



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**TESIS DOCTORAL**

**Diseño, fabricación y validación de un sensor resistivo de  
temperatura flexible y biocompatible basado en un compósito de  
CS-PEG/LrGO**

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias de los Materiales

PRESENTA

M. en C. Jorge Ángel Badillo Hernández

Directora

Dra. Karina Alemán Ayala

Codirectora

Dra. María Isabel Reyes Valderrama

Mineral de la Reforma, Hgo., México, 18 de mayo 2026



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
School of Engineering and Basic Sciences  
Director

Mineral de la Reforma, Hgo., a 18 de mayo de 2026

Número de control: ICBI-D/960/2026  
Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Diseño, fabricación y validación de un sensor resistivo de temperatura flexible y biocompatible basado en un compuesto de CS-PEG/LrGO”**, realizado por el sustentante **Jorge Angel Badillo Hernández** con número de cuenta **156220** perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

#### AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente  
“Amor, Orden y Progreso”

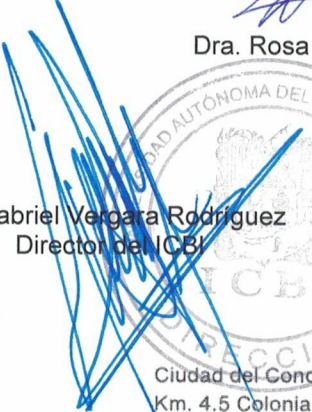
El Comité Tutorial

  
Dra. Karina Alemán Ayala  
Directora de tesis

  
Dra. María Isabel Reyes Valderrama  
Codirectora

  
Dr. Ventura Rodríguez Lugo  
Titular

  
Dra. Rosa Angeles Vázquez García  
Suplente

  
Dr. Gabriel Vergara Rodríguez  
Director del ICBI

GVRIBO

“Amor, Orden y Progreso”

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo  
Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,  
México. C.P 42184

Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40001

direccion\_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx



uaeh.edu.mx



# Dedicatoria

A mi esposa Martina, y a mis hijos Jesús y Sebastián, por ser mi mayor motivación y acompañarme  
en cada etapa de este camino.

En memoria de mis hijos Ignacio e Ian.

En memoria de mi tía Esperanza, de mi tía Stella Consuelo y de mi tío Daniel.

# Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Karina Alemán Ayala por brindarme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, así como por su orientación y acompañamiento académico. De igual manera, agradezco a la Dra. Maria Isabel Reyes Valderrama, al Dr. Ventura Rodríguez Lugo y a la Dra. Rosa Angeles Vazquez García por sus observaciones y aportaciones, que fortalecieron el desarrollo de esta investigación.

Agradezco también a la Dra. Carmen Lucía Moraila Martínez, a su estudiante Siham Mebarek y al Dr. Noel Rodríguez, del Departamento de Electrónica y Tecnología de Computadores de la Universidad de Granada, España; así como al Dr. Mattia Bramini, del Departamento de Biología Celular de la Facultad de Ciencias de la misma universidad, por el apoyo brindado y por el intercambio académico que enriqueció el desarrollo de este trabajo. Su disposición y colaboración contribuyeron de manera significativa al avance del proyecto.

Agradezco al Dr. Alejandro Olguín Iglesias por su apoyo en la UPIIH, así como por las facilidades brindadas y su disposición para impulsar las actividades académicas y técnicas que contribuyeron al desarrollo de esta tesis.

Asimismo, agradezco a la Mtra. Yedid, administradora del CEDAI, y al Ing. Mariano Augusto por su apoyo durante mi estancia en el Laboratorio de Fabricación y Caracterización de Semiconductores, particularmente por su acompañamiento en el mantenimiento de las instalaciones y por ayudarme a solventar las incidencias que se presentaron en el transcurso de las actividades experimentales.

Finalmente, reconozco también el apoyo recibido a través del respaldo de SECIHTI (Folio 821314) y de la Beca Fundación Telmex (Folio 232040769), los cuales contribuyeron de manera importante para la realización de esta tesis.

