidos, y que permitan conocer el curso de la enfermedad incluso en periodos prepatentes, y todo ello fuera del entorno de un laboratorio clínico, es decir, en aeropuertos, estaciones de tren y autobuses, colegios, universidades, oficinas, residencias de ancianos, etc.. El Laboratorio de Nanoelectrónica de la Universidad de Granada participa en varias iniciativas cuyo objetivo es el desarrollo de un dispositivo preciso de detección inmunológica para evaluar el estado de la infección de una persona por SARS-CoV-2 utilizando un sistema microfluídico integrado en una matriz de sensores FET de grafeno. El sistema de análisis será portátil, autónomo, de fácil manejo, rápido (segundos desde la toma de la muestra al resultado) y ultrasensible para detectar inmunoglobulinas (Igs) frente a la proteína S del SARS-CoV-2. Específicamente, el dispositivo detectará:

1. infección temprana (incluso asintomática) cuantificando anticuerpos en saliva.
2. el curso de la infección en la fase aguda y
3. la superación de la infección y la potencial inmunización del individuo mediante la determinación de anticuerpos en plasma sanguíneo.

La determinación del estado pre-sintomático de la enfermedad es de vital importancia para controlar la difusión de la misma, ya que en el caso de la COVID-19 una persona podría estar infectada y propagar el virus previo a su sintomatología.

Aunque los biosensores modernos ofrecen una sensibilidad y selectividad notables, el uso de grafeno reduce significativamente el umbral de detección al tiempo que proporciona la capacidad de determinar simultáneamente múltiples biomarcadores. Es necesario disponer de varios sensores funcionalizados de manera diferente en la misma capa de grafeno. Por ello proponemos el desarrollo de un chip microfluídico integrado sobre una matriz de sensores FET de grafeno en cuya superficie se han inmovilizado antígenos recombinantes (aislados y purificados) sensibles a inmunoglobulinas.

2. Biosensores

Según la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [4] un biosensor es un dispositivo de medida formado por la integración de tres componentes:

1. una molécula bioactiva capaz de reconocer y reaccionar con la sustancia que se pretende analizar (analito);
2. un transductor físico-químico íntimamente conectado con la molécula bioactiva y capaz de generar una señal susceptible de ser amplificada cuando se produce la interacción específica con el analito.
3. un dispositivo electrónico que amplifica y trata la señal.

La figura 1 esquematiza el funcionamiento de un biosensor. El receptor bioactivo interacciona específicamente con las moléculas de analito para las que está diseñado. Como consecuencia de esta

interacción se produce una señal eléctrica en el transductor. Las características más destacables de estos dispositivos, que los convierten en opciones altamente atractivas como herramientas analíticas, son: su especificidad, alta sensibilidad, capacidad de respuesta que conduce a un corto tiempo de análisis, su capacidad de inclusión en sistemas integrados, facilidad de automatización, capacidad de trabajar en tiempo real, su versatilidad y bajo coste, entre otras. Por tales motivos, los biosensores han recibido especial atención durante los últimos años. Actualmente el desarrollo de biosensores compromete a diferentes campos de investigación que convergen en tres líneas fundamentales:

1. elementos de reconocimiento molecular,
2. herramientas y técnicas para su construcción y
3. diseño de dispositivos sensores básicos.

Como elementos de reconocimiento se han utilizado numerosos instrumentos biológicos como las enzimas, anticuerpos, cadenas de ácidos nucleicos (ADN) y proteínas. Las cada vez más consolidadas técnicas de microfabricación, incluidas las de fabricación a nanoescala, han abierto un panorama de gran porvenir para el desarrollo y aplicación de los biosensores, dada la reducción de costes que la miniaturización conlleva y la posibilidad de producirlos a gran escala. Si además estos biosensores se integran en una plataforma microelectrónica integrada CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) su procesamiento posterior es mucho más sencillo, lo que incide en bajos costes, alta fiabilidad y rendimiento en el proceso de integración y fabricación, alta integración, lo que a su vez permite su uso lejos de centros hospitalarios (Laboratory-on-Chip, Point-of-care).

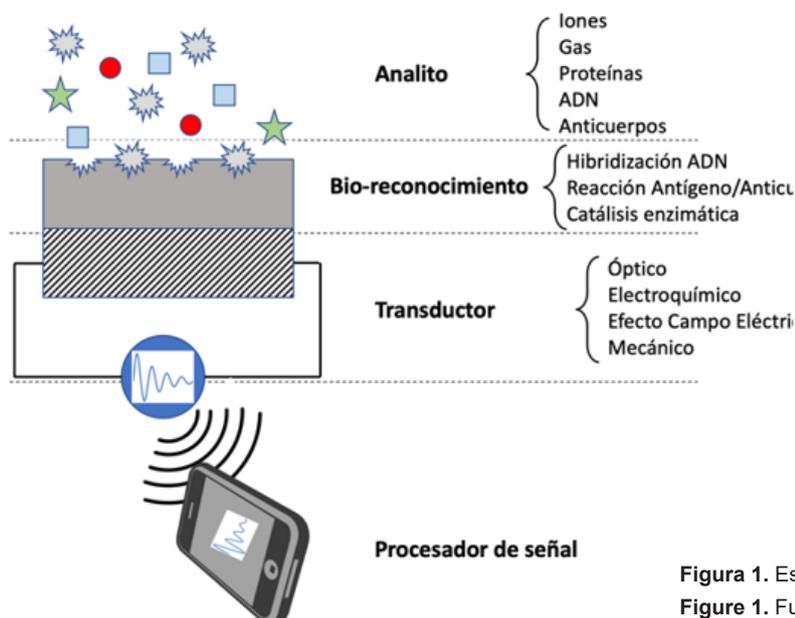


Figura 1. Esquema de funcionamiento de un biosensor.

Figure 1. Functional diagram of a biosensor.

3. Grafeno: qué es y cómo se obtiene.

Las propiedades físicas de los materiales dependen de los átomos que los constituyen y del tipo de enlace químico que se produce entre esos átomos. De hecho, existen en la naturaleza diferentes materiales sólidos cristalinos, con exactamente la misma composición química, pero en los que los átomos que los constituyen se unen de forma distinta, lo que les confiere propiedades distintas. Son los denominados alótropos. El carbono, que es el cuarto material en abundancia en el universo y el quinceavo en la corteza terrestre, presenta diferentes formas alótropas siendo el diamante y el grafito las más abundantes. A pesar de ser químicamente la misma sustancia, carbono puro, las propiedades físicas de ambos materiales son completamente diferentes. El diamante que une sus cuatro electrones de valencia mediante fuertes enlaces covalentes con otros cuatro átomos de carbono siguiendo una estructura cubica centrada en las caras y denominada estructura del diamante, es el material más duro de la corteza terrestre (10 en la escala de Mohs) es transparente

y aislante eléctrico. Por el contrario, el grafito es un material opaco, muy blando (de 1 a 2 en la escala de Mohs) y buen conductor eléctrico. A diferencia del diamante, en el grafito los átomos de carbono solo utilizan tres de sus electrones de valencia para formar enlaces covalentes con otros átomos de carbono en el mismo plano, disponiéndose éstos en una estructura plana hexagonal o de “panel de abeja” en la que cada átomo de carbono ocupa un vértice del hexágono base. El apilamiento de estos planos mediante fuerzas de van der Waals, mucho más débiles que los enlaces atómicos, da lugar a la estructura del grafito, y a sus propiedades. Las débiles fuerzas de van der Waals hacen que el grafito se exfolie fácilmente, es decir, se descomponga en capas ó láminas, bajo una pequeña presión, propiedad que se utiliza desde la el siglo XVI para escribir, y que le ha dado el nombre al material (el término grafito deriva del griego γραφειν (grafein) que significa “escribir”). La figura 2 muestra las estructuras cristalinas del diamante y el grafito:

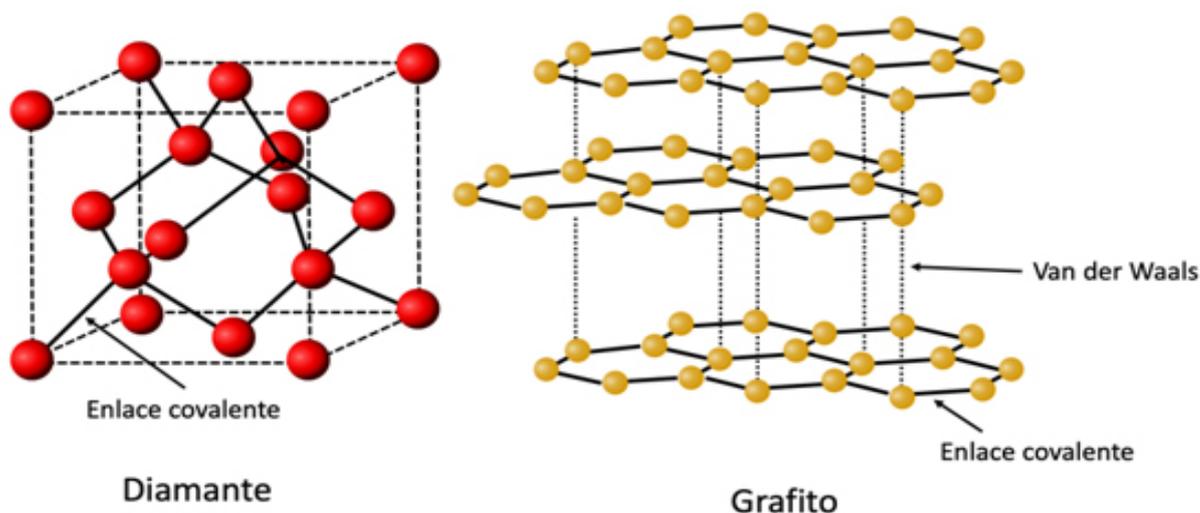


Figura 2. Estructuras cristalinas del diamante y el grafito.

Figure 2. Crystalline structure of diamond and graphite.

Precisamente cada una de estas capas de un solo átomo de espesor se conocen con el nombre de grafeno y aunque se conocía teóricamente desde los años 50 [5], durante muchos años se consideró que era imposible obtenerlo de forma aislada pues se creía que como película monoatómica sería termodinámicamente inestable. Sin embargo, en el año 2004, en el laboratorio de los profesores Andre Geim y Konstantin Novoselov en la Universidad de Manchester en el Reino Unido se consiguió aislar experimentalmente por primera vez una lámina monoatómica de grafeno a partir de la exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente orientado (2004) [6]. Este descubrimiento les valió a Geim y Novoselov el premio Nobel de Física en 2010 [7]. En un experimento poco convencional, Geim y Novoselov utilizaron una estructura de grafito tridimensional a la que mediante una cinta adhesiva fueron despegando láminas de grafeno. Recursivamente aplicaron la misma técnica a la parte adherida a la cinta adhesiva

hasta quedarse únicamente con una capa de un átomo de espesor que colocaron sobre un sustrato de SiO_2/Si . De esta forma no sólo demostraron que era posible aislar una capa bidimensional de un solo átomo de espesor, sino que además, aplicando una tensión al sustrato de silicio, demostraron que era posible modular la conductividad de la lámina de grafeno por efecto del campo eléctrico transversal generado.

Precisamente esta estructura hexagonal bidimensional de un solo átomo de espesor, también conocida como “honeycomb” o panel de abeja, le confiere al grafeno unas propiedades físicas espectaculares, tanto estructurales como eléctricas, ópticas y térmicas. El grafeno es un material muy resistente, flexible y transparente con excelentes propiedades conductoras tanto térmicas como eléctricas. Es alrededor de 200 veces más resistente que el acero, más duro que el diamante, tan ligero como las fibras de carbono, pero aún más flexibles

que éstas, tan denso que ni el helio puede penetrarlo y conduce la electricidad mejor que el cobre. El grafeno es un material muy ligero: una lámina de un metro cuadrado pesa tan sólo 0,77 miligramos, y con un gramo podríamos cubrir completamente la superficie de un estadio de fútbol. La movilidad de los portadores de carga en el grafeno es extremadamente alta lo que lo hace un material con una conductividad eléctrica excepcional. Es químicamente estable y sus propiedades eléctricas son muy sensibles a su entorno, que pueden modificarse mediante la aplicación de campos eléctricos o con la colocación de especies cargadas próximas a su superficie. Precisamente gracias a esta última propiedad, el grafeno puede emplearse como canal en dispositivos de efecto campo (Field-Effect transistors, FET) [6]. Un transistor de efecto campo es un dispositivo electrónico en el que la conductividad de un trozo de material llamado canal (en este caso grafeno) y que contacta a dos zonas de alta concentración de portadores de carga (drenador (drain), y fuente (source) generalmente metales como cromo (Cr) y oro (Au)) puede modificarse significativamente dependiendo del valor de un campo eléctrico externo aplicado y que se controla con la tensión aplicada a un terminal denominado puerta y que se acopla capacitivamente al grafeno mediante un aislante (SiO_2) o una solución electrolítica (Figura 3) [8], [9].

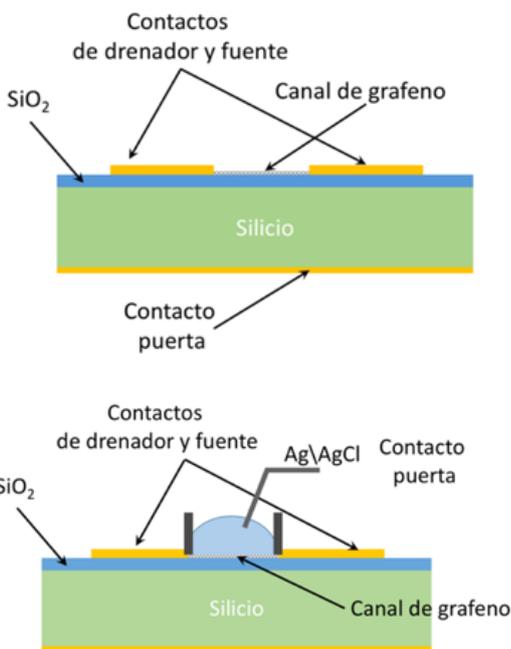


Figura 3. (a) Transistor de efecto campo de grafeno (GFET) con puerta posterior. (b) Transistor GFET con puerta de electrolito.

Figure 3. (a) Graphene Filed Effect transistor with back gate. (b) Graphene FET with liquid gate.

Las figuras 3-a y 3-b muestran un esquema de un transistor FET de grafeno: sobre un sustrato de SiO_2/Si se depositan los contactos metálicos (Cr/Au) de drenador y fuente, y entre estos se coloca la monocapa de grafeno. Si se aplica una diferencia de tensión entre los contactos de drenador y fuente, se establece entre ellos una corriente eléctrica,

corriente de drenador, I_D , cuyo valor depende de la tensión aplicada al terminal de control, o puerta (Gate). Las características eléctricas (curva I_D-V_G) del transistor FET de grafeno presentan un claro comportamiento ambipolar. En equilibrio, es decir, sin tensión aplicada, se obtiene el mínimo de corriente, también conocido como punto de Dirac [10].

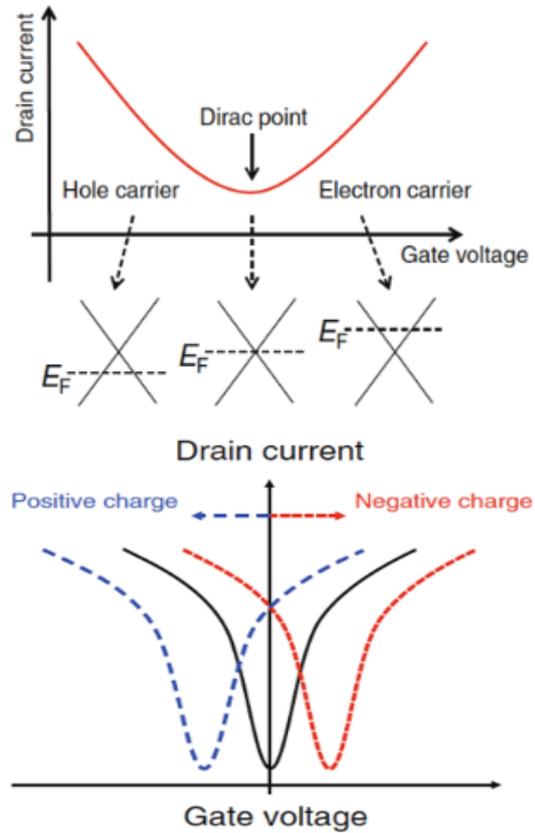


Figura 4. (a) Características eléctricas del transistor FET de grafeno (b) Desplazamiento de las características eléctricas del transistor FET de grafeno al colocar cargas en su superficie.

Figure 4. (a) Electrical characteristic of a GFET. (b) Drift of I-V curves in a GFET after the deposition of charges in the surface of the graphene.

Aplicando una tensión positiva a la puerta, aumenta la concentración de electrones (portadores de carga negativa) que son los responsables de la conducción, y aumentando por tanto la corriente. Cuando se aplica una tensión negativa a la puerta, se produce un aumento de huecos (carga positiva) en el grafeno, que son ahora los responsables de la conducción de corriente. De esta forma, la curva característica corriente/tensión (I/V) tiene forma de valle, de ahí el comportamiento ambipolar (Figura 4-a). Además, la posición del punto de Dirac en un transistor FET de grafeno puede controlarse mediante la adición de cargas eléctricas en la superficie del grafeno. La presencia de cargas positivas en la superficie desplaza el punto de Dirac hacia tensiones negativas, mientras que la presencia de cargas negativas en la superficie del grafeno desplaza el punto de Dirac hacia tensiones positivas (Figura 4.b). Este último resultado será clave para la utilización de transistores de efecto campo de grafeno como biosensores.

Obtención de grafeno

A pesar de sus excelentes propiedades, a día de hoy existe la problemática de no haber encontrado un método económico y escalable, que permita obtener muestras de grafeno de tamaño lo suficientemente grande como para poder ser usado a nivel industrial.



Figura 5. Métodos de obtención de grafeno.

Figure 5. Methods of growth os graphene.

Por este motivo, en la actualidad existe un amplio abanico de técnicas para producir grafeno, las cuales suelen agruparse en técnicas “top-down”, cuando se obtienen estructuras de espesor nanométrico a partir de un material de mayores dimensiones (método de exfoliación mecánica), o “bottom-up”, en los que se parte de los átomos de carbono, generalmente en forma gaseosa, generados mediante la descomposición de moléculas orgánicas, para formar la estructura del grafeno (métodos de crecimiento epitaxial, deposición química de vapor o síntesis química).

a) Exfoliación mecánica

La exfoliación mecánica se refiere al proceso en el que se utiliza la fuerza mecánica para separar las capas de grafeno del grafito. Esto implica bien utilizar una cinta adhesiva para fijar la superficie del grafito y el uso de la fuerza para despegar la cinta junto a las capas de grafeno que se han quedado adheridas a la misma, o frotar la superficie del grafito contra otro material para desprender las láminas de grafeno del volumen. Este método es posible gracias al débil acoplamiento de tipo van der Waals entre las capas de grafeno que constituyen el grafito. La facilidad de producción y el bajo coste en el instrumental requerido, hacen que la exfoliación del grafito sea la técnica más generalizada para preparar el grafeno [11]. La exfoliación micromecánica con cinta adhesiva es fácil y rápida, y proporciona grandes láminas de grafeno (varias micras) de alta calidad que son útiles para diversos estudios a nivel de laboratorio (usando esta técnica, Geim y Novoselov consiguieron obtener, de forma fiable y reproducible, películas de grafeno de pocas capas con tamaños de hasta 10 μm y espesores de menos de 10 nm). El principal inconveniente de esta técnica es que no proporciona

el suficiente rendimiento de producción para su uso en aplicaciones que no sean exclusivamente experimentales. Además, la pureza del material a menudo se ve afectada, ya que pueden aparecer restos de agentes exfoliantes y se pueden introducir varios tipos de defectos, como defectos atómicos, arrugas, u ondulaciones microscópicas, debido a las tensiones inducidas en la capa de grafeno durante la deposición sobre el sustrato final.

b) Crecimiento epitaxial

La epitaxia utiliza la estructura atómica de un sustrato cristalino para sustentar el crecimiento de un material depositado sobre éste. En el caso del crecimiento epitaxial de grafeno se utiliza carburo de silicio (SiC) como sustrato. Tras un proceso de calentamiento a temperaturas muy elevadas, alrededor de los 1200°C, y en condiciones de ultra alto vacío (UHV), se produce la sublimación de los átomos de silicio de las capas superiores, dejando atrás los átomos de carbono del SiC que se reordenan para formar algunas capas de grafeno sobre la superficie [12]. El número de capas puede controlarse limitando el tiempo o la temperatura en la etapa de calentamiento. La calidad y el número de capas en las muestras también dependen de la cara de SiC utilizada para su crecimiento: la superficie terminada en carbono produce pocas capas, pero estas tienen una baja conductividad, mientras que la superficie terminada en silicio produce varias capas de grafeno pero con conductividad movilidad. Los valores de conductividad medidos en el grafeno epitaxial son inferiores a los medidos en el grafeno exfoliado [13]. Se ha comprobado que las películas de grafeno preparadas en UHV exhiben una morfología rugosa y muestran áreas de diferentes grosores, que potencialmente podrían ser responsables de la disminución de la movilidad registrada para estas películas.

c) Deposición química en fase de vapor (CVD)

Una de las técnicas más populares para la síntesis a gran escala de películas de grafeno es la deposición química de vapor (CVD) sobre superficies de metal, debido a su bajo coste, reproductibilidad y razonablemente alta calidad de producción [14]. A diferencia de las láminas disgregadas aleatoriamente que se obtienen en los métodos de exfoliación, el crecimiento por CVD produce grandes superficies de grafeno continuas y uniformes, aunque no necesariamente monocristalina. Aunque históricamente, la formación de las capas de grafito a partir del procesado de metales de transición y la exposición a fuentes de carbono en forma de hidrocarburos o de carbono evaporado se conoce desde hace más de 50 años [15], el actual interés sobre este material ha llevado a una renovada tendencia por obtener láminas de grafeno con un número de capas controlado, sobre varios tipos de sustratos de metal (Ni, Co, Ru, Ir, Re, Pt, Pa y Cu entre otros) mediante esta técnica de deposición.