# Resumen

En este trabajo se desarrolló un compuesto basado en un hidrogel de quitosano–polietilenglicol con óxido de grafeno (CS–PEG–GO) y se fabricó un sensor de temperatura mediante un proceso de escritura láser directa que permite, en una sola etapa, reducir el GO y definir el patrón interdigitado del sensor para obtener el material denominado CS–PEG–LrGO. Se optimizaron la potencia del láser y la velocidad de barrido en los intervalos de 10–30 % de la potencia total del láser (60 W) y de 10–500 mm s<sup>−1</sup>, respectivamente. En particular, se identificaron como condiciones representativas las combinaciones de 10 % (6 W) con 90 mm s<sup>−1</sup>, 20 % (12 W) con 210 mm s<sup>−1</sup> y 30 % (18 W) con 340 mm s<sup>−1</sup>. Adicionalmente, se estableció una resolución práctica de 1.0 mm entre líneas para garantizar la formación de trazas conductoras reproducibles. La caracterización estructural confirmó la reducción inducida por láser y la restauración parcial de la red conjugada. UV–Vis mostró el corrimiento del máximo de absorción hacia 280 nm, mientras que DRX evidenció la desaparición del pico característico del GO y su desplazamiento hacia  $\sim 24.5^\circ$ , indicando reordenamiento estructural. FTIR reveló una disminución significativa en la región 1150–970 cm<sup>−1</sup> asociada a grupos C–O y C–O–C, consistente con desoxigenación, resultado corroborado por XPS mediante la disminución de la razón O 1s/C 1s de 0.325 a 0.173 tras el tratamiento láser. Raman mostró cambios en la relación  $I_D/I_G$ , indicando modificación del orden estructural. El análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) mostró la modificación más relevante en la región de 1150–970 cm<sup>−1</sup>: posterior a la irradiación láser, la intensidad disminuyó notablemente por la eliminación de contribuciones C–O y C–O–C, lo que confirma la remoción de grupos oxigenados y la recuperación de una red de carbono con mayor conductividad. La conductividad eléctrica dependiente de la temperatura se ajustó al modelo tridimensional de saltos de rango variable de Mott, con incremento de  $\sigma_0$  y disminución de  $T_0$  al intensificarse la reducción. El sensor presentó alta linealidad a 500 Hz ( $R^2 = 0.996$ ), sensibilidad de  $-1457 \pm 54 \Omega/^\circ\text{C}$ , TCR promedio de 1.174 %/ $^\circ\text{C}$  y baja histéresis ( $< 1.1\%$ ) en ciclos de 30–90  $^\circ\text{C}$ . Mostró comportamiento predominantemente óhmico y respuesta despreciable a la humedad relativa, lo que sugiere estabilidad sin encapsulado adicional. Ensayos de viabilidad celular ( $\sim 90\%$ ) evidenciaron adecuada biocompatibilidad del sistema. Estos resultados demuestran que el compuesto CS–PEG–LrGO constituye una plataforma prometedora para sensores médicos de temperatura basados en variación resistiva.