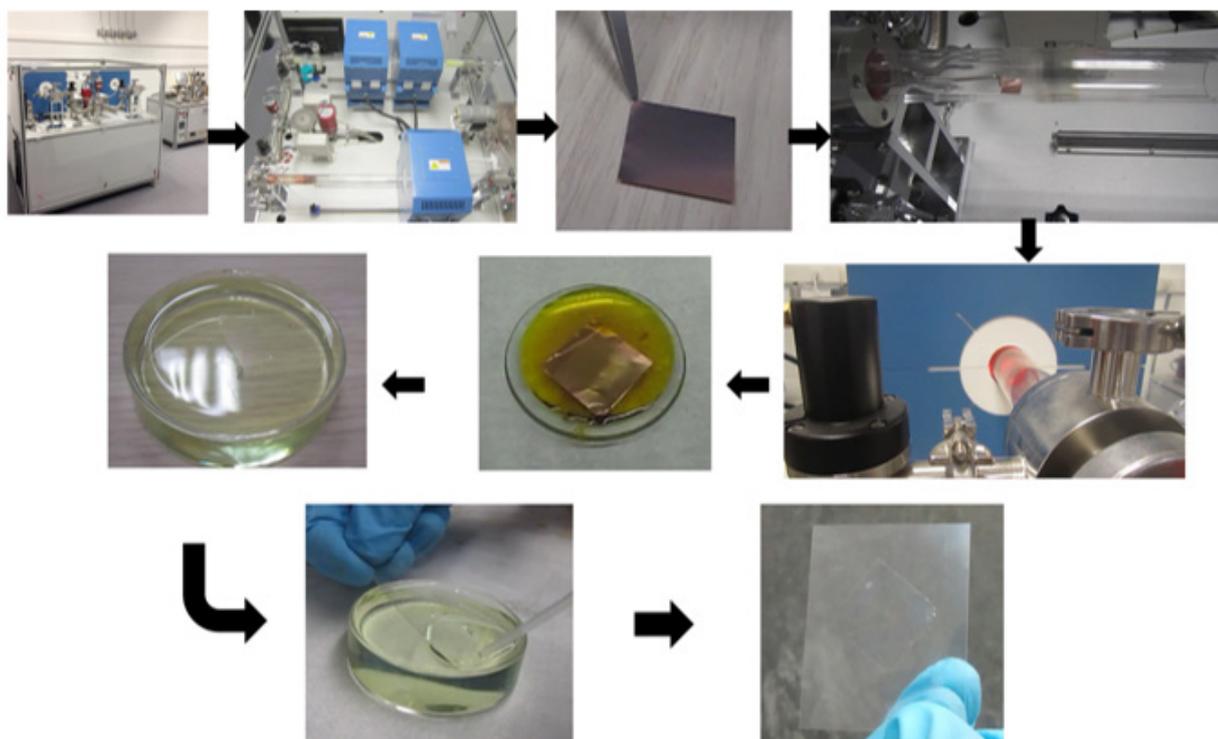


Figura 6. Esquema de crecimiento de grafeno por el método CVD. 1 y 2) Horno CVD en el laboratorio de Nanoelectrónica de la UGR; 3) Sustrato de cobre; 4) Introducción del sustrato de cobre en el tubo de cuarzo; 5) Reducción de la superficie del cobre y crecimiento de grafeno; 6) Eliminación del sustrato de cobre mediante ataque químico con cloruro férrico; 7) Enjuague de la lámina de grafeno en agua desionizada; 8) Transferencia sobre sustrato PET (tereftalano de polietileno); 9) Resultado final.

Figure 6. Growth of Graphene by CVD method. 1 and 2) CVD furnace at Nanoelectronics Laboratory at UGR; 3) copper foil; 4) Introduction of copper foil inside the quartz tube; 5) Reduction of copper surface and graphene growth; 6) Etching of copper foil by chemical attack; 7) Rinse of graphene in de-ionized water 8) Transfer of graphene to PET (polyethylene terephthalate); 9) Final result.

Para el crecimiento CVD se introduce en un horno de cuarzo una delgada lámina policristalina de un metal (generalmente Cu o Ni) y se calienta a una temperatura en el rango de 950 a 1050°C generalmente a baja presión y en un ambiente rico en hidrógeno y argón para producir la reducción de la superficie del metal y eliminar el posible óxido que pudiese encontrarse en la misma. Una vez alcanzada la temperatura y realizado el “annealing” se introduce la fuente gaseosa de carbono, habitualmente metano, CH_4 o acetileno C_2H_2 .

El crecimiento del grafeno es consecuencia de la descomposición catalítica y la posterior segregación o adsorción de átomos de carbono, durante las etapas de calentamiento y enfriamiento del sustrato metaestable catalizador como es el caso del sustrato de cobre empleado. El potencial catalítico de los metales de transición, surge de que estos proporcionan fases de baja energía para llevar a cabo las reacciones, cambiando los estados de oxidación fácilmente o mediante la formación de compuestos intermedios que pueden absorber y activar el medio de reacción. Una vez que el carbono se ha descompuesto, este puede ser absorbido por el metal y luego precipitar para formar grafeno en su superficie.

Una vez obtenido el grafeno sobre el sustrato metálico, el paso siguiente es la separación del grafeno del sustrato, operación que puede realizarse mediante diferentes métodos desde el ataque químico y disolución del metal, hasta el

“peeling” electroquímico ó mecánico [16].

Después de la separación del grafeno del sustrato metálico, éste se transfiere a otros sustratos, proporcionando capas de grafeno de alta calidad sin tratamientos mecánicos o químicos complicados, y sobre el que puede fabricar dispositivos electrónicos utilizando técnicas de fabricación de la industria microelectrónica.

d) Reducción de óxido de grafeno

El término “óxido de grafeno”, es el nombre que se da al grafeno que ha sido tratado por un fuerte oxidante para alterar la naturaleza cristalina de su red atómica incorporando grupos funcionales epóxido e hidróxilo. En la actualidad, la síntesis química del óxido de grafeno a partir del grafito, ha surgido como una ruta viable para producir láminas de grafeno a gran escala [17]. Por lo general, el óxido de grafito se sintetiza a través de la oxidación del grafito, basándose en el método de Hummers [18], en el que se utilizan oxidantes como el ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), el ácido nítrico concentrado (HNO_3) y el permanganato potásico (KMnO_4). La reacción sólo tarda 2 horas en completarse y la temperatura no sobrepasa los 45°C, minimizando la posibilidad de explosión durante el proceso. Comparado con el grafito prístino, el óxido de grafeno está fuertemente oxigenado, portando grupos funcionales hidroxilo (-OH) y epóxido (C-O-C) en el plano basal de los átomos de carbono de hibridación sp^3 , además

de los grupos carboxilo (COOH) situados en los bordes de la lámina de hibridación sp^2 del carbono. Estos grupos funcionales proporcionan una amplia variedad de reacciones de modificación de superficie para desarrollar materiales basados en óxido de grafeno funcionalizado, lo que abre nuevas vías para la combinación del grafeno con otros materiales y superficies para mejorar su aplicabilidad. Sin embargo, debido a la alteración de la estructura electrónica provocada por estos grupos funcionales, el óxido de grafeno contiene defectos y desordenes irreversibles que degradan sus propiedades eléctricas haciéndolo eléctricamente aislante, aunque su posterior reducción, puede restaurar parcialmente la conductividad, pero a valores siempre por debajo de los del grafeno prístino [19]. Esto hace que este método sea menos atractivo, en comparación con la exfoliación mecánica, para aplicaciones que sean muy estrictas en cuanto a los requisitos de calidad del cristal. Una vez que el grafito ha sido oxidado, este puede exfoliarse ya sea por sonicación o por una agitación prolongada en agua, produciendo una dispersión homogénea e indefinidamente estable que consiste principalmente en láminas de una sola capa (óxido de grafeno). La naturaleza hidrófila del óxido de grafeno implica que las moléculas de agua se pueden intercalar fácilmente en el óxido de grafito, provocando la separación interlamina. Además, las cargas superficiales en el óxido de grafeno son altamente negativas cuando se dispersa en agua, debido a la ionización del ácido carboxílico y los grupos hidroxilo fenólicos [20], provocando una repulsión electrostática que evita que los coloides de óxido de grafeno se re-agreguen. Finalmente, el óxido de grafeno puede ser depositado como una película fina sobre casi cualquier superficie, y convertirse a grafeno (u óxido de grafeno reducido) por métodos químicos que suponen el uso de agentes reductores como la hidracina (N_2H_4) [19] o el

borohidruro de sodio ($NaBH_4$) [21], ácido L-ascórbico [22], o por tratamientos térmicos o fototérmicos mediante láser [23]. Este método presenta cuatro ventajas fundamentales frente a los procedimientos de reducción química:

1. Permite controlar la eficiencia de reducción a través de la potencia fototérmica aplicada con el láser. Las variables de control son la potencia del láser, la longitud de onda del láser y la velocidad de excursión del haz sobre la superficie de la muestra.
2. El láser controlado por una unidad de control numérico (CNC) permite realizar patrones litográficos directamente, sin necesidad de un proceso litográfico posterior o el uso de máscaras. La resolución viene determinada por el sistema de posicionamiento del láser.
3. Es un procedimiento económico (sólo es necesario invertir inicialmente en la adquisición de los equipos láser).
4. Es un procedimiento ecológico (frente a otras aproximaciones que requieren del uso de reactivos que provocan reacciones altamente exotérmicas como la hidracina).

En la Figura 7.b se muestra una fotografía de un equipo de reducción láser de baja potencia. La Figura 7.c presenta un ejemplo de muestra de óxido de grafeno, con motivos litográficos en forma de cuadrado de $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ de óxido de grafeno reducido a potencias de láser crecientes. A medida que la potencia del láser aumenta, el óxido de grafeno va perdiendo su transparencia tornándose oscuro, consecuencia de la recuperación de las estructuras grafiticas. El procedimiento de reducción láser permite modular la conductividad de la muestra directamente a través de la potencia fototérmica de forma muy precisa.

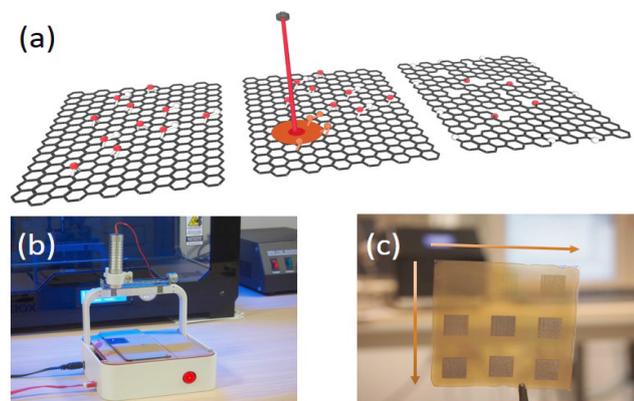


Figura 7. (a) Esquema del proceso de reducción láser; de izquierda a derecha: lámina de óxido de grafeno presentando grupos funcionales; proceso de reducción fototérmico láser; óxido de grafeno reducido una vez eliminados los grupos funcionales. (b) Detalle de una de las unidades de control numérico (CNC) con una cabeza láser. (c) Detalle de una muestra de óxido de grafeno con motivos cuadrados de 1cm^2 de óxido de grafeno reducido obtenidos a potencias láser crecientes.

Figure 7. (a) Illustration of GO reduction with laser diode irradiation; from left to right: layer of graphene oxide with a large amount of functional groups; the functional groups are broken during the reduction process for obtaining the partial restoration of the graphene layers, although some defects remain in the structure (right). (b) Image of the experimental setup based on a numerical control unit with interchangeable laser head. (c) An example of $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ rGO samples on a PET substrate reduced at increasing laser power intensities.

La modulación de la conductividad permitirá crear zonas aislantes que constituyan la pasivación de los circuitos (óxido de grafeno sin reducir), y zonas conductoras que pueden formar las líneas de conducción o los electrodos (óxido de grafeno completamente reducido). Todo ello bajo un mismo proceso litográfico cuya resolución viene determinada por el sistema de control numérico del láser. Este procedimiento ya se ha mostrado efectivo para la fabricación de circuitos eléctricos pasivos básicos como estructuras condensadores y filtros (Figura 7.c). Al realizarse el proceso de reducción y la fotolitografía en el sustrato final que soporta el circuito, no son necesarios los procesos de transferencia que pueden degradar las características eléctricas. Además, el sustrato final puede ser flexible como el ejemplo de la Figura 7.c en el que se ha empleado un sustrato de tereftalano de polietileno (PET).

4. Biosensores basados en transistores de grafeno

Como se mencionó anteriormente, la posición del punto de Dirac en un transistor FET de grafeno puede controlarse mediante la adición de cargas eléctricas en la superficie del grafeno. La presencia de cargas positivas en la superficie desplaza el punto de Dirac hacia tensiones negativas, mientras que la presencia de cargas negativas en la superficie del grafeno desplaza el punto de Dirac hacia tensiones positivas (Figura 4.b). Las biomoléculas (DNA, microRNA, proteínas, antígenos, anticuerpos, etc.) cuando se fijan a la superficie del grafeno quedan cargadas positiva o negativamente [24], resultando en el desplazamiento del punto de Dirac. Por lo tanto, se pueden detectar proteínas e iones mediante desplazamientos del punto de Dirac en transistores FET de grafeno [25].

De esta forma, se han desarrollado biosensores basados en GFETs mediante la fijación de biomoléculas diana sobre la superficie del grafeno. Por ejemplo, Chen et al. [26] han desarrollado un método rápido para la detección de la *Escherichia Coli* usando un FET de óxido de grafeno reducido. Kim et al. [27] han desarrollado un GFET para detectar un biomarcador de cáncer de próstata a nivel femtomolar. Ohno et al. [28] usaron un GFET con puerta de electrolito para la detección de la adsorción de proteínas sobre la superficie del grafeno sin ninguna funcionalización de grafeno. Li et al. [29] construyeron un GFET con puerta líquida sobre grafeno CVD para detección de DNA sin etiquetas (label-free DNA). La superficie de grafeno se funcionalizó con sondas de DNA para la detección del DNA diana complementario con un límite muy bajo de detección (1pM).

Recientemente, Cai et al. [30] han desarrollado un biosensor GFET a partir de óxido de grafeno reducido que permite la detección de DNA en concentraciones tan bajas como 100fM, un orden de magnitud inferior a los límites reportados en biosensores

GFET de DNA previos. La reducción en el límite de detección se consigue gracias a la utilización de PNA (ácido peptidonucleico) como sonda de captura para funcionalizar la superficie del grafeno, en vez de utilizar DNA. La detección se realiza a través de la hibridación PNA-DNA que resulta en un efecto dopante tipo p sobre el grafeno. Además, estos autores han demostrado que la respuesta del biosensor es altamente específica ya que la hibridación del PNA con DNA no complementario, o DNA con un error en una base, no produce respuesta alguna del sensor. Estos mismos autores, han conseguido reducir el límite de detección a 10fM, en este caso de microRNAs, usando grafeno decorado con nanopartículas de oro sobre las que fijan las sondas de PNA. Las partículas de oro actúan como amplificadoras de la respuesta biológica [31].

Hay muchas ventajas al usar FETs de grafeno como biosensores frente a los biosensores basados en semiconductores convencionales, nanotubos de carbono o nanohilos de silicio. La sensibilidad a cambios de carga del FET de grafeno es grande debido a que la razón área superficial/volumen del grafeno es mayor que en dispositivos de volumen. Para detectar las moléculas en una solución, los biosensores tienen que estar sumergidos en ellas. En el caso de materiales semiconductores convencionales como Si y GaAs, es necesario depositar una película de pasivación para evitar la oxidación, puesto que estos materiales se oxidan fácilmente en una solución sometidos a una tensión pequeña. Por otro lado, el grafeno no se oxida fácilmente, y por lo tanto los transistores FET de grafeno pueden usarse en una solución sin pasivación alguna. Los niveles de corriente que pueden medirse en un FET de grafeno pueden ser más de 1000 veces mayor que la corriente de un nanotubo de carbono (CNT). En consecuencia, la relación señal ruido en un GFET es mucho mayor que la que se puede obtener en CNT-FETs.

Usando transistores FET de grafeno fabricados en el Laboratorio de Nanoelectrónica, Grafeno y Materiales Bidimensionales de la Universidad de Granada, se está desarrollando un sistema de diagnóstico de COVID-19, con la financiación de la Junta de Andalucía y el Fondo Supera COVID de la CRUE y el Banco de Santander. Este proyecto es fruto de una colaboración con el grupo de Bioquímica y Parasitología Molecular, del Instituto de Biotecnología de la UGR, dirigido por el Prof. Antonio Osuna, y con el grupo de Glicoquímica y Biocojugación del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Granada dirigido por el Prof. Francisco Santoyo.

El dispositivo consiste en una matriz de sensores de grafeno (varios sensores fabricados simultáneamente sobre el mismo sustrato y actuando sobre la misma muestra a analizar) con un sistema microfluídico que distribuye la muestra sobre los distintos sensores. El sistema consta de un pequeño chip donde se fabrican los sensores, y donde se depositará la muestra del paciente a analizar. Este chip, que es

desechable y de bajo coste, se inserta en un equipo electrónico portátil y autónomo que realiza la medida eléctrica de los sensores y proporciona el valor de

la concentración de anticuerpos en saliva o plasma del paciente, de forma muy rápida a partir de la determinación de la corriente del transistor GFET.

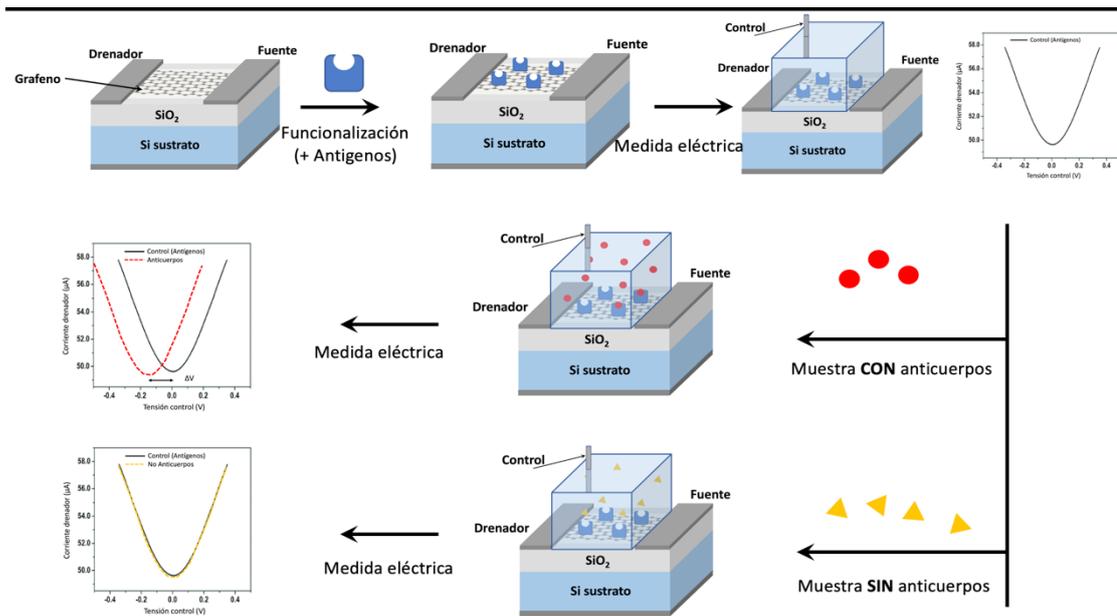


Figura 8. Esquema de funcionamiento de un biosensor de grafeno para detección de anticuerpos de COVID-19
Figure 8. Functional diagram of a graphene biosensor for detection of COVID-19 antibodies

El esquema de funcionamiento del sistema de detección se resume en la Figura 8. El primer paso consiste en la fabricación del transistor FET de grafeno usando técnicas microelectrónicas. Se deposita la lámina de grafeno obtenido bien por CVD, bien por reducción de óxido de grafeno, sobre un sustrato que puede ser SiO₂/Si, cuarzo, o incluso un sustrato flexible como algún polímero. A continuación, se depositan los contactos metálicos de drenador y fuente sobre el grafeno. Una vez fabricado el transistor el siguiente paso es la modificación de la superficie del grafeno con los bio-receptores, en nuestro caso, proteínas del virus, sintetizadas y aisladas en los laboratorios de la UGR y que son reconocibles por los anticuerpos que queremos detectar. Este proceso se conoce con el nombre de funcionalización de la superficie del grafeno. Una vez funcionalizado el transistor se recubre la superficie del grafeno con una solución líquida electrolítica y un electrodo metálico (Ag/AgCl) que constituirán el electrodo de control del GFET. La medida de la corriente en el dispositivo entre drenador y fuente cuando se aplica una pequeña tensión constante al drenador, mientras se varia la tensión del electrodo de control nos proporciona la característica curva I-V en forma de “V” de donde se obtiene el punto de mínima conductividad o punto de Dirac (curva de control). A continuación, se añade a la solución electrolítica la muestra del paciente a analizar. En este momento pueden ocurrir dos casos:

- a. La muestra del paciente contiene los anticuerpos frente al virus SARS-COV-2 (representados por las esferas en la figura). En este caso, se produce la reacción antígeno-anticuerpo ya que los bioreceptores inmovilizados en la superficie del grafeno son específicos para estos anticuerpos.

Como consecuencia de esta reacción antígeno-anticuerpo, se modifica la carga eléctrica en la superficie de grafeno, y en consecuencia se produce un desplazamiento del punto de Dirac, ΔV , que además es proporcional a la cantidad de anticuerpos de la muestra analizada.

- b. Por el contrario, si la muestra analizada no contiene anticuerpos específicos frente al virus SARS-COV-2 (puede contener otros anticuerpos, representados con triángulos en la figura) no se produce la reacción antígeno-anticuerpo, y por lo tanto no se modifica la carga en la superficie de grafeno, por lo que, al medir el sensor, obtenemos una curva I-V similar a la curva de control, y sin ningún desplazamiento apreciable del punto de Dirac. De esta forma, y con una simple medida eléctrica en un dispositivo portátil puede cuantificarse la concentración de anticuerpos frente al SARS-COV-2 de la muestra analizada.

5. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Andalucía (proyecto CV20-36685) y el Fondo Supera COVID19 de la CRUE-Banco Santander (Proyecto DRAINCOV).

Bibliografía

[1] Rothan, H. A., & Byrareddy, S. N., «The epidemiology and pathogenesis of coronavirus disease (COVID-19) outbreak» *Journal of autoimmunity*, vol. 109, n° 5, p. 102433, 2020.