# Abstract

In this work, a composite based on a chitosan–polyethylene glycol hydrogel with graphene oxide (CS–PEG–GO) was developed, and a temperature sensor was fabricated through a direct laser writing process that allows, in a single step, both the reduction of GO and the definition of the interdigitated sensor pattern, yielding the material denoted as CS–PEG–LrGO. Laser power and scan speed were optimized within the ranges of 10–30 % of the total laser power (60 W) and 10–500 mm s<sup>−1</sup>, respectively. In particular, the representative conditions corresponded to 10 % (6 W) with 90 mm s<sup>−1</sup>, 20 % (12 W) with 210 mm s<sup>−1</sup>, and 30 % (18 W) with 340 mm s<sup>−1</sup>. In addition, a practical resolution of 1.0 mm between adjacent lines was established to ensure the formation of reproducible conductive tracks. Structural characterization confirmed the laser-induced reduction and the partial restoration of the conjugated network. UV–Vis showed a shift in the absorption maximum toward 280 nm, while XRD revealed the disappearance of the characteristic GO peak and its shift toward  $\sim 24.5^\circ$ , indicating structural reordering. FTIR showed the most important change in the 1150–970 cm<sup>−1</sup> region, where the intensity decreased markedly after laser irradiation due to the removal of C–O and C–O–C contributions, confirming the elimination of oxygen-containing groups and the recovery of a carbon network with higher conductivity. This result was supported by XPS through the decrease in the O 1s/C 1s ratio from 0.325 to 0.173 after laser treatment. Raman analysis showed changes in the  $I_D/I_G$  ratio, indicating a modification of the structural order. The temperature-dependent electrical conductivity was fitted to the three-dimensional Mott variable-range hopping model, with an increase in  $\sigma_0$  and a decrease in  $T_0$  as the degree of reduction increased. The sensor showed high linearity at 500 Hz ( $R^2 = 0.996$ ), a sensitivity of  $-1457 \pm 54 \Omega/^\circ\text{C}$ , an average TCR of 1.174 %/ $^\circ\text{C}$ , and low hysteresis ( $< 1.1\%$ ) during cycles from 30 to 90  $^\circ\text{C}$ . It also showed predominantly ohmic behavior and a negligible response to relative humidity, suggesting stable performance without additional encapsulation. Cell viability tests ( $\sim 90\%$ ) indicated suitable biocompatibility of the system. These results show that the CS–PEG–LrGO composite is a promising platform for medical temperature sensors based on resistive variation.



# Índice general

|                                                                                                |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Resumen . . . . .                                                                              | iv       |
| Abstract . . . . .                                                                             | v        |
| Índice de figuras . . . . .                                                                    | ix       |
| Índice de tablas . . . . .                                                                     | xiii     |
| Lista de Acrónimos . . . . .                                                                   | xiv      |
| Introducción . . . . .                                                                         | 1        |
| Planteamiento del problema . . . . .                                                           | 2        |
| Justificación . . . . .                                                                        | 3        |
| <b>1. Marco teórico . . . . .</b>                                                              | <b>5</b> |
| 1.1. Antecedentes . . . . .                                                                    | 6        |
| 1.2. Óxido de grafeno (GO) . . . . .                                                           | 7        |
| 1.3. Óxido de grafeno reducido (rGO) . . . . .                                                 | 8        |
| 1.4. Redes poliméricas tridimensional . . . . .                                                | 10       |
| 1.4.1. Hidrogel . . . . .                                                                      | 10       |
| 1.4.2. Quitosano (CS) . . . . .                                                                | 11       |
| 1.4.3. Polietilenglicol (PEG) . . . . .                                                        | 12       |
| 1.4.4. Hidrogel de quitosano–polietilenglicol (CS–PEG) . . . . .                               | 12       |
| 1.4.5. Hidrogel compuesto de quitosano–polietilenglicol–óxido de grafeno (CS–PEG–GO) . . . . . | 13       |
| 1.5. Mecanismo de percolación . . . . .                                                        | 14       |
| 1.6. Clasificación de sensores según el principio de operación . . . . .                       | 15       |
| 1.6.1. Sensores térmicos . . . . .                                                             | 15       |
| 1.6.1.1. Sensor termorresistivo (termistores NTC y PTC) . . . . .                              | 16       |
| 1.6.1.2. Sensor termoeléctrico . . . . .                                                       | 17       |
| 1.6.1.3. Sensor piroeléctrico . . . . .                                                        | 18       |
| 1.6.1.4. Sensor por radiación infrarroja (IR) . . . . .                                        | 19       |
| 1.6.2. Sensores de presión flexibles . . . . .                                                 | 20       |
| 1.6.2.1. Sensores de presión piezorresistivos . . . . .                                        | 20       |
| 1.6.2.2. Sensores de presión capacitivos . . . . .                                             | 21       |
| 1.6.2.3. Sensores de presión piezoeléctricos . . . . .                                         | 22       |
| 1.7. Mecanismo de reducción del óxido de grafeno mediante irradiación láser . . . . .          | 23       |