[2] Johns Hopkins University, «Coronavirus Resource Center» 1 Septiembre 2020. [En línea]. Available: <https://coronavirus.jhu.edu/map.html>

- [3] Gibson, U. E., Heid, C. A., & Williams, P. M., «A novel method for real time quantitative RT-PCR» *Genome research*, vol. 6, n° 10, pp. 995-1001, 1996.
- [4] Turner, A.P.F., Karube, I., Wilson, G.S., *Biosensors: Fundamentals and Applications*, Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [5] Wallace, P. R., «The band theory of graphite» *Physical review*, vol. 71, n° 9, p. 622, 1947.
- [6] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A., «Electric field effect in atomically thin carbon films» *science*, vol. 306, n° 5696, pp. 666-669, 2004.
- [7] Dresselhaus, M. S., & Araujo, P. T., «Perspectives on the 2010 nobel prize in physics for graphene» *ACS Nano*, vol. 4, n° 11, pp. 6297-6302, 2010.
- [8] Millman, J., Halkias, C.C., *Electronic Devices and Circuits*, International Student Edition, New York: McGraw-Hill, 1967.
- [9] Reddy, D., Register L.F., Carpenter, G.D., Banerjee, S.K., «Graphene field-effect transistors» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, n° 31, p. 313001, 2011.
- [10] Kedzierski, J., Hsu, P. L., Healey, P., Wyatt, P. W., Keast, C. L., Sprinkle, M., ... & De Heer, W. A., «Epitaxial graphene transistors on SiC substrates» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 55, n° 8, pp. 2078-2085, 2008.
- [11] A. A. Green and M. C. Hersam, «Emerging methods for producing monodisperse graphene dispersions» *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, n° 2, pp. 544-554, 2010.
- [12] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, «Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene» *Science*, vol. 312, n° 5, pp. 1191-1196, 2006.
- [13] G. Gu, S. Nie, R. M. Feenstra, R. P. Devaty, W. J. Choyke, W. K. Chan, and M. G. Kane, «Field effect in epitaxial graphene on a silicon carbide substrate» *Applied Physics Letters*, vol. 90, pp. 1-3, 2007.
- [14] L. Gao, G.X. Ni, B. Liu, A.H. Neto, K.P. Loh, « Face-to-face transfer of wafer-scale graphene films» *Nature*, vol. 505, pp. 190-194, 2014.
- [15] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla, «A review of chemical vapour deposition of graphene on copper» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 3324-3334, 2011.
- [16] Ma, L. P., Ren, W., & Cheng, H. M., «Transfer methods of graphene from metal substrates: a review» *Small Methods*, vol. 3, n° 7, p. 1900049., 2019.
- [17] C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, «Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets» *Nano Letters*, vol. 7, n° 11, pp. 3499-3503, 2007.
- [18] J. William S. Hummers and R. E. Offeman, «Preparation of Graphitic Oxide» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, n° 6, p. 1339, 1958.
- [19] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruo, «Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide» *Carbon*, vol. 45, n° 3, pp. 1558-1565, 2007.
- [20] D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, «Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets» *Nature nanotechnology*, vol. 3, n° 1, pp. 101-105, 2008.
- [21] A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabo, A. Szeri, and I. Dekany, «Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids» *Langmuir*, vol. 19, n° 6, pp. 6050-6055, 2003.
- [22] Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., & Guo, S., «Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid» *Chemical Communications*, vol. 46, n° 7, pp. 1112-1114, 2010.
- [23] C. Marquez, N. Rodriguez, R. Ruiz, F. Gamiz, «Electrical characterization and conductivity optimization of laser reduced graphene oxide on insulator using point-contact methods» *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 6, p. 46231, 2016.
- [24] Lin, C. T., Loan, P. T. K., Chen, T. Y., Liu, K. K., Chen, C. H., Wei, K. H., & Li, L. J., «Label-Free Electrical Detection of DNA Hybridization on Graphene using Hall Effect Measurements: Revisiting the Sensing Mechanism» *Advanced Functional Materials*, vol. 23, n° 18, pp. 2301-2307, 2013.
- [25] Georgakilas, G., Otyepka, M., Athanasios, M., Chandra, V., Kim, N., Kemp, N., Hobza, P., Zboril, K.S. Kim,, «Functionalization of graphene: covalent and noncovalent approaches, derivatives and applications» *Chem. Rev.*, vol. 112, p. 6156-6214, 2012.
- [26] Chang, J., Mao, S., Zhang, Y., Cui, S., Zhou, G., Wu, X., Yang, C. H., Chen, J., «Ultrasonic-Assisted Self-Assembly of Monolayer Graphene Oxide for Rapid Detection of Escherichia coli Bacteria» *Nanoscale*, vol. 5, p. 3620-3626., 2013.
- [27] Kim, D. J., Sohn, I. Y., Jung, J. H., Yoon, O. J., Lee, N. E., Park, J. S., «Reduced Graphene Oxide Field-Effect Transistor for Label-Free Femtomolar Protein Detection» *Biosens. Bioelectron*, vol. 41, p. 621-626, 2013.
- [28] Ohno, Y., Maehashi, K., Yamashiro, Y., Matsumoto, K., «Electrolyte-Gated Graphene Field-Effect Transistors for Detecting pH and Protein Adsorption» *Nano Lett*, vol. 9, p. 3318-3322., 2009.
- [29] Chen, T. Y., Loan, P. T., Hsu, C. L., Lee, Y. H., Tse-Wei Wang, J., Wei, K. H., Lin, C. T., Li, L. J., «Label-Free Detection of DNA Hybridization Using Transistors Based on CVD Grown Graphene» *Biosens. Bioelectron*, vol. 41, pp. 103-109, 2013.
- [30] Cai, B., Wang, S., Huang, L., Ning, Y., Zhang, Z., & Zhang, G. J., «Ultrasensitive label-free detection of PNA-DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor» *ACS nano*, vol. 8, n° 3, pp. 2632-2638, 2014.
- [31] «Cai, B., Huang, L., Zhang, H., Sun, Z., Zhang, Z., & Zhang, G. J. (2015). Gold nanoparticles-decorated graphene field-effect transistor biosensor for femtomolar MicroRNA detection» *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 74, pp. 329-334, 2015.

Propiedades texturales a partir de isoterma de N₂ de carbón activado y sílice mesoestructurada tipo SBA-15 magnetizados para explorar su capacidad de adsorción según modelos para el fenol

Textural properties from N₂ isotherms of activated carbon and mesostructured silica type SBA-15 magnetized to explore its adsorption capacity according to phenol models

J.C. Moreno-Piraján¹, J.P. Rodríguez-Estupiñán¹, L. Giraldo², Paula M. Cantor-Campos³

¹Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

²Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

³Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales (U.D.C.A.), Bogotá, Colombia

*Corresponding author: jumoreno@uniandes.edu.co

Abstract

The solids, granular activated carbon and SBA-15 mesostructured silica was subjected to a modification process whereby Fe₃O₄ magnetite nanoparticles were deposited on the surface of the starting solids, using the nanoparticle coprecipitation method in the preparation of composites. The solids prepared were characterized by nitrogen adsorption isotherms at -196 ° C. These materials were tested to assess their adsorption capacity in phenol at different concentrations, performing the respective isotherms by adjusting the experimental results to the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson models. Which evidences that the modification of activated carbon and silica with magnetite by the coprecipitation method blocks the porosity of solids and an intraparticle porosity is generated.

Resumen

Los sólidos, carbón activado granular y sílice mesoestructurada SBA-15 fueron sometidos a un proceso de modificación mediante el cual se depositaron nanopartículas de magnetita Fe₃O₄ en la superficie de los sólidos de partida; utilizando el método de coprecipitación de las nanopartículas en la preparación de composites. Los sólidos preparados fueron caracterizados mediante isotermas de adsorción de nitrógeno a -196°C. Dichos materiales fueron ensayados para evaluar su capacidad de adsorción en fenol a distintas concentraciones, realizando las respectivas isotermas ajustando los resultados experimentales a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson. Lo cual evidencia que la modificación del carbón activado y la sílice con magnetita por el método de coprecipitación bloquea la porosidad de los sólidos y se genera una porosidad intrapartícula.

1. Introducción

La contaminación del agua por efluentes provenientes de distintas industrias es una problemática mundial. Existen diversos compuestos que pueden llegar a encontrarse en cuerpos de aguas a donde llegan

los desechos de las industrias, entre los cuales se encuentran: compuestos orgánicos e inorgánicos, entre ellos el fenol, así como otros subproductos no deseados. El fenol es un compuesto empleado como materia prima de un gran número de procesos industriales, presente en el medio ambiente, a causa de las descargas a cuerpos de agua de efluentes industriales de la producción de medicamentos, textiles, tintes, pesticidas y papel [1]. El fenol y sus compuestos derivados son altamente tóxicos, debido a que poseen efectos cancerígenos, por lo general emiten olores y sabores desagradables e irritantes, en concentraciones de 5µg/L, son venenosos para la vida acuática, vegetal y en humanos. La ingestión de fenoles en concentraciones entre 10 a 240 mg/L por largo tiempo causa irritación bucal, diarreas, excreción de orina oscura y problemas en la visión; por tal razón han sido enlistados en la Directiva de la Comunidad Europea (ECD) y en la agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) [1].

Numerosos esfuerzos han sido realizados para eliminar los compuestos fenólicos en aguas de desecho, como por ejemplo la extracción por solventes, sedimentación, precipitación, ósmosis, ultracentrifugación, microfiltración, entre otras, obteniendo resultados satisfactorios; desafortunadamente dichos métodos no son efectivos a bajas concentraciones de fenoles, por ejemplo, la precipitación química es ineficiente en concentraciones de 100 mg/L, produciendo lodo, cuyo tratamiento es difícil y costoso. También se encuentran las resinas de intercambio, junto con la tecnología de membranas. Sin embargo, estos procesos suelen ser caros y más cuando se trata de grandes volúmenes y aguas de desechos con contaminantes inorgánicos o corrosivos [1].

Los procesos de adsorción en fase líquida han demostrado ser altamente eficientes para la eliminación de colorantes, olores, contaminantes orgánicos e inorgánicos de procesos industriales o efluentes residuales [2]. Uno de los fenómenos fisicoquímicos más importantes en la industria química, el cual se caracteriza por ser un proceso donde los átomos, iones, moléculas de gases,

líquidos o sólidos disueltos son retenidos en una superficie porosa [3]. Por otro lado, un sólido poroso, es un sólido con cavidades, canales o intersticios, los cuales se caracterizan por ser profundos en vez de anchos [4]. La IUPAC ha clasificado los sólidos porosos según las dimensiones del poro. Teniendo

en cuenta que los materiales con un diámetro aproximado de 2 nm son microporosos, aquellos entre 2 y 50 nm, mesoporosos y los poros mayores a 50 nm, macroporosos [5]. La porosidad puede ser interconectada abierta, cerrada de paso abierto y de paso cerrado Figura 1.

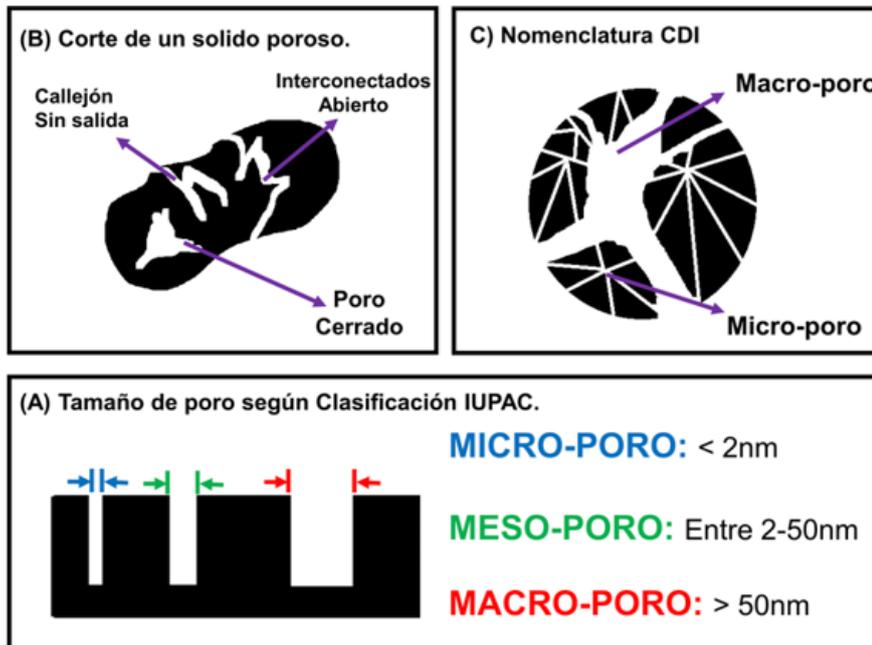


Figura 1. Nomenclatura de los poros de acuerdo a la IUPAC. Adaptada de la referencia [6]

2. Marco Teórico

Carbón Activado

Este material no está definido únicamente por su estructura porosa sino también por su naturaleza química. Los átomos de carbono con valencia insaturada que le constituyen, cuentan con grupos funcionales principalmente de oxígeno e hidrogeno y con componentes inorgánicos procedentes de la ceniza [7], quienes pueden determinar el tipo de adsorción que se lleva a cabo sobre la superficie del sólido, por adsorción física o química dependiendo del contenido de heteroátomos, pues estos determinan en los carbones activados la carga de superficie, la hidrofobicidad y la densidad electrónica en las capas grafénicas; estos grupos en la superficie de los carbones activados hacen que las partículas en solución presenten una carga influyente en los procesos de adsorción [8], la carga superficial depende del pH del medio y de las características superficiales del carbón, si la carga es negativa se debe a la disociación de grupos de carácter ácido como carboxílicos y fenólicos [9].

Sílice Mesoestructurada SBA-15

La SBA-15 hace parte de los grupos de nuevos materiales que han atraído recientemente considerable atención debido a sus prometedoras aplicaciones en catálisis de forma selectiva y separaciones que involucran grandes moléculas en comparación con otros materiales mesoporosos

regulares; por ejemplo, el método de síntesis puede modificarse para obtener poros de 30nm, considerablemente grandes, dando como resultado una estructura más estable debido a que las paredes de poros son más gruesas [10]. Para que un sólido poroso sea apto para el proceso de adsorción a escala industrial, debe cumplir con ciertas propiedades de estabilidad fisicoquímica y resistencia mecánica, puesto que después del proceso de adsorción y una vez el sólido cumple su vida útil debe ser fácilmente separado de la corriente líquida. Surge entonces la idea de incorporar una fase magnética a la matriz porosa del adsorbente y así favorecer la separación compitiendo en ventaja con respecto a la filtración [11].

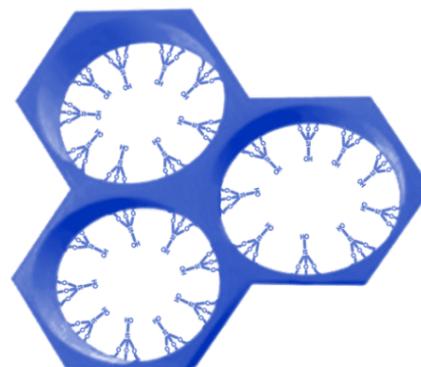


Figura 2. Sílice mesoestructurada SBA-15 en forma de micelas. Adaptada de [10]

Magnetita

Las propiedades magnéticas de los óxidos de hierro se pueden utilizar en nano-catálisis, nanoelectrónica, aplicaciones biomédicas en la administración dirigida de medicamentos o resonancia magnética, también se usa en el tratamiento de eliminación de contaminantes en el agua [12], por lo que se preparan carbones activados magnéticos, dispersando magnetita sobre la superficie de un carbón activado u otro sólido poroso (Figura 3); son materiales eficientes para captar moléculas de interés, presentes en soluciones diluidas. Usando un electroimán, se logra remover rápidamente de la corriente líquida, compitiendo con ventaja respecto a la filtración [11].

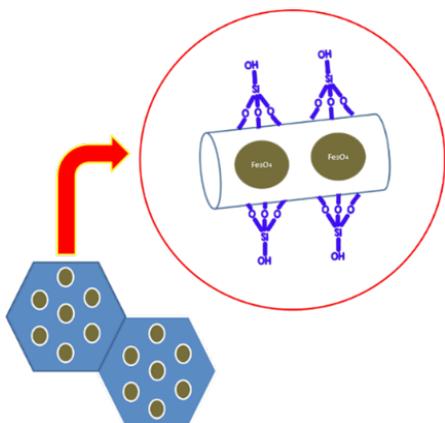


Figura 3. Magnetita adsorbida en SBA-15. Adaptada de [13, 8]

Fenol

El fenol dispone en su estructura un anillo de benceno y un grupo hidroxilo. A causa del anillo aromático, el fenol tiene la capacidad de estabilizarse, debido a que permite perder con facilidad el hidrógeno de su grupo hidroxilo lo que hace que se comporte como un ácido débil. Adicional a ello el fenol puede sufrir de numerosas reacciones de sustitución electrofílica, como la halogenación y sulfuración. También tiende a reaccionar con compuestos carbonílicos tanto en medio ácido como básico.

3. Metodología

Carbón Activado (CAG)

Se utilizó un carbón activado comercial el cual fue modificado, el carbón fue preparado a partir de cáscara de coco mediante activación física CAG (*Granular Activated Carbon*). La ficha técnica de este material se presenta en la Tabla 1.

Precursor	Lignocelulósico, Cáscara de coco
Presentación	Granulado
Activación	Física
pH	5-7
Número de Iodo	850 – 950 mg I/g Carbón
Densidad	0,45-0,55g/cm ³

Tabla 1. Ficha técnica CAG. Tomada de [14]

Sílice Mesoestructurada Tipo SBA-15

Se sintetizó SBA-15 con el protocolo de Zhao [15] el cual constó de un desarrollo por método sol-gel, empleando un copolímero poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno), conocido comercialmente como Pluronic P123 con peso molecular de 5800 g/mol.

Proceso de Magnetización de Sólidos Porosos

A partir de los dos precursores preparados se sigue el siguiente procedimiento:

Se pesó 4,8623g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50mL de agua destilada, aparte se pesó 2,5440 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL, ambas se agitaron a 300 rpm por 10 minutos, seguidamente se mezcló en un Erlenmeyer de 250mL y se colocó agitar a 300 rpm con agitador magnético a 60°C por 10 minutos, una vez se observó la solución homogénea, se adicionó 2,2085 g de carbón activado granular (CAG). Luego se agitó por 1h, se adicionó NH_4OH concentrado de manera lenta hasta alcanzar un pH de 11. Después se ubicó a reposar la solución para filtrarla al vacío donde se obtuvo un sólido negro que se llevó a secado en estufa con una temperatura de 50°C.

Para la magnetización de SBA-15, se pesó 2,0438 g de SBA-15 en 500 mL de agua desionizada y se llevó a un baño de ultrasonido por 60 minutos, hasta obtener una solución dispersa. Luego se preparó una solución de 3,0140g de cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 2,714 g de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en 500 mL de agua destilada que se mezcló con la solución de SBA-15. Se llevó nuevamente a un baño de ultrasonido por 60 minutos. Posteriormente, se adicionaron 30 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 25 % mezclando muy lentamente a 100 rpm, seguidamente se mezcló por 4 h burbujeándole nitrógeno. Todo el proceso, se mantuvo a 80 °C. Una vez la reacción culminó, el nanocompuesto SBA-15-M se filtró al vacío y se lavó repetidamente con cantidades suficientes de acetona. Finalmente, las nanopartículas SBA-15-M se secaron al vacío a 40 °C durante 4 h.

4. Resultados y Análisis de resultados

Propiedades Texturales a partir de Isotermas de N_2

Los parámetros de texturales de los sólidos de partida y modificados pueden estudiarse a partir de los datos experimentales de adsorción de N_2 a -196 ° C, como se muestra en las Figura 4. (a) y (b), la isoterma de adsorción/desorción de N_2 de la muestra CAG tienen esencialmente una forma del tipo I(a), característica de los sólidos microporosos según la clasificación IUPAC, la isoterma es cóncava con respecto al eje de presión relativa y la capacidad máxima se aproxima a un valor límite dado por el volumen de los microporos, en cuanto a la muestra CAG-M, la isoterma se puede clasificar como tipo IV(a), característica de los sólidos mesoporosos también según la clasificación IUPAC, la isoterma tiene una etapa inicial relacionada

con la microporosidad disponible en los carbones activados, que no está obstruida por el anclaje de las nanopartículas de magnetita, luego se produce una adsorción monocapa-multicapa en las estructuras mesoporosas, una tercera etapa estuvo marcada por el cambio en la tendencia de adsorción de nitrógeno, este cambio está relacionado con la condensación capilar del adsorbato debido a las dimensiones de los mesoporosos, también se debe identificar un ciclo

de histéresis, para la muestra CAG-M se clasifica claramente como H1 según la clasificación IUPAC, esta histéresis está relacionada con la presencia de un rango estrecho de mesoporos uniformes con un mínimo de efectos de red [16], este cambio en el comportamiento de las isothermas es producido por el bloqueo de la porosidad dada por la presencia de nanopartículas de magnetita [17].

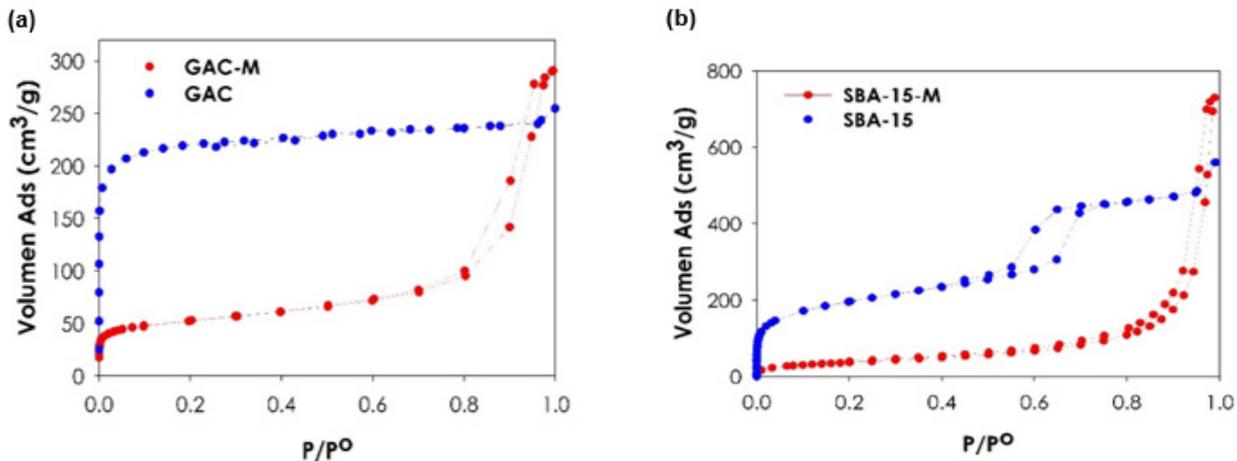


Figura 4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ de (a) Carbón activado de partida y modificado, CAG y CAG-M, respectivamente, y (b) Sílice mesoestructurada de partida y modificada, SBA-15 y SBA-15-M, respectivamente.

En cuanto a las isoterma de adsorción de la SBA-15 puede ser clasificada dentro del sistema IUPAC como tipo IV(a), este tipo de isoterma es característica de sólidos mesoporosos, en la cual se observa una etapa inicial relacionada con adsorción en monocapa-multicapa en las paredes de los mesoporos, una segunda etapa relacionada con la condensación capilar del adsorbato debido a las dimensiones de los mesoporosos. Este proceso se presenta cuando un gas se condensa en una fase líquida dentro de un poro a una presión menor que la presión de saturación del líquido, la condensación capilar se acompaña de un bucle de histéresis tipo H1 [18, 19]. Una tercera etapa característica de las isothermas de tipo IV es un equilibrio de saturación final de longitud variable.

Como se mencionó anteriormente, el sistema poroso de las sílices mesoestructuradas tipo SBA-15, está compuesto por un arreglo 2D-hexagonal de poros cilíndricos rodeados por paredes de sílice amorfa, en donde se presenta un sistema de poros secundario

llamados intra-pared. Estos últimos conectan los mesoporos principales, formando así una red de poros 3D. Los poros intra-pared presentan una amplia distribución de tamaño entre el rango de los microporos y los mesoporos [20].

Los resultados experimentales se analizaron en diferentes rangos de presión relativa, utilizando el método BET para el cálculo de áreas de superficie aparente (el rango P/P^0 se determinó utilizando el método propuesto por Rouquerol et al.). El análisis de microporosidad se realiza mediante el modelo Dubinin-Astakhov (en $P/P^0 < 0.1$), el efecto de diferentes geometrías de poros y el efecto de rugosidad/heterogeneidad y homogeneidad de la superficie se estudió mediante modelos de teoría funcional de densidad en P/P^0 entre 10^{-6} y 1, utilizando el software AsiQWin. Para los sólidos mesoporosos se utiliza el modelo BJH, para el análisis de la mesoporosidad y la distribución del tamaño de poro. Las Tablas 2 a 4 resumen todos los parámetros de textura evaluados.

Tabla 2. Propiedades texturales de los carbones activados por el modelo B.E.T. y D.A. para CAG y CAG-M.

Muestra	BET		DA ($P/P^0 < 0.1$)				QSDFT ($P/P^0 10^{-5}-1$)	
	S_{BET} [$m^2 \cdot g^{-1}$]	C	V_{mic} [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	E_o [$kJ \cdot mol^{-1}$]	N	Ancho de Poro [nm]	V_P [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	Ancho de Poro [nm]
CAG	849	117	0,351	7,638	1,80	1,422	0,344	0.785
CAG-M	192	388	0,068	6,845	2,20	1,480	0,428	1,182

Tabla 3. Parámetros texturales determinados por el modelo de B.E.T. y D.A. para los sílices SBA-15, y SBA-15-M.

Muestra	BET		DA (P/P ⁰ < 0.1)				NLDFT (P/P ⁰ 10 ⁻⁵ -1)	
	S _{BET} [m ² .g ⁻¹]	C	V _{mic} [cm ³ .g ⁻¹]	E _o [kJ.mol ⁻¹]	n	Ancho de Poro [nm]	V _P [cm ³ .g ⁻¹]	Ancho de Poro [nm]
SBA-15	701	206	0,245	5,344	2,00	1,600	0,820	6,554
SBA-15-M	136	55,8	0,061	3,216	1,60	1,880	1,007	32,65

El área de superficie específica BET para las muestras magnéticas modificadas era de 136 a 192 m²/g, es decir que el parámetro S_{BET} disminuyó entre 80,6 a 77.4%, para las muestras SBA-15-M y CAG-M,

respectivamente. Esto sugiere que la modificación del carbón activado y la sílice con magnetita por el método de coprecipitación disminuye el área superficial específica de los materiales.

Tabla 4. Volúmenes de Poro y ancho medio de poro de la SBA-15 y su modificación, evaluados por el modelo de B.J.H., para la rama de adsorción y desorción.

Muestra	BJH Rama de Adsorción		BJH Rama de Desorción	
	Vol. Poro / cm ³ .g ⁻¹	Ancho de Poro/ Nm	Vol. Poro/ cm ³ .g ⁻¹	Ancho de Poro/ nm
SBA-15	0,684	6,507	0,747	4,921
SBA-15-M	1,132	7,778	1,143	35,66

El análisis del proceso de adsorción en sólidos mesoporosos está estrechamente relacionado con el concepto de condensación capilar. La condensación capilar es un proceso físico que ocurre en la adsorción en poros que tienen un tamaño entre 2 y 50 nm. Es la fase final del proceso de adsorción y permite determinar la distribución del tamaño de los poros en los sólidos mesoporosos, al relacionar la presión en el equilibrio de vapor con el radio de curvatura del menisco, la tensión superficial y el volumen molar, conocido como el modelo BJH, en la Tabla 4. , se puede observar que los volúmenes de poro total aumenta cuando se incluye la magnetita, esto se relaciona con la generación de porosidad intraparticular entre la magnética alojada en la porosidad y área externa de los sólidos porosos.

Modelos de isoterma Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson para la adsorción de Fenol

Mediante las curvas de adsorción de compuestos fenólicos se determinó la capacidad de adsorción de CAG, CAG-M, SBA-15 y SBA-15M para las soluciones en diferentes concentraciones para Fenol. En la Figura 5 se presenta la curva de calibración obtenida para la solución de fenol, donde se empleó la ecuación de tendencia lineal para calcular la concentración real de fenol en soluciones acuosas a distintas concentraciones, antes y después del proceso de adsorción.

A partir de los datos experimentales se obtuvo la isoterma de adsorción calculando Q_e (Ecuación 1), que es la cantidad de adsorbato adsorbido en (mg/g), C₀ es la concentración inicial de la solución (mg/L), C_e es la concentración en el equilibrio de la fase líquida (mg/L), m el peso del adsorbente en (g) y V es el volumen de la solución [21]:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V$$

Ecuación 1

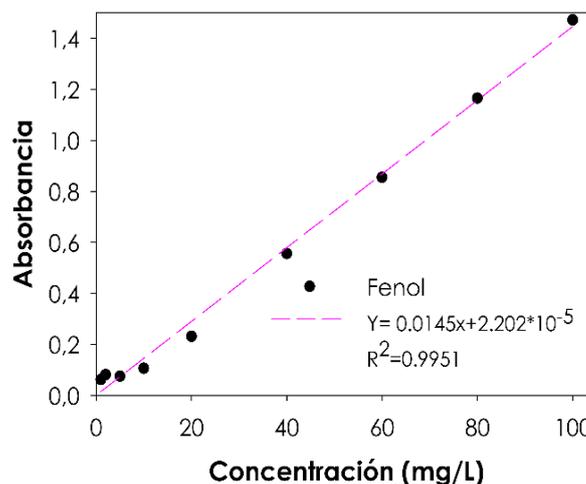


Figura 5. Curva de calibración obtenida experimentalmente por soluciones de Fenol de 0 a 100 mg/L espectrofotometría UV-Visible.

Con el fin de optimizar la caracterización de los sistemas de adsorción en estudio, se utilizaron los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson para describir la naturaleza del equilibrio de adsorción. En las Tabla 5. se encuentran registrados los parámetros obtenidos de los modelos con respecto a la adsorción de fenol.

Modelos de Dos Parámetros de Ajuste

Muestra	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	Q ₀	K _L	R ²	K _F	n	R ²
CAG	61,8	0,485	0,840	23,5	2,63	0,840
CAG-M	75,7	0,140	0,926	20,5	3,12	0,924
SBA-15	1,56	0,049	0,588	0,314	3,25	0,545
SBA-15-M	8,21	0,069	0,967	0,844	1,89	0,924

Modelos de Tres Parámetros de ajuste

Muestra	Modelo Redlich-Peterson			
	K _{RP}	a _{RP}	B	R ²
CAG	4,40	-0,512	2,2*10 ⁻⁵	0,731
CAG-M	6,30	0,017	1,42	0,922
SBA-15	0,049	2,41*10 ⁻³	2,07	0,691
SBA-15-M	0,339	3,43*10 ⁻³	2,20	0,992

Tabla 5. Resumen de ajuste a modelos de dos y tres parámetros para los sistemas de adsorción de fenol.

En las Figuras (6 – 7) se presentan las isotermas de adsorción para fenol de la serie de sólidos de carbón activado, carbón activado magnetizado y sílice

mesoestructurada SBA-15 y magnetizada ajustados a los modelos anteriormente mencionados.

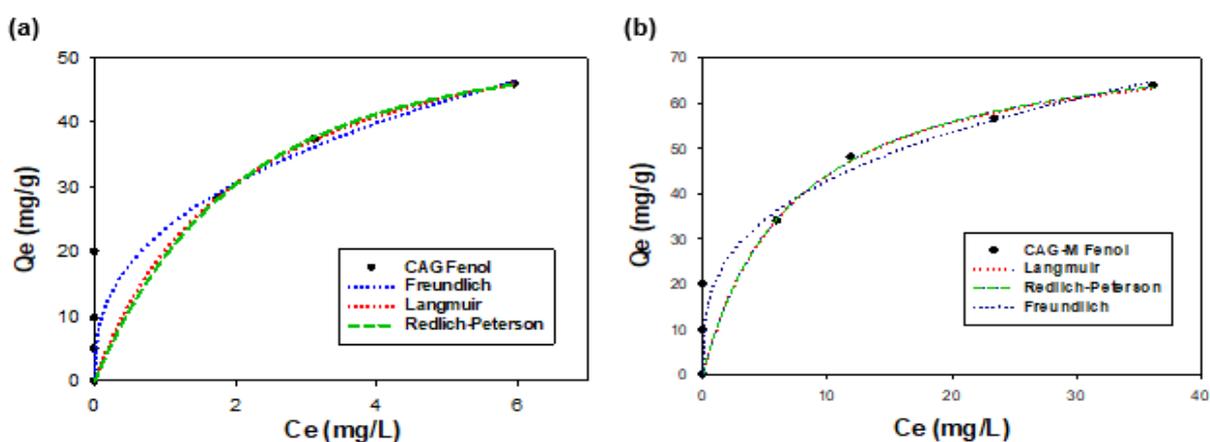


Figura 6. Isotermas de adsorción de fenol para (a) CAG y (b) CAG-M.

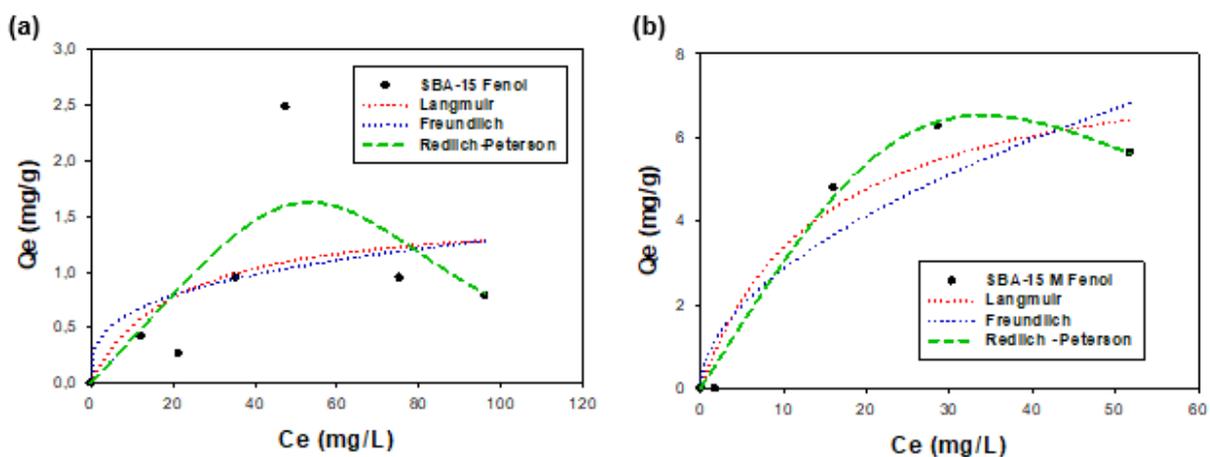


Figura 7. Isotermas de adsorción de fenol SAB-15 y SAB-15 magnetizada.

Realizando la comparación del potencial de la capacidad máxima de adsorción para el fenol, representada por Q_0 del modelo de Langmuir, se puede evidenciar una mayor capacidad de adsorción de las muestras de CAG y CAG-M, puesto que parece que aumentando la concentración de adsorbato se alcanza una capacidad máxima de las concentraciones trabajadas Figura 6.

De acuerdo a la clasificación realizada por Giles [22], las isothermas obtenidas para las muestras GAC y GAC-M en diferente medida presentan un comportamiento semejante a las isothermas tipo L lo cual indica que existen afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, a bajas concentraciones, relacionándose con la química superficial del carbón activado y su área superficial disponible para el proceso de adsorción, también sugiere una saturación progresiva del sólido.

En cuanto a las isothermas obtenidas para la sílice mesoestructurada, se observan pendientes a concentraciones bajas, mucho más alejadas del eje Y, evidenciando una menor interacción entre el adsorbato y el adsorbente y por lo tanto menores valores de adsorción de fenol sobre SBA-15 y SBA-15-M, su modificación parecen obedecer a un efecto sinérgico entre la concentración y la capacidad de adsorción, es decir a mayor concentración hay una mayor capacidad de adsorción, al menos para las concentraciones evaluadas, lo que también puede relacionarse con una mejor correlación de los datos cuando son descritos por el modelo de Readlich-Peterson.

Al correlacionar un parámetro textural como el área BET con Q_0 máximo de adsorción obtenido por el modelo de Langmuir del fenol para cada uno de los sólidos, Figura 8, es posible observar una relación inversa, es decir, a pesar que el área superficial disponible ha disminuido drásticamente en los sólidos magnetizados, la capacidad de adsorción es mayor para estos sólidos, lo cual puede sugerir un efecto sinérgico del proceso de adsorción cuando se incluyen las nanopartículas de magnetita, tanto en la superficie del carbón activado como de la sílice mesoestructurada.

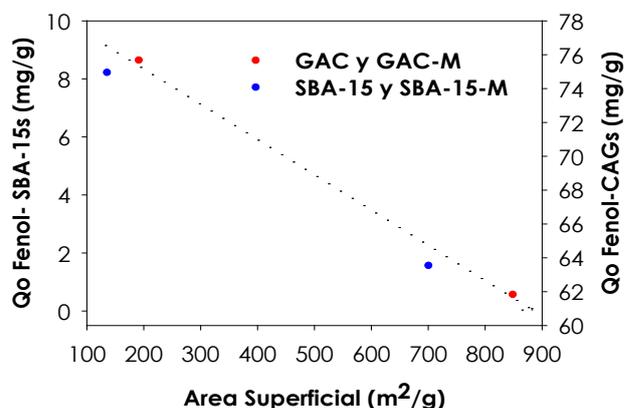


Figura 8. Correlación del área superficial con respecto Q_0 de adsorción del modelo Langmuir para fenol.

5. Conclusiones

La caracterización textural de las muestras magnetizadas muestra que el sólido magnetizado SBA-15-M tiene un volumen de mesoporos de 1,113 cm³/g y un valor de área BET de 136 m²/g mientras que el sólido CAG-M presenta un valor de área BET de 192 m²/g, los valores obtenidos están relacionados con la cantidad de magnetita Fe₃O₄ depositada en el precursor, dichos resultados muestran que el área superficial de los materiales disminuyeron 80,6% y 77,4%, respectivamente, lo cual evidencia que la modificación del carbón activado y la sílice con magnetita por el método de coprecipitación bloquea la porosidad de los sólidos y se genera una porosidad intraparticular.

Bibliografía

- [1] N. Cuizano, B. Llanos y A. Navarro, «Aplicaciones ambientales de la adsorción mediante biopolímeros naturales: parte 1- compuestos fenólicos» *Rev Soc Quím Perú*, vol. 75, n° 4, pp. 495-508, 2009.
- [2] T. Ru-Ling, W. Feng-Chin and J. Ruey-Shin, "Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons" *Carbon*, no. 41, pp. 487-495, 2003.
- [3] I. Tubert y V. Talanquer, «Sobre adsorción» *Educación Química*, vol. 8, n° 4, pp. 186-190, 1997.
- [4] J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing y K. Hunger, «Recommendations for the characterization of porous solids» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, n° 8, pp. 1739-1758, 1994.
- [5] R. R. Leyva, «Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida» *Sólidos porosos*, vol. 1, pp. 155-209, 2007.
- [6] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser and P. Biesheuvel, "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization" *progress in materials science*, vol. 58, pp. 1388-1442, 2013.
- [7] P. J. Moreno, L. Navarrete y L. Giraldo, «Adsorción de Fenol y 3-Cloro Fenol sobre Carbones Activados mediante Calorimetría de Inmersión Adsorption of Phenol and 3-Chlorophenol n Activated Carbons using Immersion Calorimetry» *Información Tecnológica*, vol. 18, n° 3, pp. 71-80, 2007.
- [8] L. Gao, Y. Wang, J. Wang, L. Huang, L. Shi, X. Fan y Z. Zou, «A Novel Zn II -Sensitive Fluorescent Chemosensor Assembled within Aminopropyl-Functionalized Mesoporous SBA-15» *Inorganic Chemistry*, vol. 45, n° 17, pp. 6844-6850, 2006.
- [9] N. Arellano, M. Zurita y V. Saso, «Síntesis de sílices mesoporosos tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela Mesoporous SBA-15 synthesis using a venezuelan sodium silicate,» *Ciencia*, vol. 1, pp. 224-231, 2008.
- [10] M. Khabazipour, S. Shariati and F. Safa, "SBA and KIT-6 mesoporous silica magnetite nanoparticles: Synthesis and characterization," *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, pp. 1553-3182, 2015.

[11] S. Ruiz, D. Granados, I. Fernández, B. Diéz y H. Silva, «Síntesis de carbones activados magnéticos a partir de cascarrón de coco» *Infomin*, vol. 7, nº 1, pp. 35-44, 2015.

[12] J. Peter Atkins, *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*, Portland: W. H. Freeman and Company, 1983.

[13] J. M. Zuluaga, «Una mirada al estudio y las aplicaciones tecnológicas y biomédicas de la magnetita» *EIA*, nº 16, pp. 207-223, 2011.

[14] P. Rodríguez, «Comparación de las Interacciones Energéticas de SBA-15, Carbones Mesoporosos Organizados y Carbones Modificados Químicamente en la Adsorción de Metales desde Solución Acuosa» pp. 28-185, 2016.

[15] P. Vigón, «Síntesis de materiales mesoporosos compuestos de sílice/carbono y su empleo como plataforma para la fabricación de materiales con propiedades avanzadas» pp. 35-42, 2013.

[16] F. Sotomayor, K. Cychosz y M. Thommes, «Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: concepts and case studies» *mater surf*, vol. 3, pp. 34-50, 2018.

[17] J. H. Kwon, L. D. Wilson y Sammynaiken.R., «Synthesis and characterization of magnetite and activated carbon binary composites» *Synthetic Metals*, vol. 197, p. 8-17, 2014.

[18] P. Moson, «Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory» *Microporous mesoporous mater*, pp. 47-66, 2012.

[19] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Oliver, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol y S. Sing, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report)» *IUPAC technical report*, 2015.

[20] T. Kjellman, S. Asahina, J. Schmitt, M. Imperor-clerc, O. Terasaki y M. Alfredsson, «Direct observation of plugs and intrawall pores in SBA-15 using low voltage high resolution scanning electron microscopy and the influence of solvent properties on plug formation» *Chem mater*, vol. 25, nº 20, pp. 4105-4112, 2013.

[21] J. Contreras, H. F. Fuenmayor, M. Colina, A. Díaz, N. Fernández, M. Pérez y G. Colina, «Capacidad adsorptiva del carbón activado preparado a partir del bagazo de la caña de azúcar para la adsorción de fenol, 2-clorofenol, 2-nitrofenol y 2,4-dimetilfenol» *Ciencia*, vol. 16, nº 1, pp. 111-121, 2008.

[22] C. Giles, T. MacEwan, N. S. N. y D. Smith, «Studies in Adsorption. Part XI. A System» *Journal of the Chemical Society*, vol. 846, pp. 3973-3993, 1958.

[23] L. Navarrete, G. Liliana y M. J.C., «Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas de fenol y 4-nitrofenol» *Revista colombiana de Química*, vol. 35, nº 2, pp. 215-224, 2006.

[24] C. Gonzales y R. Rojas, «Guías para manejo seguro y gestión ambiental de 25 sustancias químicas» *consejo colombiano de seguridad*, pp. 217-220.

La investigación sobre carbono en México: breve introducción

Gerardo García-Naumis¹, Roberto Leyva-Ramos², Felipe Caballero-Briones³, Emilio Muñoz-Sandoval⁴, Florentino López-Urías⁴, René Rangel-Mendez⁵

¹ Departamento de Sistemas Complejos, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 20-364, 01000, CDMX, México.

² Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P., 78260, México

³ Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente (GESMAT), CICATA Altamira. Instituto Politécnico Nacional, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial, 89600 Corredor Industrial, Altamira, México.

⁴ División de Nanociencia y Materiales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ta sección, San Luis Potosí, S.L.P., 78216, México.

⁵ División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ta sección, San Luis Potosí, S.L.P., 78216, México.

Resumen

El carbono es el elemento que ocupa el sexto lugar de tabla periódica, tiene una masa atómica de 12.01 dalton y un número atómico 6. Debido a sus propiedades químicas y físicas recientemente se ha considerado como el elemento que puede sustituir al silicio. El carbono se puede encontrar en diferentes estados cristalinos o no cristalinos tales como el grafito, diamante, carbono amorfo, negro de humo, coque, grafeno, fullerenos, entre los más conocidos. Se han usado en múltiples aplicaciones tales como reducción de CO₂, remoción de contaminantes del agua, reducción de oxígeno, adsorción de componentes orgánicos, sensores electroquímicos y de gases, entre otros muchos usos. La investigación del carbono en México podríamos decir que data desde los años setentas con trabajos relacionados con el enlace carbono-fósforo en metildinefosfina. La investigación del carbono es una de las ramas científicas con más fortaleza en México. En este trabajo se presenta una breve introducción sobre el estudio de este elemento y su impacto en la investigación en México. Se presentan tres de los trabajos importantes que se están desarrollando en diversas partes de la república mexicana. El primer trabajo es del Prof. Roberto Leyva Ramos, experto en adsorción sobre materiales de carbono en la eliminación de contaminantes inorgánicos y orgánicos tóxicos presentes en soluciones acuosas para prevenir la contaminación ambiental. El segundo trabajo se enfoca al grafeno y es expuesto por el Prof. Gerardo García-Naumis, especialista en este nanomaterial de carbono. El tercer trabajo versa sobre materiales y tecnologías para energía, salud y medio ambiente. Este trabajo es desarrollado por el Prof. Felipe Caballero. Es un primer intento de una serie de trabajos que posiblemente fortalecerán este campo tan esencial en la ciencia de materiales.

1. Introducción

En esta parte se analizarán brevemente el estado del arte sobre la investigación del carbono en México de una manera muy general y se presentará una perspectiva sobre este tema. Se presentarán algunos aspectos de los artículos publicados en los últimos 10 años. Por lo que es muy posible que queden fuera de este análisis trabajos importantes.

Pedimos disculpas por este conveniente. Primeramente, se describe la situación general de las publicaciones relacionadas con carbono y la ciencia de materiales. Desafortunadamente, debido al desarrollo multidisciplinario de las ciencias, es difícil separar investigaciones de otro tipo que no estén directamente relacionadas con la ciencia de materiales. De acuerdo con la base de datos del *Web of Science* (WOS) hay alrededor de 3000 artículos publicados relacionados con el tema del carbono, donde al menos uno de los autores es de instituciones radicadas en México. Para discriminar si está verdaderamente relacionado con la investigación de carbono se usó en la búsqueda el "título" como etiqueta de campo para el resultado. De esta manera permite excluir artículos que usen carbono en su resumen y que no tenga que ver estrictamente con el tema de carbono. Por otra parte, se revisó el título de 500 artículos de distintos años (los 10 primeros de cada página de 50) para discernir qué porcentaje aproximado de estos artículos tenían que ver con otros temas que no se cultivan en la ciencia de materiales. También se ha cuidado de no incluir artículos publicados por investigadores de Nuevo México. Aproximadamente 10% de las publicaciones que arroja la búsqueda no tienen que ver con estudios del carbono en el campo de ciencia de materiales. Por tanto, podríamos decir que a la fecha hay ~2700 artículos publicados desde 1975 relacionados con la investigación de carbono, donde al menos uno de los co-autores es un investigador que trabaja en una institución mexicana, que si tienen que ver con la ciencia de materiales. En este sentido se dedujo que en los últimos 10 años hay alrededor de 1900 artículos relacionado con la investigación de carbono, lo cual significa un interesante progreso. De acuerdo a la base de datos del *Web of Science* (WOS) dentro de estos 1900 artículos publicados, existen 496 que están relacionados con la ciencia de materiales multidisciplinaria, 314 a física-química a química física, 254 a ciencias ambientales, 226 son referentes a electroquímica, 196 están enfocados a nanociencias o nanotecnología, 193 a química y 182 a física aplicada. La figura 1, muestra la distribución de las primeras 10 áreas de investigación según WOS repartidos en los aproximadamente 1800 artículos publicados.



Figura 1. Áreas de investigación relacionadas con carbono donde al menos un investigador mexicano es co-autor.

En la figura 2 se muestra las instituciones de educación e investigación a las que pertenecen los investigadores que trabajan y publican en el área del carbono. La Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) lidera este aspecto con 569 artículos, seguido del Instituto Politécnico Nacional (IPN) con 270 publicaciones, el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) 161, la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) participa con 142 escritos, el Instituto Potosino de Investigación

Científica y Tecnológica (IPICYT) tiene 126 artículos publicados en su haber y la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) 120. La Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) se encuentra entre las instituciones que tiene más de 100 artículos. El centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) y el Tecnológico de Monterrey (TM) participan con 88, 81 y 79 artículos publicados en revistas indizadas en el WOS, respectivamente.



Figura 2. Distribución de artículos de investigación relacionados con el tema de carbono asociado a diferentes instituciones de educación e investigación en México.

Con respecto a grafeno o el óxido de grafeno (OG), en la WOS hay reportados 589 artículos 231 corresponden al área de ciencia de materiales, 129 a física química, 124 a física de la materia condensada, 120 a física aplicada 104 a nanociencia y nanotecnología. En un número menor a 100 se encuentran las áreas de química, física multidisciplinaria, electroquímica, física atómica y molecular e ingeniería eléctrica y electrónica con 73, 34, 31, 29 y 28 artículos de

investigación, respectivamente. Una manera gráfica para visualizar esto se muestra en la figura 3. Note que en los últimos 10 años hay aproximadamente un 25% del número de artículos que se han publicado relacionados con el carbono. Es claro que habrá repeticiones entre muchos artículos, pero no cabe duda que estos materiales (grafeno y OC) han tomado una relevancia importante en la investigación científica de materiales de carbono.