|                                                                                                                            |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.8. Parámetros principales en sensores de temperatura . . . . .                                                           | 24        |
| 1.8.1. Coeficiente de temperatura de la resistencia (TCR) . . . . .                                                        | 25        |
| 1.8.2. Tiempo de respuesta . . . . .                                                                                       | 25        |
| 1.8.3. Histéresis térmica ( $H_{th}$ ) . . . . .                                                                           | 26        |
| 1.9. Modelos de transporte electrónico en polímeros . . . . .                                                              | 27        |
| 1.9.1. Ecuación de Arrhenius . . . . .                                                                                     | 27        |
| 1.9.2. Modelo de Hopping de Rango Variable (VRH) . . . . .                                                                 | 27        |
| 1.9.2.1. De saltos locales a salto de rango variable . . . . .                                                             | 27        |
| 1.9.2.2. Formulación matemática y significado físico . . . . .                                                             | 28        |
| 1.9.2.3. Verificación y análisis experimental . . . . .                                                                    | 29        |
| 1.10. Medición de la resistencia eléctrica en polímeros . . . . .                                                          | 29        |
| 1.11. Marco normativo para la evaluación de citotoxicidad (ISO 10993-5:2009) . . . . .                                     | 30        |
| 1.12. Línea celular U87-MG y caracterización por fluorescencia . . . . .                                                   | 31        |
| <b>2. Metodología Experimental</b>                                                                                         | <b>33</b> |
| 2.1. Síntesis de óxido de grafeno por el método de Hummers modificado (GO) . . . . .                                       | 34        |
| 2.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido por vía térmica (TrGO) . . . . .                                                | 35        |
| 2.3. Obtención de solución de quitosano (CS) . . . . .                                                                     | 35        |
| 2.4. Obtención de la red polimérica (CS-PEG) . . . . .                                                                     | 36        |
| 2.5. Obtención de la red polimérica (CS-PEG-GO) . . . . .                                                                  | 36        |
| 2.6. Reducción fototérmica inducida por láser de la red polimérica CS-PEG-GO a CS-PEG-LrGO: potencia y velocidad . . . . . | 37        |
| 2.7. Evaluación de la resistencia eléctrica de la red polimérica CS-PEG-LrGO . . . . .                                     | 38        |
| 2.8. Evaluación de la red polimérica CS-PEG-LrGO como sensor de temperatura . . . . .                                      | 39        |
| 2.9. Respuesta celular y biocompatibilidad de CS-PEG-LrGO . . . . .                                                        | 40        |
| 2.9.1. Preparación de sustratos para cultivo celular . . . . .                                                             | 40        |
| 2.9.2. Estudios de cultivo celular <i>in vitro</i> . . . . .                                                               | 40        |
| 2.9.3. Tinción por fluorescencia . . . . .                                                                                 | 41        |
| 2.10. Instrumentación empleada para la caracterización de las muestras . . . . .                                           | 42        |
| <b>3. Resultados y discusión</b>                                                                                           | <b>45</b> |
| 3.1. Materiales carbonosos . . . . .                                                                                       | 46        |
| 3.1.1. Grafito y óxido de grafeno (GO) . . . . .                                                                           | 46        |
| 3.1.1.1. Difracción de rayos X (DRX) . . . . .                                                                             | 46        |
| 3.1.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) . . . . .                                            | 47        |
| 3.1.1.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) . . . . .                                                            | 48        |
| 3.1.1.4. Banda prohibida óptica (método de Tauc) . . . . .                                                                 | 48        |
| 3.1.2. Óxido de grafeno reducido por vía térmica (TrGO) . . . . .                                                          | 50        |
| 3.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX) . . . . .                                                                             | 50        |
| 3.1.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) . . . . .                                            | 51        |