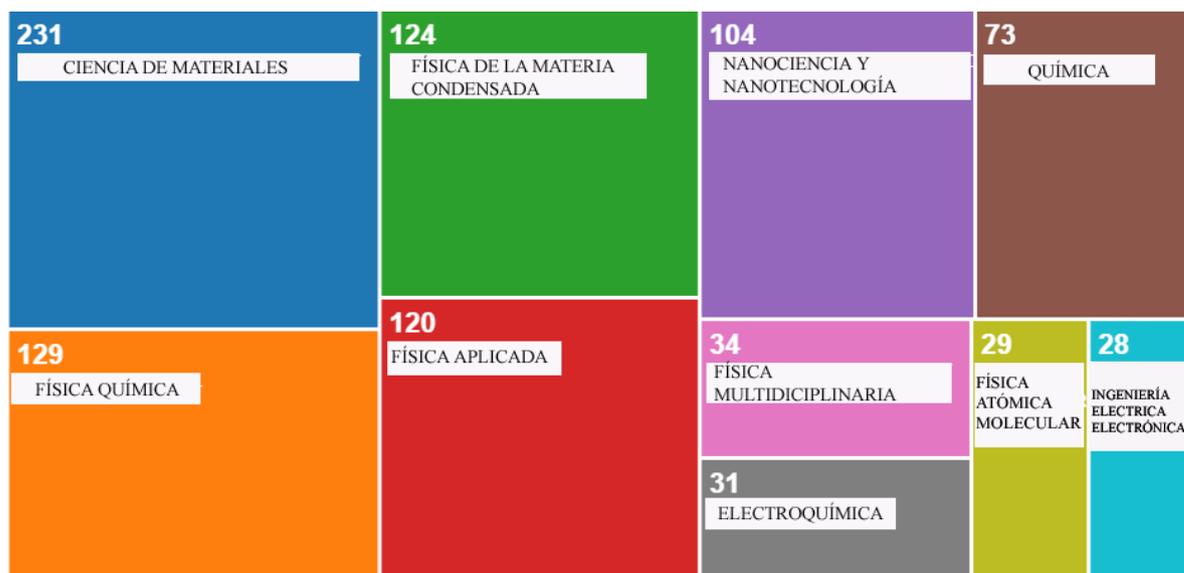


Figura 3. Distribución en las diferentes áreas científicas determinadas por WOS de los artículos publicados cuyo tópico es grafeno de 2010 a 2020.

En la figura 4 se muestra la distribución de estos 589 artículos con al menos un investigador trabajando en una determinada institución de México. De este número de trabajos corresponden 183 a la UNAM, 66 corresponden al IPN, 62 al CINVESTAV, 44 al IPICYT, 38 a la UASLP, 32 al Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA), 32 a la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), 30 a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), 30 a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y 26 a la Universidad Autónoma de Coahuila.

Es notorio y explicable que algunas instituciones de México que no se encuentran en la clasificación de universidades o institutos que investigan sobre el carbono, ocupen un lugar dentro de las 10 primeras organizaciones que dedican recursos a investigación de grafeno u OG, siendo que estos tópicos son dos de los temas de investigación sobresalientes en la actualidad en la ciencia de materiales.



Figura 4. Distribución de artículos de investigación relacionados con el tema de grafeno u OG asociado a diferentes instituciones de educación e investigación en México.

Tomando como base el grupo de los 1900 artículos de los últimos 10 años en México arriba señalados, encontramos que dentro de los trabajos más citados en el área del carbono está un trabajo pionero en el corte de nanotubos carbono (NTC) para fabricar nanoliones de carbono [1] con 248 citas, otro trabajo relacionado con las propiedades eléctricas y piezoresistivas de composites de NTC de muchas paredes y polímeros con 185 citas [2]. Dentro de

este grupo encontramos también al trabajo de Nieto-Marquez et al., relacionado con nanoesferas de carbono [3] con 165 citas. El trabajo de que estudia los NTC dopados con nitrógeno como sustitutos de soporte catalítico de platino [4] tiene 142 citas. El estudio de Aguilar et al. [5] sobre la influencia que tiene un cúmulo de NTC en la conductividad de un composito polimérico tiene 137 citas. Kharissova y colaboradores [6] publicaron un artículo relacionado

con la dispersión de NTC en agua y solventes no acuosos que a la fecha tiene 135 citas. El tema de obtener carbón activado a partir de biomasa [7] ha tenido un importante impacto en la comunidad de investigadores de materiales de carbono, el cual a la fecha tiene 134 citas. Los materiales híbridos de zirconia y carbono para remover fluoruro del agua [8] es otro trabajo importante que a la fecha ha acumulado 119 citas. El trabajo que estudia a los NTC como soporte de materiales a base de paladio para su uso en la oxidación del ácido fórmico [9] ha sido incluido en 118 artículos de investigación.

Con respecto al grafeno un artículo de revisión sobre grafeno y nanolistones de grafito [10] tiene el mayor número de citas alcanzando a la fecha 519 citas. En segundo sitio con 219 citas se encuentra un artículo sobre la obtención de grafeno de pocas capas obtenido mediante exfoliación de grafito en líquido iónicos [11]. En tercer sitio está el trabajo de Guerrero-Contreras et al. [12] cuyo tema de investigación se enfocó a la fabricación de polvo de óxido de grafeno, exhibiendo diferentes grados de oxidación, para lo cual usó el método de Hummers. Le sigue un trabajo con 175 citas sobre determinación de ácido ascórbico, dopamina, ácido úrico y triptofan usando para tal fin GO reducido decorado con nanopartículas de plata [13]. Quintana et al. [14], publicó un estudio sobre la funcionalización del grafeno en dispersiones que ha llegado a 151 citas. García-Naumis et al. [15], publicó una excelente revisión sobre las propiedades electrónicas y ópticas de grafeno tensionado y de otros materiales bidimensionales el cual lleva 144 citas. Con 129 citas está el trabajo de Pérez-Bustamante y colaboradores [16] cuyo trabajo se centra en la investigación microestructural y de dureza de composites de nanoplacas de grafeno y aluminio que han sido sintetizados mediante molienda mecánica. La investigación del magnetismo en los bordes de nanolistones de grafeno ha alcanzado a la fecha 108 citas [17].

La investigación de materiales de carbono en México es amplia y variada y se desarrolla con relativa rapidez, especialmente en temas que tengan que ver con grafeno, óxido de grafeno o nanomateriales de carbono. No obstante, los materiales de carbono tales como carbón activado u otros tipos de carbono, sigue siendo el principal material de estudio en México. A continuación, presentaremos tres importantes ejemplos sobre lo que se investiga en México sobre estos temas.

2. Investigación sobre aplicaciones medioambientales de materiales tradicionales y nanomateriales de carbono en la UASLP, México. Roberto Leyva Ramos

El objetivo principal de este grupo es aplicar la adsorción sobre materiales de carbono en la eliminación de contaminantes inorgánicos y orgánicos tóxicos presentes en soluciones acuosas para prevenir la contaminación ambiental. Este grupo inicia actividades realizando estudios de equilibrio y cinética de adsorción de contaminantes sobre carbón

activado (CA), el cual es el adsorbente más usado en el tratamiento de agua. Se ha investigado la adsorción de aniones y cationes de metales pesados, fluoruro, nitrato, nitrito, hidrocarburos aromáticos, plaguicidas y surfactantes sobre CA en las formas granular y en polvo, y preparados a partir de carbón mineral, madera de pino y cáscara de coco.

La industria del CA desarrolló formas novedosas de CA tales como las fibras y telas de CA para utilizarse como adsorbentes de contaminantes tóxicos en agua. La velocidad de adsorción compuestos aromáticos sobre algunos carbones activados es muy lenta, mientras que las fibras y telas presentaron velocidades de adsorción mucho más rápidas. La superficie de la tela y fieltro de CA se modificó hidrotérmicamente con soluciones de ácido nítrico y se demostró que la capacidad de tela y fieltro se incrementó linealmente con la concentración de sitios carboxílicos.

El estudio de la velocidad de adsorción de contaminantes sobre los materiales de carbono es un tópico distintivo en que este grupo de investigación ha contribuido de forma significativa. La velocidad global de adsorción en un material poroso se ha modelado considerando que la velocidad global depende del transporte externo de masa o transporte intraparticular dentro de los poros del CA o bien por ambos mecanismos. La difusión intraparticular puede ser controlada por la difusión en el volumen de los poros o difusión superficial o por ambos mecanismos de difusión. Además, se ha encontrado que la difusión restringida en los poros ocurre cuando el tamaño molecular del compuesto aromático es la mitad del diámetro de los poros.

En los últimos años, se ha estado investigando la adsorción de compuestos farmacéuticos sobre nanomateriales de carbono tales como nanotubos de carbono de pared simple, doble y múltiple, nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, nanotubos de carbono de pared múltiple con grupos carboxílicos, grafito de alta área específica, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. El óxido de grafeno presentó una elevada capacidad para adsorber los antibióticos metronidazol y dimetridazol. Además, los resultados revelaron que, excepto por el óxido de grafeno, la capacidad de adsorción de los nanomateriales depende del área específica, propiedades fisicoquímicas de la superficie y morfología del nanomaterial.

3. Grafeno. Gerardo García Naumis

La investigación sobre grafeno comenzó en la Universidad Nacional Autónoma de México en el año 2006. El grupo se formó con el Dr. Gerardo García Naumis y sus estudiantes de doctorado. Los primeros trabajos se enfocaron en la búsqueda de caminos para controlar las propiedades electrónicas de grafeno mediante la apertura de una brecha energética para volverlo semiconductor. El primer trabajo publicado al respecto consistió en estudiar los efectos de dopaje en las propiedades electrónicas

[18]. Para ello se desarrolló un método que ha sido muy fructífero en otras líneas de investigación que se han continuado desde entonces.

El método se basa en una renormalización, equivalente a tomar el cuadrado del operador Hamiltoniano, que lleva la red de panal de abeja del grafeno a una red trigonal (triangular). Así se mostró cómo al nivel de Fermi, los electrones sienten efectos de frustración debido a la simetría trigonal subyacente de la red. Esto produce una tendencia a localizar los estados cerca de la energía de Fermi abriendo entonces una pseudo-brecha energética. La palabra pseudo se usa aquí porque en realidad existen estados, pero estos no son propagantes. En otras palabras, existe una energía que tiene las características de un borde de movilidad. Aunque estos resultados fueron confirmados experimentalmente usando grafeno dopado con hidrógeno y litio.

Desde el punto de vista teórico el trabajo generó cierta polémica dado es conocido que los sistemas bidimensionales no pueden presentar transiciones de localización. Este tema ha sido abordado como otra línea de investigación independiente. Así, eventualmente logramos determinar que las simetrías extras de la red hexagonal permiten al desorden generar estados multifractales que escapan a la demostración tradicional sobre la no existencia de estados localizados en 2D [19]. Estas ideas son importantes para la existencia de bandas planas, similares a las que aparecen en grafeno sobre grafeno rotado por ángulos mágicos, pero en este caso mediante dopaje [20].

Siguiendo la misma línea de trabajo, en el año 2007 se comenzó a estudiar la posibilidad de abrir brechas mediante la aplicación de radiación electromagnética, en especial, se pensaba en microondas o luz laser. Para ello se comenzó por resolver la ecuación de Dirac, que describe la dinámica de electrones en grafeno, incluyendo la presencia de ondas electromagnéticas propagantes. En ese entonces, las propiedades electro-ópticas habían sido estudiadas mayormente por grupos teóricos mediante teoría de perturbaciones. Sin embargo, esta teoría sólo es válida para campos pequeños y además no satisface el teorema de Floquet, el cual implica que las funciones de onda electrónica deben tener la misma periodicidad que el campo aplicado. Junto con el estudiante de doctorado Francisco López-Rodríguez se planteó entonces la posibilidad de resolver exactamente el problema. La idea clave fue utilizar la teoría de Floquet y montarse en el marco de referencia de la onda [21,22]. Ello lleva a una ecuación diferencial ordinaria muy sencilla: la de un péndulo excitado periódicamente (llamada ecuación de Mathieu). En España este sistema es muy conocido; justamente se describe el famoso botafumeiro de la catedral de Santiago de Compostela mediante esta ecuación.

Los resultados son interesantes. En primer lugar, aparecen muchas brechas energéticas determinadas por la difracción de los electrones en fase o en múltiples enteros de la fase de la onda

electromagnética. Este es un efecto análogo al amortiguamiento de Landau en plasmas. Además, mediante un cálculo de la corriente, se logró determinar que existen fuertes efectos no-lineales, los cuales han sido experimentalmente confirmados. Esta línea de investigación ha sido continuada desde entonces, aunque ha ido ramificándose como podemos ver a continuación:

- I) Estudio de propiedades electrónicas de grafeno bajo deformaciones mecánicas dependientes y no dependientes del tiempo.
- II) Estudio de propiedades topológicas en grafeno sometido a deformaciones mecánicas, dependientes y no dependientes del tiempo
- III) Estudio de propiedades electrónicas bajo deformaciones mecánicas, dependientes y no dependientes del tiempo, en otros materiales bidimensionales como borofeno, fosforeno, etc.
- IV) Estudio de propiedades electrónicas de grafeno con deformaciones de Kekulé.
- V) Estudio de propiedades electrónicas de grafeno alfa-T3 y grafeno sobre grafeno rotado por ángulos mágicos.

La línea I) partió de una extensión natural del estudio de campos electromagnéticos en grafeno. En el 2007 ya había sido establecido por el grupo de Francisco Guinea que las deformaciones mecánicas podían verse como si fueran campos pseudomagnéticos. De este modo resultaba natural extender la teoría de ondas electromagnéticas en grafeno a ondas pseudomagnéticas. Este fue el tema doctoral de Maurice Oliva-Leyva [23]. Antes de poder emprender esta tarea fue necesario refinar las ecuaciones que definían los efectos de las deformaciones mecánicas, lo cual llevó a un extenso estudio previo de deformaciones uniformes y no uniformes. La razón de ello es que aún las deformaciones más sencillas no reproducían exactamente los resultados obtenidos por resultados numéricos usando la aproximación de amarre fuerte y funcionales de la densidad [24]. Eventualmente este problema fue resuelto y se pudo generalizar a deformaciones arbitrarias, estudiando por ejemplo la conductividad o el dicroísmo, es decir, la rotación de la polarización electromagnética mediante esfuerzos mecánicos [25-27]. Estos resultados mostraron que puede definirse un índice de refracción efectivo para los electrones en presencia de ondas acústicas o modos flexurales [27,28].

Debe decirse que, si bien las deformaciones mecánicas pueden ser producidas mediante puntas de microscopios de fuerza atómicos, piezoeléctricos, etc., su relevancia es máxima cuando se consideran heteroestructuras como grafeno sobre grafeno rotado, grafenos sobre h-BN, fronteras de grano [29], etc. En general, las redes de una y otra capa tienen diferentes parámetros de red produciéndose entonces una deformación elástica al juntarlas. Así, la ingeniería de materiales bidimensionales multicapas requiere del entendimiento del efecto

de las deformaciones mecánicas. Una manera poderosa para estudiar estos efectos es mapear el grafeno deformado a una cadena lineal [30]. Se puede demostrar que aparecen espectros fractales, bordes de localización, estados críticos, etc.

Dado que los campos magnéticos inducen las llamadas fases topológicas de la materia, es natural estudiar las posibles fases topológicas inducidas por deformaciones. La frecuencia temporal o espacial de las deformaciones genera diagramas de fases topológicos muy complejos, donde aparecen modos caracterizados por ser bandas planas uniéndose réplicas de los conos de Dirac [31,32].

Las técnicas desarrolladas permiten abordar las líneas de investigación III), IV) y V) detalladas arriba. A modo de ejemplo, citemos que los sustratos pueden producir un ordenamiento de Kekulé dando lugar a comportamientos parecidos a femiones pesados [33]. En borofeno [34] o grafeno alfa-T3, el cual sirve como modelo sencillo de grafeno sobre grafeno rotado por ángulos mágicos [35], aparecen efectos anisotrópicos así como conos de Dirac “vestidos” por las interacciones.

Finalmente debemos agregar que desde el año 2008 empezamos a colaborar con grupos de trabajo cubanos. Recientemente hemos vuelto a dar impulso a esta colaboración latinoamericana estudiando un tema interesante: los efectos del agua sobre grafeno así como su posible relación con la superconductividad de alta temperatura en compuestos grafiticos [36]. En particular se dio un modelo sencillo que explica como el grafeno se puede volver metálico por la interacción entre estados cuasilibres del grafeno, las moléculas de agua y sus cargas imágenes, debido a que el grafeno funciona en parte como un plano conductor. Por otra parte, en el Instituto de Física de la UNAM se ha construido un laboratorio donde se realizan las correspondientes pruebas experimentales de la interacción grafeno-líquido y además se desarrollan

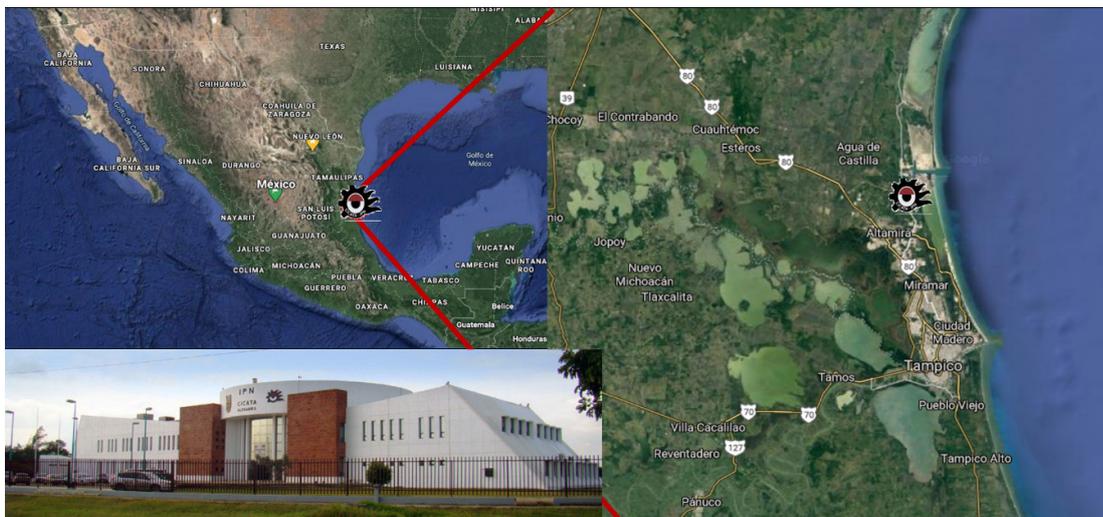
otros temas como la construcción de transistores de grafeno.

Debemos decir que muchos de los resultados aquí presentados fueron incluidos en un artículo de revisión llevada a cabo en conjunto con otros investigadores mexicanos residentes en EUA [37]. Este trabajo necesitó de la revisión bibliográfica de casi 600 trabajos que tratan sobre las propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas de grafeno así como de materiales bidimensionales deformados.

Concluimos haciendo notar que el futuro de la investigación sobre materiales bidimensionales es promisorio. Hay muchos nuevos laboratorios, investigadores y estudiantes que se han formado en grupos internacionales de excelencia. En algunos años veremos crecer los frutos de este esfuerzo colectivo.

4. La investigación en carbono en el Sur de Tamaulipas: Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente. Felipe Caballero

El sur de Tamaulipas y norte de Veracruz constituyen una región del noreste de México caracterizada por un clima cálido-húmedo subtropical, abundancia de recursos hidrológicos que permiten la actividad agrícola y ganadera; un litoral amplio con actividad pesquera y acuícola; yacimientos de petróleo en tierra y en aguas someras que da lugar a industria petroquímica. La zona tiene los puertos de Tampico y Altamira. También se cuenta con importantes recursos bióticos como humedales costeros, zonas de manglar, y especies de fauna y flora. En la región se ubica la zona conurbada de Tampico-Madero-Altamira cuya influencia abarca los municipios de Pánuco y Pueblo Viejo, con una población que ronda el millón de habitantes. La zona es polo regional de salud, educativo, comercial y de servicios

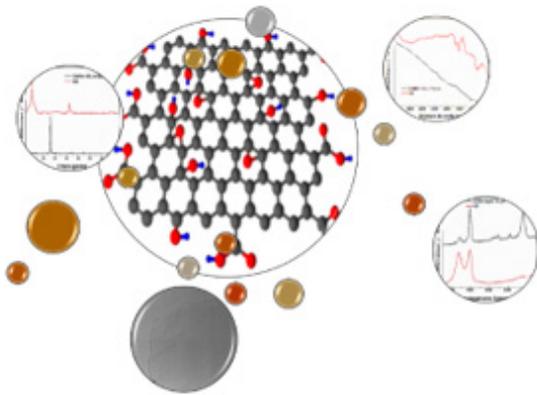


El CICATA-IPN Unidad Altamira fue fundado hace 20 años para resolver problemas de esta región, y en este sentido el Grupo de Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente (GESMAT) realiza investigación relacionada con el carbono en

dos áreas: materiales basados en óxido de grafeno preparado químicamente, como óxidos de grafeno decorados, funcionalizados y óxidos de grafeno reducidos; y carbones activados provenientes de fuentes renovables.

4.1 Materiales y Tecnologías

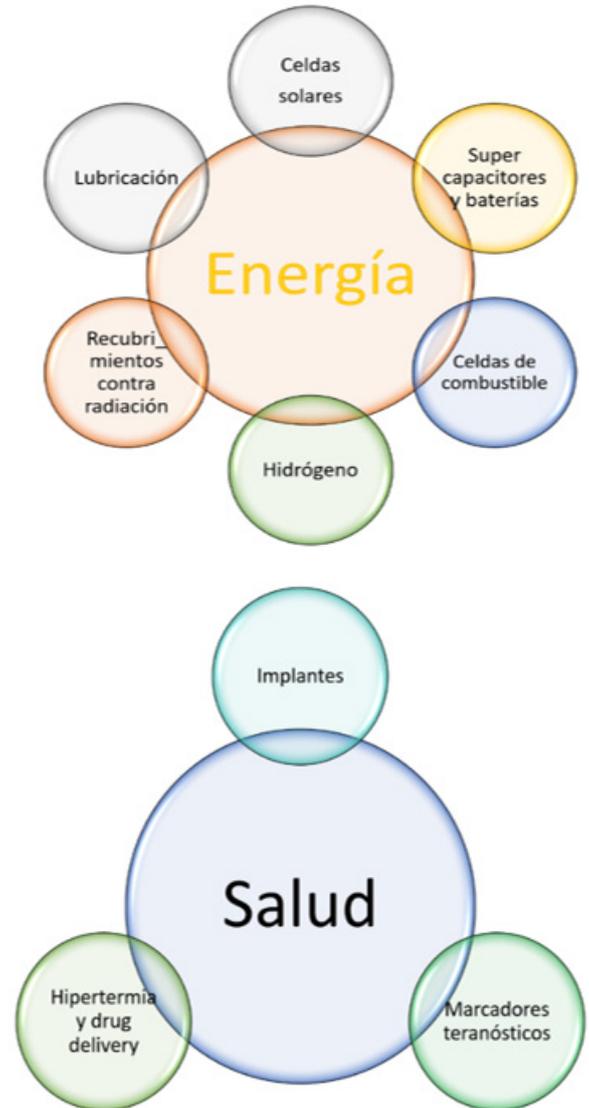
Al variar las condiciones de síntesis del GO (T, t, x) del óxido de grafeno se modifican la composición de grupos funcionales, que es la que determina la conductividad, la distancia interplanar y la absorción óptica entre otras propiedades, y no la relación C/O [38]. El GO se reduce, funcionaliza o decora para las diversas aplicaciones. Los métodos de modificación del GO que utilizamos son químicos, hidrotermales o electroquímicos de fácil implementación. El tamaño típico de hoja es $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ y se obtienen apilamientos de 1-10 hojas. La escala a la que trabajamos es de 2-5 gramos. Por otro lado, estamos trabajando en el residuo (borra) de café como fuente de carbón. La carbonización se está haciendo por métodos físicos y químicos.



Algunos sistemas que hemos estudiados para aplicaciones en energía son ITO/PEDOT:PSS:GO/P3HT:PCBM (ITO/PEDOT:PSS:PTB7:PC71BM:GO)/Al para celdas solares poliméricas [39]; vidrio-APTES-rGO para electrodos transparentes, en el que el GO se redujo químicamente [40]; multicapas (GO/CdS $_{1-x}$ Sex/GO) $_n$ /FTO para foto ánodos en celdas QDSSC o capas ventana en celdas de película delgada, preparadas por ciclos de electroforesis/SILAR [41]; compósitos CeOx-TiOx-GO y MoOx-TiOx-GO preparados hidrotermalmente para fotogeneración de hidrógeno y supercapacitores [42,43]; FexOy-GO como electrocatalizador y GO como aditivo en celdas de combustible microbianas y poliméricas [44,45]; recubrimientos de GO sobre aleaciones Nb/Cu para paredes internas de reactores de fusión [46] y compuestos MSxOy-GO para aditivos de lubricación. En todos los casos nos interesan, aparte de las aplicaciones, los mecanismos fundamentales y mediciones de desempeño in operando, por ejemplo, bajo radiación sincrotrón.

En salud hemos incursionado en la preparación de grafeno magnético con y sin funcionalización para hipertemia por láser o por LEDs y para drug delivery así como en recubrimientos para aleaciones quirúrgicas buscando evitar formación de biopelícula en implantes. Estamos implementando la técnica de espectroscopia fotoacústica para estudiar el uso de nuestros materiales como marcadores y tenemos una colaboración para estudiar las interacciones de los nanomateriales que fabricamos con organismos

unicelulares. Nuestra limitante en este campo son las aplicaciones in vitro e in vivo.



Respecto a las aplicaciones en Medio Ambiente, trabajamos en fotocatalizadores de GO dopados con heteroátomos y decorados con metales, óxidos y sulfuros. Nos interesa la fotodegradación de nitratos en ambiente acuícola y en agua de lluvia, donde colaboramos con una asociación civil y una universidad para montar un prototipo para la prueba del concepto. En cuanto a las celdas de combustible microbianas, estamos usando GO decorado para los electrocatalizadores de reducción de oxígeno y estamos montando una microplanta en una universidad local para el tratamiento de aguas residuales. El GO-FexOy y los carbones activados obtenidos de residuos de peletería y de borra de café se están estudiando como sorbentes de metales pesados y de colorantes [47,48]. En cuanto a las membranas de filtración, se han hecho compósitos polímero-GO y se han estudiado para remover solventes y colorantes en agua y se pretende optimizarlos para remoción selectiva de iones [49], para una eventual aplicación en desalinización. Otros trabajos realizados incluyen el uso de GO como aditivo en recubrimientos anticorrosivos

[50,51]; el uso de puntos cuánticos de carbono para luminiscencia [52] y el desarrollo de catalizadores Fischer-Tropsch para síntesis de hidrocarburos.



4.2 Sumario y Perspectivas

Nuestro Grupo tiene como fortaleza la síntesis de materiales de carbono; para las aplicaciones colaboramos con otros grupos lo que permite movilidad, co-dirección de estudiantes, proyectos y publicaciones conjuntos. En la figura se muestran algunos de los temas relacionados con Energía, Salud y Medio Ambiente que nos interesa explorar. Aparte de los derivados del grafeno y carbones activados de residuos, queremos incursionar en otras familias de carbonos como los MXnes y los nanotubos de carbono. También nos interesa colaborar en el desarrollo de instrumentación, de celdas y de experimentos, particularmente para mediciones in situ o in operando.

5. Comentarios finales

En este trabajo hemos presentado que el número de artículos que tratan de materiales a base de carbono sigue incrementando y que cada vez son más el número de especialistas en México que se dedican a este campo. Que existen diferentes investigaciones sobre materiales de carbono desde el punto de vista teórico, experimental y de aplicación lideradas por investigadores consolidados y de alto impacto. Cabe mencionar aquí que se está impulsando la ciencia de materiales a base de carbono y sus aplicaciones a través de la Asociación Mexicana de Materiales de Carbono (AMEXCarb), fundada en noviembre de 2014, la cual reúne a los especialistas mexicanos en su congreso bianual. La AMEXCarb hospedará el Cuarto Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono (TLMC4) en 2021 y el Congreso Mundial Carbon2023 en julio de 2023 con el apoyo de la Federación Latinoamericana de Carbono (FLC). Es importante trabajar más intensamente para lograr una mejor excelencia en los trabajos de investigación sobre materiales de carbono.

Referencias

- [1] A.L. Elias, A.R. Botello-Mendez, D. Meneses-Rodriguez, V.J. Gonzalez, D. Ramirez-Gonzalez, L. Ci, L. E. Munoz-Sandoval, P. M. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones, Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels. *Nano Letters* 10 (2): 366-372; 2010; DOI: 10.1021/nl901631z.
- [2] A.I. Oliva-Aviles, F. Aviles, V. Sosa, Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field. *CARBON* 49 (9): 2989-2997; 2011; DOI: 10.1016/j.carbon.2011.03.017.
- [3] A. Nieto-Marquez, R. Romero, A. Romero, J. L. Valverde, Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications. *Journal of Materials Chemistry* 21 (6): 1664-1672; 2011; DOI: 10.1039/c0jm01350a.
- [4] D.C. Higgins, D. Meza, Z.W. Chen, Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Platinum Catalyst Supports for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (50): 21982-21988; 2010; DOI: 10.1021/jp106814j.
- [5] J.O. Aguilar, J.R. Bautista-Quijano, F. Aviles, Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films. *Express Polymer Letters* 4 (5): 292-299; 2010; DOI: 10.3144/expresspolymlett.2010.37.
- [6] O.V. Kharissova, B.I. Kharisov, E.G.D. Ortiz, Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents. *RSC Advances* 3 (47): 24812-24852; 2013; DOI: 10.1039/c3ra43852j.
- [7] P. Gonzalez-Garcia, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82: 1393-1414; 2018; DOI: 10.1016/j.rser.2017.04.117.
- [8] L.H. Velazquez-Jimenez, R.H. Hurt, J. Matos, J.R. Rangel-Mendez, Zirconium-Carbon Hybrid Sorbent for Removal of Fluoride from Water: Oxalic Acid Mediated Zr(IV) Assembly and Adsorption Mechanism. *Environmental Science and Technology* 48 (2): 1166-1174; 2014; DOI: 10.1021/es403929b.
- [9] D. Morales-Acosta, J. Ledesma-Garcia, L.A. Godinez, H.G. Rodriguez, L. Alvarez-Contreras, L.G. Arriaga, Development of Pd and Pd-Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *Journal of Power Sources* 195 (2): 461-465; 2010. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.014.
- [10] J. Campos-Delgado, I.O. Maciel, D.A. Cullen, D.J. Smith, A. Jorio, M.A. Pimenta, H. Terrones, M. Terrones, Chemical Vapor Deposition Synthesis of N-, P-, and Si-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* 4(3): 1696-1702; 2010. DOI: 10.1021/nn901599g
- [11] D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari S. Scognamiglio, S. B. Bon, M. Piccinini, J. Illescas, A. Mariani, High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid. *Journal of Materials Chemistry* 21 (10): 3428-3431. 2011; DOI: 10.1039/c0jm02461a.
- [12] J. Guerrero-Contreras, F. Caballero-Briones, Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics* 153: 209-220; 2015; DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.005

- [13] B. Kaur, T. Pandiyan, B. Satpati, R. Srivastava, Simultaneous and sensitive determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid, and tryptophan with silver nanoparticles-decorated reduced graphene oxide modified electrode. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 111: 97-106; 2013; DOI: 10.1016/j.colsurfb.2013.05.023
- [14] M. Quintana, E. Vazquez, M. Prato, Organic Functionalization of Graphene in Dispersions. *Accounts of Chemical Research* 46 (1): 138-148; 2013; DOI: 10.1021/ar300138e.
- [15] G.G. Naumis, S. Barraza-Lopez, M. Oliva-Leyva, H. Terrones, Electronic and optical properties of strained graphene and other strained 2D materials: a review. *Reports on Progress in Physics* 80 (9): 1-62; 2017; DOI: 10.1088/1361-6633/aa74ef.
- [16] R. Perez-Bustamante, D. Bolanos-Morales, J. Bonilla-Martinez, I. Estrada-Guel, R. Martinez-Sanchez, Microstructural and hardness behavior of graphene-nanoplatelets/aluminum composites synthesized by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 615: S578-S582; 2014; DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.01.225.
- [17] V.L.J. Joly, M. Kiguchi, s.J. Hao, K. Takai, T. Enoki, R. Sumii, K. Amemiya, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, J. Campos-Delgado, F. Lopez-Urias, A. Botello-Mendez, H. Terrones, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Observation of magnetic edge state in graphene nanoribbons. *Physical Review B*; 81 (24): 245428; 2010. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.245428
- [18] G.G. Naumis, Internal mobility edge in doped graphene: frustration in a renormalized lattice. *Physical Review B* 76 (15), 153403 (2007).
- [19] J.E. Barrios-Vargas, G.G. Naumis, Electron localization in disordered graphene for nanoscale lattice sizes: multifractal properties of the wavefunctions. *2D Materials* 1 (1), 011009 (2014).
- [20] J.E. Barrios-Vargas, G.G. Naumis, Pseudo-gap opening and Dirac point confined states in doped graphene, *Solid State Communications* 162, 23-27; 2013.
- [21] F.J. López-Rodríguez, G.G. Naumis, Analytic solution for electrons and holes in graphene under electromagnetic waves: Gap appearance and nonlinear effects. *Physical Review B: Condensed Matter And Materials Physics* 78 (20): 201406; 2008.
- [22] F.J. López-Rodríguez, G.G. Naumis, Graphene under perpendicular incidence of electromagnetic waves: Gaps and band structure. *Philosophical Magazine* 90 (21): 2977-2988; 2010.
- [23] M. Oliva-Leyva, G.G. Naumis, Sound waves induce Volkov-like states, band structure and collimation effect in graphene. *Physics Letters A* 379 (40-41): 2645-2651; 2015.
- [24] M. Oliva-Leyva, G.G. Naumis, Understanding electron behavior in strained graphene as a reciprocal space distortion. , *Physical Review B* 88 (8): 085430; 2013.
- [25] M. Oliva-Leyva, G.G. Naumis, Anisotropic AC conductivity of strained graphene, *Journal of Physics: Condensed Matter* 26 (12): 125302; 2014.
- [26] M. Oliva-Leyva, G.G. Naumis, Tunable dichroism and optical absorption of graphene by strain engineering. *2D Materials* 2 (2): 025001; 2015.
- [27] M. Oliva-Leyva, G.G. Naumis, Generalizing the Fermi velocity of strained graphene from uniform to nonuniform strain. *Journal of Physics: Condensed Matter* 28 (2): 025301; 2015.
- [28] R. Carrillo-Bastos, G.G. Naumis, Band Gaps and Wavefunctions of Electrons Coupled to Pseudo Electromagnetic Waves in Rippled Graphene. *Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters* 12 (9); 2018.
- [29] H. García-Cervantes, L.M. Gaggero-Sager, O. Sotolongo-Costa, G.G. Naumis, Angle-dependent bandgap engineering in gated graphene superlattices *AIP Advances* 6 (3): 035309; 2016.
- [30] G.G. Naumis, P. Roman-Taboada, Mapping of strained graphene into one-dimensional Hamiltonians: quasicrystals and modulated crystals. *Physical Review B* 89 (24), 241404 (2014).
- [31] P. Roman-Taboada, G.G. Naumis, Topological flat bands in time-periodically driven uniaxial strained graphene nanoribbons., *Physical Review B* 95 (11): 115440; 2017.
- [32] P. Roman-Taboada, G.G. Naumis, Topological phase-diagram of time-periodically rippled zigzag graphene nanoribbons. *Journal of Physics Communications* 1 (5): 055023; 2017.
- [33] D.A. Ruiz-Tijerina, E. Andrade, R. Carrillo-Bastos, F. Mireles, G.G. Naumis, Multiflavor Dirac fermions in Kekulé-distorted graphene bilayers. *Physical Review B* 100 (7): 075431; 2019.
- [34] A.E. Champo, G.G. Naumis, Metal-insulator transition in borophene under normal incidence of electromagnetic radiation. *Physical Review B* 99 (3): 035415; 2019.
- [35] M. Mojarro, V.G. Sierra, J.C. Sandoval, R. Carrillo-Bastos, G. Naumis, Electron transitions for Dirac Hamiltonians with flat-bands under electromagnetic radiation and its application to the alpha-T3 graphene model.
- [36] M. Hernández, ACM de Oca, M. Oliva-Leyva, G.G. Naumis, How water makes graphene metallic. *Physics Letters A* 383 (29): 125904; 2019.
- [37] G.G. Naumis, S. Barraza-Lopez, M. Oliva-Leyva, H. Terrones, Electronic and optical properties of strained graphene and other strained 2D materials: a review. *Reports on Progress in Physics* 80 (9): 096501; 2017.
- [38] J. Guerrero-Contreras y F. Caballero Briones, Graphene oxide powders with different oxygen-to-carbon ratios, prepared by synthesis variations of the Hummers method, *Materials Chemistry and Physics* 153: 209-220; 2015.
- [39] A. Iwan, F. Caballero-Briones, M. Filapek, B. Boharewicz, I. Tazbir, A. Hreniak, J. Guerrero-Contreras, Electrochemical and photocurrent characterization of polymer solar cells with improved performance after GO addition to the PEDOT:PSS hole transporting layer, *Solar Energy* 146: 230-242; 2017; DOI: 10.1016/j.solener.2017.02.032.
- [40] A. Iwan, F. Caballero-Briones, K. A. Bogdanowicz, J. D. O. Barceinas-Sánchez, W. Przybyl, A. Januszko, J. A. Baron-Miranda, A. P. Espinosa-Ramirez, J. Guerrero-Contreras, Optical and electrical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide films deposited onto glass and Ecoflex® substrates towards organic solar cells, *Advanced Materials Letters* 9: 58-65; 2018; DOI: 10.5185/amlett.2018.1870.
- [41] R. A. Colina-Ruiz, R. V. Tolentino-Hernández, C. Guarneros-Aguilar, J. Mustre de León, F. J. Espinosa-Faller, F. Caballero-Briones, Chemical Bonding and Electronic Structure in CdS/GO and CdSSe/GO Multilayer Films, *J. Phys. Chem. C* 123: 13918-13924; 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03328

[42] G. Natarajan, Duraisamy Eazhumalai, Elumalai Perumal, Sathish-Kumar Kamaraj, Felipe Caballero-Briones; MoS₂-TiO₂-graphene oxide composites for supercapacitor application *Revista Materia, Ciencia y Nanociencia* 2(1) (2019) 2-8

[43] N. Gnanaseelan, M. Latha, M.A. Mantilla-Ramírez, S.K. Kamaraj and F. Caballero-Briones, The role of redox states and junctions in photocatalytic hydrogen generation of CeO₂-TiO₂-rGO and MoS₂-TiO₂-rGO composites, *Materials Science in Semiconductor Processing*, en revision.

[44] A.R. Montes Ochoa, S. E. Benito-Santiago, F. Caballero Briones, O. Solorza Feria, F. F. Chalé-Lara, S-K. Kamaraj, Magnetic Field Effect On Fe₃O₄-Graphene Composite Material As Cathode In Microbial Fuel Cell Performance, *Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica* 1(1), Mayo 2016–Abril 2017, ISSN 2448-6191.

[45] A. Iwan, F. Caballero-Briones, M. Malinowski, M. Filapek, I. Tazbir, J. Guerrero-Contreras, S. Kumar Kamaraj, Graphene oxide influence on selected properties of polymer fuel cells based on Nafion, *International Journal of Hydrogen Energy* 42: 15359-15369; 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.236.

[46] R. V. Tolentino Hernandez, C. Guarneros Aguilar, F. A. García-Pastor, E. Jiménez-Melero, F. Caballero Briones, Una caja para el sol, *Avance y Perspectiva* 4 (3) 2019

[47] Hybrid carbon nanochromium composites prepared from Chrome-tanned leather shaving for dye adsorption, J. A. Arcibar-Orozco, B. S. Barajas-Elias, F. Caballero Briones, L. Nielsen, J. R. Rangel Mendez, *Water, Air and Soil Pollution*, 230: 142; 2019; <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4194-x>.

[48] M. Mar-Valdés, M. Ovando-Rocha, C. Guarneros-Aguilar, F. Caballero-Briones, Análisis de las fracciones estructurales de borra de café para la obtención de carbón por activación química, *A Revista RIIT*, en revisión

[49] L. B. Orozco Solorio, P. Nava Diguero, C. Guarneros-Aguilar, F. Caballero-Briones, Filtración de agua por membranas, *Avance y Perspectiva* 4 (4) 2019

[50] N. Palaniappan, I. S. Cole, F. Caballero-Briones, S. Manickam, C. Lal and J. Sathis Kumar, Neodymium-decorated graphene oxide as a corrosion barrier layer on Ti6Al4V alloy in acidic medium, *RSC Advances* 9 (2019) 8537-8545. DOI: 10.1039/C9RA00106A.

[51] N. Palaniappan, I. S. Cole, F. Caballero-Briones, K. Balasubaramanian, C. Lal, Praseodymium-decorated graphene oxide as a corrosion inhibitor in acidic media for the magnesium AZ31 alloy. *RSC Advances* 8: 34275-34286; 2018; DOI:10.1039/C8RA05118F.

[52] F. Caballero-Briones, G. Santana, T. Flores, L. Ponce, Photoluminescence Response in Carbon Films Deposited by Pulsed Laser Deposition onto GaAs Substrates at Low Vacuum. *Journal of Nanotechnology* 2016: 1-

Líneas en materiales de carbono en la República Oriental del Uruguay

Alejandro Amaya^{1,4}, Andrés Cuña Suárez¹, Emilio Muñoz-Sandoval², Juan Bussi^{1,3}, Nestor Tancredi^{1,4}

¹Área Físicoquímica, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Av. General Flores 2124, 11800, Montevideo, Uruguay.

²IPICYT, División de Materiales Avanzados, Camino a presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, México.

³Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Av. General Flores 2124, 11800, Montevideo, Uruguay.

⁴Instituto Polo Tecnológico de Pando, Facultad de Química, Universidad de la República, By pass Ruta 8 y Ruta 101, Pando, Uruguay

Resumen

Desde sus primeros pasos en la década del 80, en la Facultad de Química de la Universidad de la República (Uruguay) se ha desarrollado un amplio número de líneas de trabajo en materiales de carbono. La línea de preparación de adsorbentes carbonosos ha realizado trabajos de obtención de carbón activado y tamices moleculares a partir de diversos tipos de biomasa (principalmente de origen forestal), fibras de carbón (a partir de fibras de origen animal y vegetal) y carbon dots. En otras líneas, se ha trabajado en el desarrollo de materiales de carbón para conversión y almacenamiento de energía (tanto como electrodo en supercondensadores como para materiales para celdas de combustible de etanol directo), en la síntesis de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, y en la investigación en procesos de carbonización hidrotérmica para valorización de residuos vegetales y domiciliarios. En distintas instancias se ha trabajado en colaboración con universidades en Brasil, Argentina, México, España, Chile, Francia y Alemania.

Abstract

Since the first steps in the decade of 1980, the group at the School of Chemistry of the Universidad de la República (Uruguay) has developed a wide range of research lines in carbon materials. The first one was that of carbonous adsorbents, which has worked in the production of activated carbon and molecular sieves from diverse biomass sources (mainly forestry residues), carbon fibers (from animal- and vegetal-sourced fibers) and carbon dots. In other lines, there have been developments in the production of carbon materials for the conversion and storage of energy (both as electrode in supercapacitors and as material for direct ethanol fuel cells), in the synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes, and, more recently, doing research in hydrothermal carbonization processes to valorize vegetal and domiciliary residues. Collaboration were made with universities of Brazil, Argentina, México, Spain, Chile, France and Germany.

Línea Adsorbentes Carbonosos del Área Físicoquímica- DETEMA -Facultad de Química – Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

Responsables: Dr. Nestor Tancredi, Dr. Alejandro Amaya

El grupo de adsorbentes carbonosos nació como consecuencia de estudios sobre pirólisis de madera que se realizaron en la década de los `80 con el Dr. Wáshington Diano como Director y la Tesis de Doctorado que el Prof. Nestor Tancredi realizó en la Universidad de Málaga (UMA), España, con la dirección de los Dres. Juan José Rodríguez Jiménez y Tomás Cordero Alcántara y de la Dra. Antonia Grompone (Udelar). El tema de la tesis [1] fue la Preparación de carbón activado a partir de madera de eucalipto y en el mismo se utilizaron maderas de origen nacional.

Carbón activado

A partir de ese momento se fueron desarrollando distintos trabajos relacionados con la preparación de carbón activado a partir de diferentes tipos de biomasa, su caracterización y su aplicación. Se buscó especialmente trabajar con residuos de biomasa de actividades agrícola-ganaderas, que por su importancia en el país proporcionan grandes volúmenes de residuos, los cuales causan problemas económicos y ambientales. De esta forma se disminuye el volumen de residuo a disponer y el mismo se valoriza.

Se trabajó en colaboración con diversos grupos. Con la UMA, se estudió la preparación de carbón activado granulado a partir de carbón activado en polvo y la adsorción de moléculas modelo sobre el mismo [2-5], con la Universidad Federal de Minas Gerais se estudió la preparación de composites carbono/carbono [6], con la Universidad de San Juan se utilizaron diversos tipos de biomasa, como cáscara de arroz y mosto de uva, para obtener carbones activados con distintas propiedades [7-9] y con la Universidad Nacional de Río Cuarto se ensayaron carbones activados para la adsorción de tóxicos [10]. En una línea de investigación en energías renovables se investigó la obtención y propiedades de biocarbonos [11-16] y los efectos térmicos asociados a la pirólisis y torrefacción de biomasa impregnada con agentes activantes [17,18]. También se trabajó en la preparación de carbones activados a partir del residuo carbonoso de la licuefacción hidrotérmica de biomasa [19] y en el efecto del carbón activado sobre reacciones fotoquímicas [20, 21]. Por último, en todo momento se continuó con la preparación y

caracterización de carbones activados a partir de diferentes biomásas abundantes en la región [22-28].

Tamices moleculares de carbón

Otra de las líneas surgidas del trabajo con materiales carbonosos fue la modificación de carbones activados por impregnación seguida de tratamiento térmico para la obtención de tamices moleculares de carbón (TMC). Los tamices moleculares suelen definirse como materiales microporosos con los que es posible la separación de moléculas en base a tamaño y a forma; algunos autores incluyen materiales mesoporosos dentro de la definición y otros, consideran entre los tamices moleculares aquellos materiales con los que es posible separar mezclas basándose en diferencias en velocidad de adsorción de los distintos componentes. En este sentido, en la tesis de Doctorado del Prof. Alejandro Amaya [29] se estudió la impregnación de carbón activado de pino con alquitrán de madera. Como resultados principales de esta investigación se encontró que el proceso tenía como resultado tanto la modificación textural generadora de efecto tamiz molecular como un incremento considerable de la resistencia mecánica a los aglomerados. Parte de este trabajo fue realizado en colaboración con la Universidad de Concepción. Los TMC producidos se evaluaron como adsorbentes para la separación de distintas mezclas de gases como la obtención de oxígeno y nitrógeno a partir del aire y la obtención de metano y dióxido de carbono a partir de biogás [30-33]. Para esto, se construyó un equipo automático para la determinación de rapidez de adsorción de gases en sólidos a diferentes presiones (hasta 5 bar). Este equipo se utilizó también para estudiar las posibilidades de uso de diferentes adsorbentes como secuestrantes de dióxido de carbono [34-35].

Fibras de carbón y fibras de carbón activado

Otra presentación de materiales carbonosos que se estudia es la de fibras de carbón (FC) y fibras de carbón activado (FCA). Las fibras de carbón son materiales carbonosos que suelen presentarse en hebras de unos 5-10 μm . Pueden ser de origen natural o artificial y se utilizan como tales o combinadas con otros materiales (composites). Encuentran amplia aplicación en la industria aeronáutica (debido a la combinación de propiedades de baja densidad y alta resistencia). También se las ha usado en la industria automotriz así como para la elaboración de telas o filtros.