|                                                                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.1.2.3. Espectroscopía ultravioleta–visible (UV–Vis)                                                                                       | 52         |
| 3.1.2.4. Banda prohibida óptica (Tauc)                                                                                                      | 53         |
| 3.2. Matrices poliméricas                                                                                                                   | 55         |
| 3.2.1. Quitosano (CS): análisis por difracción de rayos X (DRX)                                                                             | 55         |
| 3.2.2. Quitosano (CS): análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)                                            | 56         |
| 3.2.3. Morfología del CS: análisis por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS)       | 57         |
| 3.2.4. Polietilenglicol (PEG): análisis por difracción de rayos X (DRX)                                                                     | 58         |
| 3.2.5. Polietilenglicol (PEG): análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)                                    | 59         |
| 3.3. Sistemas basados en la red polimérica CS–PEG                                                                                           | 59         |
| 3.3.1. CS–PEG: difracción de rayos X (DRX)                                                                                                  | 59         |
| 3.3.2. CS–PEG: microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS)                               | 60         |
| 3.3.3. CS–PEG–TrGO: evidencia física de la incorporación de TrGO                                                                            | 64         |
| 3.3.4. CS–PEG–GO: microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS)                            | 65         |
| 3.3.5. CS–PEG–LrGO: análisis superficial por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS) | 66         |
| 3.3.6. CS–PEG–LrGO: análisis lateral por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS)     | 70         |
| 3.4. Fabricación y validación del sensor CS–PEG–LrGO                                                                                        | 72         |
| 3.4.1. Optimización de parámetros de escritura láser                                                                                        | 72         |
| 3.4.2. Diseño de la huella conductiva                                                                                                       | 74         |
| 3.4.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)                                                                         | 75         |
| 3.4.4. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)                                                                          | 76         |
| 3.4.5. Espectroscopia Raman                                                                                                                 | 79         |
| 3.4.6. Análisis del coeficiente de temperatura de la resistencia (TCR)                                                                      | 80         |
| 3.4.7. Análisis del transporte de carga mediante saltos de rango variable de Mott                                                           | 83         |
| 3.4.8. Desempeño y fiabilidad del sensor vestible de temperatura                                                                            | 84         |
| 3.4.9. Evaluación de la interacción celular del material compuesto                                                                          | 87         |
| <b>Conclusiones</b>                                                                                                                         | <b>91</b>  |
| <b>Productos académicos</b>                                                                                                                 | <b>95</b>  |
| <b>Referencias</b>                                                                                                                          | <b>140</b> |

# Índice de figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Estructura del óxido de grafeno. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 8  |
| 1.2. Estructura del óxido de grafeno reducido. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 9  |
| 1.3. Estructura química de la quitina. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 11 |
| 1.4. Estructura química del quitosano. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 11 |
| 1.5. Estructura química del polietilenglicol. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 12 |
| 1.6. Representación esquemática de las interacciones entre CS, PEG y GO en el hidrogel compuesto. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 14 |
| 1.7. Punto de umbral de percolación en un polímero conductor. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 15 |
| 1.8. Representación esquemática del principio termorresistivo en materiales basados en LrGO. El estímulo térmico modifica la resistencia eléctrica del sistema, generando respuestas características de tipo PTC, donde la resistencia aumenta con la temperatura, y de tipo NTC, donde la resistencia disminuye con la temperatura. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 17 |
| 1.9. Esquema de la transducción termoeléctrico en LrGO por efecto Seebeck. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 18 |
| 1.10. Esquema de la transducción piroeléctrica en LrGO. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 19 |
| 1.11. Esquema de la transducción por radiación infrarroja. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 20 |
| 1.12. Principio de funcionamiento del sensor piezorresistivo. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 21 |
| 1.13. Principio de funcionamiento del sensor capacitivo. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 22 |
| 1.14. Principio de funcionamiento del sensor piezoeléctrico. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 23 |
| 1.15. Esquema de la reducción del óxido de grafeno por irradiación láser. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 24 |
| 1.16. Esquema del transporte por salto de rango variable (VRH) en un medio desordenado. La red gris representa la matriz estructuralmente desordenada; los nodos de color corresponden a <i>estados localizados</i> y sus halos a la <i>longitud de localización</i> $\xi$ . Los <i>contraiones</i> se indican como <i>círculos pequeños adyacentes</i> a