La mayor parte de las fibras de carbón comerciales disponibles son de origen sintético, aunque una de las primeras patentes registradas fue de fibras de algodón carbonizadas. El estudio de las posibilidades de obtención de fibras de carbón a partir de fibras naturales sigue representando un desafío para los investigadores en materiales carbonosos al punto de que, en los últimos años, se las ha obtenido a partir de fibras vegetales como algodón, cáñamo, yute y coco. También se ha reportado la utilización de materias primas de origen animal como lana

y pelos animales. En el caso del uso de fibras de origen animal, se han empleado diferentes agentes activantes: ácido fosfórico, carbonato de potasio y sodio y otros. En esta línea se obtuvo financiación para varios proyectos, se llevaron a cabo trabajos de grado y se está desarrollando la tesis de doctorado de la Lic. Ana Claudia Pina en colaboración con el Centre National de la Recherche Scientifique Francia. En particular se estudian las posibilidades de obtención de FC y FCA a partir de precursores naturales como la arpillera, el cáñamo y la lana [36-40]. La principal aplicación en la que se ensayan estos adsorbentes es la remoción de contaminantes emergentes (medicamentos y pesticidas) de medios acuosos [41-42].

Carbon dots

Entre los materiales carbonosos que se desarrollan en el equipo se encuentran también los carbon dots y nano carbon dots. Estos materiales, de dimensiones nanométricas, pueden obtenerse mediante diferentes métodos (microondas, tratamientos hidrotérmicos, oxidación) y presentan propiedades únicas vinculadas a confinamiento cuántico. Se llevó a cabo un proyecto en el que se evaluó la posibilidad de separar carbon dots en función del tamaño de partícula mediante ultracentrifugado [43-44]. Actualmente se trabaja en la evaluación de la fluorescencia emitida por dispersiones de las fracciones separadas a distintas velocidades de centrifugado.

Línea Preparación y Caracterización de Materiales para Conversión y Almacenamiento de Energía, del Área Físicoquímica- Facultad de Química – DETEMA - Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

Responsable: Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez

En Uruguay, nuestro grupo ha sido pionero en la investigación relacionada con el desarrollo de materiales para electrodos de condensadores electroquímicos (también conocidos como supercondensadores), aplicando conocimientos adquiridos en diferentes estancias de capacitación e investigación realizadas por el Prof. Andrés Cuña en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) bajo la dirección del Dr. José María Rojo, y financiado por la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID) y la Agencia Nacional de Investigación e Innovación de Uruguay (ANII). Estas investigaciones comenzaron en el año 2009 con la realización de la tesis doctoral del Profesor Cuña "Supercondensadores a partir de materiales carbonosos para almacenamiento de energía" [44], bajo la dirección de los Profesores Nestor Tancredi y Juan Bussi (Facultad de Química, Udelar), y el Dr. Rojo (ICMM, España). En nuestro laboratorio se prepararon diferentes carbones activados en polvo y monolitos de carbón, obtenidos a partir de madera de *Eucaliptus grandis* y empleando diferentes condiciones de preparación (agente activante, tiempo y temperatura de carbonización y/o

activación, etc.). Las características fisicoquímicas de los materiales obtenidos fueron correlacionadas con diferentes parámetros electroquímicos vinculados a su aplicación como electrodos de supercondensadores. Los principales resultados de estas investigaciones fueron presentadas en diferentes congresos nacionales e internacionales, y publicadas en revistas internacionales arbitradas [45-47]. En los últimos años, nuestro grupo también ha trabajado en el desarrollo de materiales para supercondensadores en colaboración con los Dres. Mauricio Ribeiro Balda y Jossano Saldanha Marcuzzo del Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais de Brasil (INPE) [48-50], el Profesor Jair C. C. Freitas de la Universidad Federal de Espírito Santo [51], las Dras. Gisele Amaral-Labat (Universidad de Sao Paulo, Brasil) y Flavia Lega Braghiroli (Centre Technologique Des Résidus Industriels, Canada) [52] y la Lic. Ana Claudia Pina (Facultad de Química, Udelar) [53].

Respecto a la investigación relacionada con el desarrollo de materiales para Celdas de Combustible de Etanol Directo (DEFCs por sus siglas en inglés), desde el año 2012, nuestro grupo ha realizado importantes trabajos de investigación en colaboración con la Profesora Célia de Fraga Malfatti y la Dra. Elen Almeida Leal da Silva del Laboratorio de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS, Brasil). Durante el período 2012-2016 se trabajó en forma conjunta en el proyecto binacional financiado por CAPES/Udelar, "Cooperación Brasil-Uruguay para el Desarrollo de Catalizadores Soportados en Materiales Carbonosos para Conversión de Energía a Partir de Fuentes Renovables", dirigido en Uruguay por el Prof. Tancredi. En el marco de este proyecto se trabajó en la preparación, y caracterización de catalizadores a base de Pd, Pt y aleaciones de estos, soportados sobre biocarbonos, para su aplicación en la electro-oxidación de etanol. Los materiales preparados fueron caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas, electroquímicas y espectroelectroquímicas (ART-FTIR in-situ). Este trabajo ha permitido contribuir a un mejor entendimiento de los mecanismos y parámetros que influyen en la performance electrocatalítica de diferentes materiales catalíticos utilizados en electrodos de DEFCs, representando un avance importante en el conocimiento de la preparación y desempeño de estos, resultando en la publicación de varios artículos científicos en revistas internacionales arbitradas [54-56] y varias presentaciones en congresos nacionales e internacionales. En los últimos años, nuestro grupo, junto al Prof. Tancredi y la MSc. Carmina Reyes, se ha centrado en la síntesis alternativa de electrocatalizadores para la electro-oxidación de etanol a base de metales no nobles. En este sentido, hemos sido pioneros en la investigación relacionada con el uso de la síntesis hidrotermal para la preparación de electrocatalizadores a base de níquel utilizando residuos de biomasa como precursor carbonoso. Estos estudios han demostrado

que la síntesis hidrotermal puede ser un método rápido, limpio y sustentable para la preparación de electrocatalizadores a base de metales no nobles [57, 58].

Para finalizar, cabe mencionar que, además de las publicaciones citadas anteriormente, las investigaciones de nuestro grupo han propiciado un sostenido intercambio y formación de recursos humanos, así como la sinergia entre diferentes grupos de investigación de investigación en Uruguay, la región y el mundo.

Línea: Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno del Área Fisicoquímica- Facultad de Química – DETEMA - Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

Responsables: Dr. Juan Bussi, Dr. Nestor Tancredi. Responsable por el IPICYT (México): Dr. Emilio Muñoz-Sandoval

La síntesis de nanotubos de carbono surgió como una línea de investigación que combina la experiencia previa en materiales de carbono del grupo de adsorbentes carbonosos dirigido por el Prof. Nestor Tancredi y la de catálisis heterogénea dirigida por el Prof. Juan Bussi iniciada desde sus estudios doctorales bajo la dirección del Dr. Roger Kieffer [1]. Posteriores proyectos de investigación en esa línea permitieron encarar el estudio de catalizadores de níquel aplicados al vapo-reformado de etanol. Estos estudios comenzaron en el marco del proyecto "Producción de hidrógeno para Pilas de Combustible a partir de bioetanol" (1/09-2002 – 31/12/2006), financiado por el programa CYTED (proyecto IV-21) dirigido por el Dr. Miguel Laborde de la Universidad de Buenos Aires. Como resultado de ese proyecto, nuevos materiales sólidos en base a óxidos metálicos ternarios (Ni-La-Zr) fueron caracterizados en sus propiedades estructurales, texturales y como catalizadores en el vapo-reformado de etanol. Entre las propiedades de estos materiales se encontró que dan lugar a un sistema bifásico en el que las fases níquel metálico y lantanato de zirconio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) con estructura tipo pirocloro coexisten en forma estable en las condiciones típicas del reformado hasta temperaturas de 650 °C, con la fase metálica altamente dispersa debido a su alta interacción con el óxido mixto de La y Zr [2,3]. Posteriores estudios de estos materiales confirmaron propiedades estructurales similares [4,5].

Sobre la base de la experiencia descrita anteriormente surgió la posibilidad de evaluar el comportamiento de dichos materiales (Ni/LZO) como catalizadores para la producción de materiales de carbono mediante el proceso de Deposición Química de Vapor (CVD por sus siglas en inglés). Una serie de ensayos preliminares demostraron el crecimiento de nanotubos de carbono sobre Ni/LZO y dieron lugar al comienzo de actividades de la Qca. Angie Quevedo como investigadora en dicha línea [6]. Los estudios prosiguieron en colaboración con el grupo de investigación del Laboratorio de

Nanoestructuras de Carbono y Sistemas Laminares, de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) en San Luis Potosí, México, dirigido por el Prof. Emilio Muñoz-Sandoval y el Prof. Florentino López-Urías, lo que ha permitido conocer el desempeño de los catalizadores Ni/LZO en el crecimiento de nanotubos de carbono a partir de bencilamina y las propiedades de las estructuras de carbono resultantes. Se han producido nanotubos de carbono multipared dopados con nitrógeno (N-MWCNT) a 800 °C, 850 °C, 900 °C y 950 °C y su morfología, grado de grafitización, naturaleza química y estabilidad térmica se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía Raman, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y análisis termogravimétrico. Los N-MWCNT exhibieron una morfología en forma de bambú con pequeñas nanopartículas ancladas en su superficie y en el interior de éstos. Las nanopartículas de Ni cubiertas por capas de grafito aparecen a lo largo de los nanotubos. Los cambios en la estructura de los catalizadores antes y después de la síntesis se controlaron por difracción de rayos X. El níquel metálico (Ni⁰), la estructura de pirocloro La₂Zr₂O₇ y las fases de grafito de carbono se pudieron identificar claramente en todas las muestras de MWCNTs-Ni/LZO. La presencia de níquel metálico en estos compuestos también se confirmó mediante mediciones magnéticas. Los trabajos actualmente en desarrollo apuntan al uso de otros compuestos que contienen carbono para la producción de nanotubos de carbono y la búsqueda de sus aplicaciones como catalizadores [7-9].

Línea en carbonización hidrotérmica del Área Físicoquímica- DETEMA -Facultad de Química – Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

Responsable: Dr. Nestor Tancredi

Se comenzó el trabajo con técnicas de carbonización hidrotérmica en 2011, adquiriendo un reactor batch de pequeño tamaño para experimentar en la producción de partículas nanoscópicas de carbón a partir de azúcares simples (glucosa, almidón, celulosa), así como de otras sustancias más complejas (maderas, restos de vegetación, etc.). Los materiales obtenidos variaban en su aspecto microscópico desde esferas de tamaño nanoscópico (principalmente al trabajar con azúcares simples) hasta estructuras más complejas y con un aspecto más poroso que el material de partida (al trabajar con restos vegetales y madera). Algunos de estos resultados fueron presentados en el congreso internacional Carbon 2013 [68].

Posteriormente, el estudiante Jorge De Vivo ha comenzado el desarrollo de su tesis de doctorado trabajando en la carbonización hidrotérmica de jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*), una planta acuática con un negativo impacto ambiental [69 –

71], para la obtención de productos carbonosos (para su utilización como combustible y la preparación de carbones activados). El producto obtenido presenta propiedades adecuadas como combustible (hasta unos 20 MJ kg⁻¹ de poder calorífico superior, según las condiciones del proceso), con una mejoría sustancial respecto al material de partida (13 MJ kg⁻¹). Asimismo, experiencias previas a partir de otros tipos de biomasa con igual proceso [72] auguran la posibilidad de obtener un carbón activado con buenas propiedades, lo cual llevaría a una valorización mayor de esta biomasa de baja utilidad. La materia prima fue a su vez obtenida del lago Inle de Myanmar, por lo que se han presentado trabajos en congresos relacionados con la temática de medioambiente en regiones tropicales [73], así como en congresos de procesos hidrotérmicos y de química en general [74, 75].

Desde el año 2019 está en marcha un proyecto mediante el cual se estudia la carbonización hidrotérmica de residuos sólidos municipales de Montevideo y su área metropolitana, trabajando tanto con un modelo simplificado de estos residuos (a partir de sustancias puras), así como con residuos reales seleccionados.

Referencias

- [1] Tancredi N. Preparación de carbón activado a partir de madera de eucalipto. Universidad de la República, Montevideo, Tesis Doctoral 1996.
- [2] Cordero T, Rodríguez-Mirasol J, Tancredi N, Piriz J, Vivó G, Rodríguez J J. Influence of surface composition and pore structure on Cr(III) adsorption onto activated carbons. *Ind Eng Chem Res* 2002; 41(24):6042-6048.
- [3] Milich P, Möller F, Píriz J, Vivó G, Tancredi N. The influence of preparation methods and surface properties of activated carbons on Cr(III) adsorption from aqueous solutions. *Sep Sci and Tech* 2002; 37(6):1453-1467.
- [4] Tancredi N, Cordero T, Medero N, Möller F, Píriz J, Plada C. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. *J Colloid Interf Sci* 2004; 279(2):357-363.
- [5] Amaya A, Píriz J, Tancredi N, Cordero T. Activated carbon pellets from Eucalyptus tar and char. *J Therm Anal Calorim* 2007; 89(3):987-991.
- [6] Magalhães F, Pereira MC, Fabris JD, Bottrel SEC, Amaya A, Tancredi N, Lago RM. Novel highly reactive and regenerable carbon/iron composites prepared from tar and hematite: use on the reduction of Cr(VI) contaminant. *J Hazard Mater* 2009; 165(1):1016-1022.
- [7] Deiana AC, Sardella MF, Silva H, Amaya A, Tancredi N. Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon. *J Hazard Mater* 2009; 172:13-19.
- [8] Granados D, Venturini R, Amaya A, Sergio M, Tancredi N, Deiana C. Activated carbons obtained from rice husk: influence of leaching on textural parameters. *Ind Eng Chem Res* 2008; 47(14):4754-4757.
- [9] Amaya A, Medero N, Tancredi N, Silva H, Sardella F, Deiana C. Activated carbon briquettes from biomass materials. *Bioresource Technol* 2007; 98(8):1635-1641.

- [10] Monge MP, Magnoli AP, Bergesio MV, Tancredi N, Magnoli CE, Chiacchiera SM. Activated carbons as potentially useful non-nutritive additives to prevent the effect of fumonisin B1 on the sodium bentonite activity against chronic aflatoxicosis. *Food Addit Contam A* 2016; 33:1043-1052.
- [11] Cuña A, Tancredi N, Pinheiro P, Yoshida MI. Thermal analysis of the combustion of charcoals from Eucalyptus dunnii obtained at different pyrolysis temperatures. *J Therm Anal Calorim* 2010; 100(3):1051-1064.
- [12] Amaya A, Corengia M, Cuña A, De Vivo J, Sarachik A, Tancredi N. Preparation of charcoal pellets from Eucalyptus wood with different binders. *J Energy Natural Res* 2015; 4(2):34 – 39.
- [13] Tancredi N, Cuña A, Yoshida MI. Wood Pyrolysis: Influence of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on charcoal Properties and Pyrolysis Process. En: Walker S. Donahue y Jack C. Brandt Eds. *Pyrolysis: Types, Processes, and Industrial Sources and Products*, Nova Science Inc. Publishers, 2009 p. 153-163.
- [14] Tancredi N, Cuña A, Luizzi JP, Corengia M, Sarachik A, Amaya A. Obtention of charcoal from eucalyptus wood in a steel pilot scale kiln. En: Erik Tyrone Ed. *Charcoal: Chemical Properties, Production Methods and Applications*, Nova Science Inc. Publishers, 2013 p. 61-74.
- [15] Tancredi N, Amaya A, Corengia M, Sarachik A. Pellets de carbón y alquitrán de madera: producción y evaluación de los mismos como combustible alternativo. IV Encuentro Regional de Ingeniería Química, 2008. Memorias en CD, trabajo 46.
- [16] Corengia M, De Vivo J, Sarachik A, Amaya A, Tancredi N. Production and characterization of charcoal pellets with molasses as a binder. First International Conference on Recycling and Reuse of Materials (ICRM 2009), 2009. Memorias en CD, oral 49.
- [17] Tancredi N, Gabús M, Yoshida MI, Cuña A. Thermal studies of wood impregnated with ZnCl₂. *Eur. J. Wood Prod.* 2017; 75(4): 633-638.
- [18] De Vivo J, Cuña A, Tancredi N. Early steps of carbonization by chemical activation: thermal analysis of catalytic torrefaction of impregnated wood. *Carbon 2015 - Innovation with Carbon Materials*. Memorias en CD, lectura BC5.
- [19] Reyes C, Tancredi N, Amaya A. Utilización de carbón activado de pino producido vía licuefacción hidrotérmica (LHT) como tamiz molecular. Tercer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono, TLMC-3, 2018. Memorias, Oral 5.
- [20] Martínez N, Ucha A, Quevedo A, Clavijo D, Tancredi N, Bussi J. Estudios cinéticos sobre la influencia de carbon activado en la reducción fotocatalítica de cromo(VI) en solución acuosa. XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis (SICAT 2008), 2008.
- [21] Martínez N, Ucha A, Quevedo A, Clavijo D, Tancredi N, Bussi J. Influencia de fenómenos de adsorción en la reducción fotocatalítica de cromo (VI) en solución acuosa. IV Encuentro Regional de Ingeniería Química, 2008. Memorias en CD, trabajo 23.
- [22] Amaya A, Medero N, Tancredi N, Silva H, Deiana C. Utilización de cáscara de arroz en la preparación de briquetas de carbón activado. IV Encuentro Regional de Ingeniería Química, 2008. Memorias en CD, trabajo 38.
- [23] Amaya A, Pina AC, García L, Tancredi N. Pine sawdust as precursor for activated carbon prepared by phosphoric acid activation. Adsorption capacity studies, temperature and time effects. V Congreso Brasileiro de Carbono, 2011.
- [24] Miranda T, Cunha C, Tancredi N, Amaya A. Differences among activated carbons obtained from sapwood and heartwood from Pinus taeda. *Carbon 2013-Annual World Conference on Carbon*, 2013. Memoria en CD, trabajo U0246-S0704.
- [25] Pina AC, García L, Tancredi N, Amaya A. Assessment of impregnation method effect on H₃PO₄ chemical activation. *Carbon 2013-Annual World Conference on Carbon*, 2013. Memoria en CD, trabajo U0246-S0653.
- [26] Banfi M, Flecchia S, Pina AC, Amaya A, Tancredi N. Carbón activado a partir de endocarpos de Butia odorata. Segundo Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono para Medio Ambiente y Energía, TLMC2, 2016. Memorias, p. 54.
- [27] Quiroga D, Reyes C, Sánchez G, Amaya A, Tancredi N. Adaptación de un horno rotatorio para el uso de vapor de agua como activante: Producción de carbón activado a partir de Eucalyptus dunnii. 6° Encuentro Nacional de Química, ENAQUI 6, 2019. Memorias, p. 218.
- [28] De Vivo J, Amaya A, Tancredi N. Production and characterization of activated carbon from Platanus acerifolia via hydrothermal carbonization and physical activation. *Carbon 2019*, 2019. Memorias, p. 96.
- [29] Amaya A. Obtención y caracterización de tamices moleculares de carbón. Universidad de la República, Montevideo, Tesis Doctoral 2011.
- [30] Amaya A, Tancredi N. Carbon molecular sieves from fruit waste for biogas separation, *Carbon 2018*, 2018. Memorias, p. 0741.
- [31] Pacheco M, Tancredi N, Amaya A. Tamices moleculares de carbón empleando melaza como aglomerante, Primer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono para Medio Ambiente y Energía, 2014. Resúmenes, p. 25.
- [32] Amaya A, García R, Oportus M, Reyes P, Bussi J, Contreras M, Tancredi N. Preparation of carbon molecular sieves from waste products and its evaluation in the separation of gas mixtures. *Carbono 2011*, 2011. Memorias p. 88.
- [33] Amaya A, Pina A, Tancredi N, Marcuzzo J, Baldán M, CO₂ capture and biomethane obtention using activated carbon filter of animal origin, *MRS Advances 2018*;1-12.
- [34] Feijó L, Botta L, Gerón M, Pina A, Amaya A. Captura de CO₂ en carbones nanoporosos obtenidos a partir de arpillera, 6° Encuentro Nacional de Química, ENAQUI 6, 2019. Memorias, p. 112.
- [35] Pina A, Tancredi N, Amaya A. Wool Activated Carbon Felt for carbon dioxide capture and methane obtention, *Cesep 2017*. 2017. Memorias, p. OG2.
- [36] Amaya A, García L, Marcuzzo J, Tancredi N, Pina A. Obtención de fibra de carbón activado a partir de lana de alpaca, Segundo Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono para Medio Ambiente y Energía, TLMC2, 2016. Memorias, p. CR83.
- [37] Pina A, García L, Tancredi N, Amaya A. Aplicación de espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), Raman (FTR) y Masa (MS), para la evaluación de cambios fisicoquímicos durante la obtención de carbón activado a partir de fieltro de lana de oveja, Encuentro Nacional de Química 2017, ENAQUI 5. Memorias, p 48.

- [38] García L, Pina A, Tancredi N, Amaya A. Análisis termogravimétricos de la preparación de fibras de carbón activado a partir de lana, Segundo Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono para Medio Ambiente y Energía, TLMC-2, 2016. Resúmenes, p 28.
- [39] Amaya A, Pina A, García L, Marcuzzo J, Tancredi N. Production and Characterization of Carbon Felt from Wool. Carbon 2015, Memorias, p. D10326.
- [40] Pina A, García L, Tancredi N.; Amaya A., Obtención y Caracterización de fibras de Carbón de Origen Animal, Primer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono para Medio Ambiente y Energía, 2014. Memorias, p. 24
- [41] Pina A, Tancredi N, Amaya A. Activated carbon from wool for paracetamol adsorption. World Carbon Conference Carbon 2018, 2018, Memorias, p. poster 523
- [42] Pina A, Berenger A, Tancredi N, Ania C, Amaya A. Activated carbons from a natural source and their use for the competitive adsorption of pharmaceuticals. Carbon 2019, 2019. Memorias, p. 395
- [43] Rodríguez C, Di Benedetto N, Amaya A. Carbon dots a partir de lactosa mediante digestión ácida. Tercer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono, TLMC-3, 2018. Memorias, p. CR83.
- [44] Cuña A. Supercondensadores a partir de materiales carbonosos para almacenamiento de energía. Universidad de la República, Montevideo, Tesis Doctoral 2014.
- [45] Cuña A, Tancredi N, Bussi J, Deiana C, Sardella MF, Barranco V, Rojo JM. E. grandis as a biocarbons precursor for supercapacitor electrode application. Waste Biomass Valori 2014; 5:305-313.
- [46] Cuña A, Tancredi N, Bussi J, Barranco V, Centeno TA, Quevedo A, Rojo JM. Biocarbon monoliths as supercapacitor electrodes: influence of wood anisotropy on their electrical and electrochemical properties. J Electrochem Soc 2014; 161(12):A1806-A1811.
- [47] Cuña A, Ortega MR, Leal da Silva E, Radtke C, Tancredi N, Malfatti C. Nitric acid functionalization of carbon monoliths for supercapacitors: effect on the electrochemical properties. Int J Hydrogen Energ 2016; 41(28):12127-12135.
- [48] Rodrigues A, Silva de Olivera AP, Ribeiro Baldan M, Cuña A, Leal da Silva E, Matsushima J, Sarmento Gonçalves E, Saldanha Marcuzzo J. High-performance supercapacitor electrode based on activated carbon fiber felt/iron oxides. Mater Today Commun 2019; <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100553>.
- [49] Rodrigues AC, Munhoz MGC, Pinheiro BS, Batista AF, Amaral Labat GA, Cuña A, Matsushima JT, Marcuzzo JS, Baldan MR. N-activated carbon fiber produced by oxidation process design and its application as supercapacitor electrode. J Porous Mater 2019; <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00799-7>.
- [50] Rodrigues A, Leal da Silva E, Quirino SF, Cuña A, Marcuzzo JS, Matsushima JT, Gonçalves ES, Baldan M. Ag@Activated carbon felt composite as electrode for supercapacitors and a study of three different aqueous electrolytes. Materials Research 2019; 22(1):1-9.
- [51] Cuña A, da Silva EL, Malfatti CF, Gonçalves GR, Schettino Jr MA, Freitas JCC. Porous carbon-based nanocomposites containing Fe₂P nanoparticles as promising materials for supercapacitor electrodes. J Elec Mater 2020; 49:1059–1074.
- [52] Braghiroli FL, Cuña A, Leal da Silva E, Amaral-Labat G, Lenz e Silva GFB, Bouaffif H, Koubaa A. The conversion of wood residues, using pilot-scale technologies, into porous activated biochars for supercapacitors. J Porous Mater 2019; <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00823-w>.
- [53] Pina AC, A Amaya, Saldanha Marcuzzo J, Rodrigues A, Baldán MR, Tancredi N, Cuña A. Supercapacitor electrode based on activated carbon wool felt. J Carbon Res 2018; 4(2):24.
- [54] Leal da Silva E, Ortega Veja MR, Santos Correa P, Cuña A, Tancredi N, Fraga Malfatti C. Influence of activated carbon porous texture in catalyst activity for ethanol electro-oxidation. Int J Hydrogen Energ 2014; 39(27):14760-14767.
- [55] Leal da Silva E, A Cuña, Ortega Vega M, Radtke C, Machado G, Tancredi N, Malfatti C. Influence of the support on PtSn electrocatalysts behavior: ethanol electro-oxidation performance and in-situ ATR-FTIRS studies. Appl Catal B 2016; 193:170-179.
- [56] Leal da Silva E, Cuña A, Khan S, Marcuzzo J, Pianaro S, Cadorin M, Fraga Malfatti C. Biomass derived carbon as electrocatalyst support for ethanol oxidation reaction in alkaline medium: electrochemical and spectroelectrochemical characterization, Waste Biomass Valori 2018; <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0510-8>.
- [57] Cuña A, Reyes C, Leal Da Silva E, Marcuzzo J, Khan S, Tancredi N, Baldan M, Malfatti C. Electrochemical and spectroelectrochemical analyses of hydrothermal carbon supported nickel electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline medium. Appl Catal B 2017; 202:95-103.
- [58] Leal da Silva E, Cuña A, Reyes Plascencia C, Radtke C, Tancredi N, Fraga Malfatti C. Clean synthesis of biocarbon-supported Ni@Pd core-shell particles via hydrothermal method for direct ethanol fuel cell anode application. Clean Techn Environ Policy 2020; 22:259–268.
- [59] Bussi J. Étude de la transformation d'espèces chimisorbées en C²". Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, Tesis doctoral, 1984.
- [60] Bussi J, Bepalko N. Reformado de bioetanol con catalizadores Ni/LaZr para producción de hidrógeno. En: M.A. Laborde, M.C. Abello, P. Aguirre, N. Amadeo, J. Bussi, H. Corti, E. González Suárez, M.Á. Gutiérrez Ortiz, V. Kafarov y A. Rodrigues Eds. Producción y purificación de hidrógeno a partir de Bioetanol y su aplicación en Pilas de Combustible, CYTED, 2006 p. 55-58.
- [61] Bussi J, Bepalko N, Veiga S, Amaya A, Faccio R, Abello C. The preparation and properties of Ni-La-Zr catalysts for the steam reforming of ethanol. Catal Commun 2008; 10(1):33-38.
- [62] Bussi J, Musso M, Veiga S, Bepalko N, Faccio R, Roger AC. Ethanol steam reforming over NiLaZr and NiCuLaZr mixed metal oxide catalysts. Catal Today 2013; 213:42-49.
- [63] Veiga S, Bussi J. Efficient conversion of glycerol to a H₂ rich gas mixture by steam reforming over NiLaZr catalysts. Top Catal 2016; 59(2):186-195.
- [64] Quevedo A, Bussi J, Tancredi N. Preparación de nanotubos de carbono por el método CVD con catalizadores de Ni utilizando limoneno y acetileno como precursores. Primer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono, 2014. Libro de resúmenes p. 23.

[65] Quevedo A, Bussi J, Tancredi N, Fajardo-Díaz JL, López-Urías F, Muñoz-Sandoval E. Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno por descomposición de bencilamina sobre Ni⁰/La₂Zr₂O₇. 5° Encuentro Nacional de Química, ENAQUI 5, 2017.

[66] Quevedo A, Bussi J, Tancredi N, Fajardo-Díaz JL, López-Urías F, Muñoz-Sandoval E. Synthesis and characterization of N-doped MWCNT by CCVD using a biphasic substrate: Ni/La₂Zr₂O₇. Carbon 2019, 2019. Aplicación, poster 360.

[67] Quevedo A, Bussi J, Tancredi N, Fajardo-Díaz JL, López-Urías F, Muñoz-Sandoval E. Caracterización de nanotubos de carbono dopados con N crecidos a partir del catalizador Ni/LZO a 900 °C. 6° Encuentro Nacional de Química, ENAQUI 6, 2019. Memorias, p. 215.

[68] De Vivo, J, Tancredi, N. Production of nanoscopic particles through the hydrothermal carbonization of *E. grandis* wood. Annual conference on Carbon, Carbon 2013, 2013.

[69] Jernelöv, A. Water Hyacinths in Africa and Asia. In: The long-term fate of invasive species: aliens forever or integrated immigrants with time? Springer 2017 p. 117-136.

[70] Coetzee, JA, Jones, RW, Hill, MP. Water hyacinth, *Eichhornia crassipes* (Pontederiaceae), reduces benthic macroinvertebrate diversity in a protected subtropical lake in South Africa. Biodivers Conserv 2014; 23:1319–1330.

[71] Villamagna, AM, Murphy, BR. Ecological and socio-economic impacts of invasive water hyacinth (*Eichhornia crassipes*): A review. Freshw Biol 2010; 55:282–298.

[72] De Vivo, J., Tancredi, N., Amaya, A. Carbón activado a partir de frutos de *Platanus acerifolia* tratados hidrotérmicamente: producción y caracterización. 6° Encuentro Nacional de Química, ENAQUI 6 2019; p. 96.

[73] Cremer, T, Swe, T, De Vivo, J, Murach, D, Mund, JP. Scientific cooperation to face international challenges short rotation coppice development for the provision of firewood and hydrothermal carbonisation of water hyacinth for hydrochar production in Myanmar. Tropentag 2016, 2016.

[74] De Vivo, J, Cremer, T, Tancredi, N. Hydrochar from water hyacinth obtained in Myanmar's Inle Lake. HTP-Fachforum, 2017; p. 292-293.

[75] De Vivo, J, Tancredi, N, Cremer, T. Carbonización hidrotérmica de camalotes. 5° Encuentro Nacional de Química, ENAQUI 5 2017.

2nd International Summer School on "Carbon and related nanomaterials: synthesis, characterization, properties and applications in energy"



Foto con los docentes y participantes del curso en frente de la residencia universitaria de Jaca.

Del 13 al 17 de Julio de 2020 tuvo lugar en Jaca (Huesca) en el marco de los *Cursos Extraordinarios* de la Universidad de Zaragoza la “*Segunda escuela de verano sobre “Nanomateriales de carbono y sistemas relacionados: Síntesis, caracterización, propiedades y aplicaciones en Energía”*”, dirigido por el Dr. Raúl Arenal (INA-LMA-Universidad de Zaragoza) y por el Dr. Wolfgang Maser (Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Zaragoza).

Se trata de un curso multidisciplinario ofreciendo una introducción al campo de los nanomateriales de carbono y sistemas relacionadas (sistemas 2D, TMDs, perovskitas entre otros). Es una temática de actualidad, de gran interés científico y de especial relevancia tecnológica en lo que se refiere a las aplicaciones en el campo de las energías renovables.

El curso estaba dirigido sobre todo a estudiantes universitarios de máster o doctorandos en ciencias (física, química e ingeniería) con interés en la nanociencia y la nanotecnología. Los docentes proporcionaron una amplia y comprehensiva base científica para entender los materiales y sus fascinantes propiedades. Eso incluye igualmente una descripción de las metodologías experimentales y teóricas como técnicas de procesado y de integración de los nanomateriales en dispositivos funcionales, con enfoque especial en el campo de las energías renovables. Las clases se construyeron de una manera sistemática describiendo los diferentes tipos de nanomateriales y sus principales métodos de síntesis, su química y procesado en forma de dispersiones, las técnicas más importantes para su caracterización, las técnicas de ensamblado macroscópico y por último sus varias aplicaciones en el campo de energía renovable (celdas solares, baterías e hidrógeno verde) y tecnologías relacionadas en sensores y actuadores.

La finalidad del curso era mostrar la importancia de los nanomateriales de carbono y sistemas relacionados

para el avance científico y tecnológico. Asimismo, demostrar que para hacer realidad este progreso y aprovechar el alto potencial de los nanomateriales de carbono se requiere un esfuerzo inter- y multidisciplinar, interactuando científicos y tecnólogos especializados en diferentes disciplinas. Y que, por lo tanto, estos nanomateriales son objetos idóneos para adquirir una amplia base de conocimiento científico-tecnológico.

A lo largo del curso, 10 docentes de diferentes instituciones (Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA)-Universidad de Zaragoza, así como el Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2-CSIC) y las Universidades de Murcia, Cartagena, Montpellier (Francia) y Sussex (Reino Unido)), especializados en las diversas temáticas mencionadas anteriormente impartieron un total de 20 horas lectivas. Con ello, se consiguió cubrir de una manera muy amplia los diferentes aspectos relacionados con las nanoestructuras de carbono. El curso terminó con un examen final que permitió a los participantes obtener un total de 0,5 créditos ECTS reconocidos por la Universidad de Zaragoza.

Gracias al gran esfuerzo por parte del equipo de la Escuela de Verano el Jaca el curso se pudo realizar cumpliendo un estricto protocolo de medidas COVID-19. De esta manera se consiguió la participación de 17 alumnos procedentes de España, Bélgica y Francia con una diversa especialización científica en física, química, ingeniería y materiales.

Se abrió el curso con la calurosa bienvenida por parte del director de los Cursos Extraordinarios de Verano, Prof. Ignacio Peiró (Universidad de Zaragoza), y por los directores del curso, Dr. Raúl Arenal y Dr. Wolfgang Maser, no olvidando subrayar todo el protocolo de medidas de seguridad COVID-19 establecido.

En su clase inaugural, el **Prof. Wolfgang Maser** (ICB-CSIC) introdujo las nanoestructuras de carbono, resaltando la importancia de los defectos pentagonales en el descubrimiento de los fullerenos, la tercera forma alotrópica de carbono y la nanoestructura de carbono que procedió a los nanotubos de carbono y grafeno. Relató las curiosidades del descubrimiento de las nanoestructuras de carbono y la importancia para sus aplicaciones. Igualmente, subrayó la simplicidad y belleza de sus estructuras, a partir de las cuales, se derivan todas sus propiedades únicas y su interés científico-tecnológico. En su segunda contribución, se concentró en un derivado químico del grafeno, el óxido de grafeno. Destacó que el óxido de grafeno es una plataforma única en la que se pueden aprovechar tanto su grupos funcionales como sus dominios sp^2 para preparar nuevos materiales funcionales de interés para aplicaciones en energías renovables.

En la ponencia del **Dr. José Miguel González** (ICB-CSIC), los participantes lograron conocer la existencia de otras formas de nanoestructuras de carbono, tal como son los nanohorns, las nanocápsulas, las nanoonions, los nanoribbons, los nanodiamantes y los puntos cuánticos de grafeno y de carbono. Explicó sus estructuras, los métodos de fabricación (curiosamente, en la mayoría de los casos, métodos "top-down", bastante destructivos e incluso explosivos) y su interés tecnológico. Aquí cabe destacar el valor de estos materiales para aplicaciones en el campo de la (nano-)biomedicina como agentes terapéuticos, biocompatibles, sistemas de suministro específico de medicinas y de marcadores fluorescentes para la detección y tratamientos tumores, entre otros. Igualmente subrayó el potencial de estas nanoestructuras en aplicaciones energéticas.

La investigadora **Dra. Ana Benito** (ICB-CSIC) ofreció una visión general sobre la funcionalización y las dispersiones de nanoestructuras de carbono. Explicó la ventaja que proporciona la curvatura en una estructura de lámina de grafeno (ángulo piramidal sp^2 - sp^3) para poder aplicar conceptos de funcionalización. Destacó que en los nanotubos de carbono eso da lugar a diferentes reactividades en la punta (más reactivo) y los lados laterales (menos reactivos), en las que la funcionalización está asistida por defectos, lo cual igualmente es aplicable a las aún menos reactivas láminas de grafeno. Expuso con varios ejemplos, de trabajos propios y de la literatura más actual, los caminos de funcionalización más empleados, mencionando rutas covalentes o no-covalentes. Destacó que el valor de una determinada funcionalización siempre está relacionado con fines específicos, como son la purificación, el desarrollo de dispersiones estables, la mejora de propiedades optoelectrónicas (transferencia de energía, carga), y mecánicas (transferencia de carga mecánica) en dispositivos o materiales compuestos, entre otros. Enfatizó la importancia de la fabricación de dispersiones estables de las nanoestructuras de carbono con diferentes métodos para el desarrollo

de nuevos materiales híbridos o compuestos funcionales, tanto con polímeros conjugados, plásticos, biomateriales o nanopartículas de interés para aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas.

El **Dr. Raúl Arenal**, investigador ARAID (LMA-INMA-Univ. Zaragoza), ofreció una amplia introducción a la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Describió el funcionamiento de la técnica y de los diferentes modos (HRTEM, STEM, EDX, EELS, tomografía, cathodoluminescence,...), que van más allá de la pura observación geométrica de un objeto a escala nano y que incluyen información sobre la composición, configuración atómica y propiedades electrónica de un material con resolución sub-atómica. Proporcionó ejemplos de su propia investigación en el campo de nanoestructuras heteroatómicas, como son los nanotubos de CN_x y BN y sistemas laminares de los dicalgenuros de metales de transición, entre otros. Destacó la importancia de estudios capa por capa y obtener imágenes 3D de los objetos proporcionando una visión completa de la estructura y composición de los objetos estudiados. La técnica igualmente sirve para estudios procesos *in-situ* y los cambios de un material bajo la influencia bajo estímulos externos, como son la irradiación con electrones o iones, la temperatura o efectos mecánicos. Es una técnica indispensable para entender materiales y cambios de materiales a nivel de escala nano y con ello sacar conclusiones sobre el comportamiento de los materiales o dispositivos en el mundo macroscópico.

El investigador **Dr. Alejandro Antidormi** (ICN2-CSIC, Barcelona) proporcionó una introducción a métodos computacionales multi-escala para abordar la complejidad de sistemas basados en grafeno. En su primera clase presentó métodos numéricos basados en la técnica de primeros principios, es decir estudios de teoría del funcional de la densidad, apropiados para el cálculo de transporte electrónico en sistemas 2D de grafeno. Enseñó la relevancia de defectos para las propiedades electrónicas. Para ello utilizó como punto de partida un grafeno amorfo conteniendo defectos non-hexagonales. Explicó los efectos de poli-cristalinidad y de defectos en dominios de granos, funcionalizados con átomos de hidrógeno. En su segunda clase enseñó la aplicación de simulaciones de dinámica molecular con las que se pueden calcular las propiedades vibracionales y térmicas de sistema de grafeno. Igualmente, el punto de partida era una estructura de grafeno amorfo y un grafeno nanoporoso para demostrar la influencia de diferentes tipos de dopantes en las propiedades térmicas, de gran utilidad para el desarrollo de sensores.

El investigador **Dr. Matthieu Paillet** (CNRS-Universidad de Montpellier, Francia) realizó una introducción a la espectroscopia Raman. Después de haber expuesto los fundamentos de la técnica, la llevo al campo de las nanoestructuras de carbono. Aclaró los orígenes de los varios modos vibracionales de una lámina de grafeno, dando origen a la banda D, G y 2D, y modos de respiración radiales RBM, de

importancia en los nanotubos de carbono de capa única (SWCNTs). Comentó en detalle la información que se pueden obtener a partir de su posición, de su forma y anchura, y de su intensidad. Con varios ejemplos de espectros Raman de muestras bien definidas, ilustró cómo se pueden extraer conclusiones sobre un amplio rango de propiedades estructurales como son la presencia y evolución de defectos, el número de capas, la presencia de nanotubos de capa única de un tipo bien definido (diámetro y quiralidad). Hizo hincapié en que, aparte de la mera información estructural, la espectroscopia Raman de estos materiales ofrece información sobre las propiedades mecánicas (efectos de estrés) y electrónicas (resonancia, dopaje), entre otras, a la vez que permite el estudio de efectos *in-situ*. También mostró el interés de la combinación del Raman con otras técnicas espectroscópicas (fotoluminiscencia, difusión Rayleigh, absorción óptica...) y microscópicas (TEM (difracción, HRTEM)).

Nanoestructuras de carbono para aplicaciones en las áreas de energía y sensores fue el tema de las siguientes ponencias ofrecidos por el investigador **Dr. Alejandro Ansón** (ICB-CSIC). Destacó que la base sobre la que se apoyan principalmente estas aplicaciones es la gran superficie específica de las nanoestructuras de carbono, su estructura porosa, sus propiedades eléctricas y su potencial para servir como soporte para otros elementos (dopaje/funcionalización) facilitando reacciones deseadas. Proporcionó una revisión de trabajos relevantes en el campo conversión de Energía (celdas de combustibles, dispositivos electromecánicos, termo- y piroelectricos), y almacenamiento de energía (baterías, supercondensadores y producción de hidrógeno). Igualmente, mostró ejemplos en el campo de diferentes tipos de sensores. Demostró que los mismos conceptos son igualmente aplicables al área de sensores. Por último, explicó el funcionamiento de diferentes tipos de sensores (eléctricas, electroquímicas, mecánicas) e hizo un repaso a una serie de trabajos relevantes en la detección de diferentes agentes. Destacó sobre todo el gran potencial de los nanomateriales de carbono para conseguir una mejor funcionalidad operativa de sensores actuales.

El **Prof. Antonio Urbina** (Univ. Politécnica de Cartagena) ofreció una amplia visión sobre el valor de los nanomateriales de carbono en tecnologías fotovoltaicas orgánicas e híbridas. De una manera muy didáctica, explicó paso por paso los principios básicos de celdas solares: Conceptos de la fotogeneración, las necesidades para la construcción de una buena celda, celdas inorgánicas vs orgánicas, funcionamiento de doble capas vs heterouniones y celdas perovskitas. Una vez presentadas estas bases, expuso la función de materiales de carbono (fulerenos, nanotubos de carbono y grafeno y derivados) en el mejoramiento de celdas solares. En su segunda clase se concentró en las arquitecturas de dispositivos y su impacto sobre eficiencia y estabilidad. Mostró el camino a seguir desde la

síntesis y estudio de un material, hasta su aplicación en un dispositivo, así como los esfuerzos requeridos para el desarrollo de diferentes arquitecturas (de uniones simples y celdas estándar hacia celdas invertidas, celdas tándem y mezclas ternarias). Por último, hizo hincapié en la importancia de estudios de ciclo de vida y consideraciones económicas.

El profesor **Jaime Colchero** (Univ. Murcia) introdujo las técnicas de microscopía de fuerzas atómicas. Destacó su valor único para la caracterización de nanoobjetos a nivel local (nanométrico) y para entender, por último, el funcionamiento (o el fallo) de los procesos y los dispositivos a escala macroscópica. Expuso el fundamento físico y el funcionamiento de ésta técnica. Destacó la importancia de las diferentes interacciones (mecánicas, eléctricas, químicas) entre punta (sonda) y superficie del material en sus diferentes modos de uso (AFM, STM, SNOM, KPM,...). Resaltó la importancia de la punta misma, que se puede considerar como un laboratorio propio ("lab-on-the-tip"), permitiendo modelar las diferentes interacciones y obtener información única sobre la mecánica, la electrónica y la química del sistema en cuestión. Enfatizó su valor para la mejor comprensión de los procesos optoelectrónicos a escala nanométrica, de gran relevancia para a la optimización dispositivos en aplicaciones de energías renovables.

La profesora **M. Lira** (ICN2-CSIC, Barcelona) se centró en la temática de celdas solares basadas en perovskitas de halogenuros. Explicó la estructura y las propiedades de la familia de perovskitas y la evolución de su uso desde celdas fotoelectroquímicas sensibilizadas de colorantes (celdas Grätzel) hasta dispositivos sólidos fotovoltaicos utilizado hoy en día con altas eficacias. Hizo hincapié en la problemática de defectos estructurales en sistemas de perovskitas existente desde su origen e inducidas por influencia ambiental (humedad) y prolongada iluminación (temperatura) disminuyendo la eficacia de las celdas. Consecuentemente, explico los esfuerzos en el desarrollo de estrategias de la pasivación de defectos por la incorporación de aditivos con moléculas orgánicas, entre otros derivados de fulerenos. Igualmente demostró el valor de nanotubos de carbono, del grafeno y del óxido de grafeno para la ingeniería de la estructura bandas y su uso como capas funcionales de transportadores de electrones o de agujeros, o también como electrodo transparente opaco. Enseño los procesos de producción de celdas solares perovskitas con capas de carbono subrayando su compatibilidad con procesados a gran escala. Mostró que, en general, los nanomateriales de carbono contribuyen a una mejora significativa en la estabilidad del funcionamiento de las celdas solares y así en su tiempo de vida útil.

El Profesor **Alan Dalton** (Univ. de Sussex (Reino Unido)) terminó el ciclo de ponencias con una introducción al campo de materiales funcionales basados en nanopartículas de carbono. Explicó los conceptos de relleno-matriz y las bases de la mecánica para obtener materiales compuestos

reforzados mediante un material relleno. Destacó los beneficios de los nanomateriales de carbono y resaltó la importancia de su relación de aspecto (la relación entre anchura y área en una hoja de grafeno, o entre diámetro y largo en el caso de los nanotubos de carbono). Demostró que la relación de aspecto es asimismo de gran relevancia para conseguir percolación eléctrica en compuestos conductores con bajas fracciones de relleno y lo ilustró con varios ejemplos de la investigación actual. En la segunda parte de su ponencia, se centró en rutas de ensamblaje de materiales compuestos de grafeno en forma de películas mediante métodos de capa por capa establecidos en el interfaz aire/agua. Destacó la importancia de obtener buenas dispersiones. Demostró los conceptos de miscibilidad de disolventes y cómo los parámetros de Hansen ayudan a elegir disolventes apropiados, tanto para procesos de exfoliación, como para el procesado en forma de materiales compuestos por técnicas de capa por capa. Demostró la importancia del tamaño de las láminas de grafeno exfoliados para obtener materiales compuestos con propiedades óptimas de interés para el desarrollo de sensores mecano-ópticos.

Fueron 5 días intensos en las que los participantes pudieron experimentar la pasión con la que se lleva a cabo la investigación en el fascinante campo de nanomateriales de carbono y sistemas relacionadas y su contribución al avance científico y tecnológico, sobre todo en el área de las energías renovables. Esperamos que nuestro curso haya servido para que los participantes se embarquen o continúen su carrera científica dentro de este campo.

Con todo ello, ya tenemos la vista puesta en la tercera edición de este curso, previsto para julio de 2022.

Jaca, 17 de julio de 2020

Los organizadores:

Raúl Arenal (INMA-Universidad de Zaragoza)

Wolfgang Maser (ICB-CSIC)

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem

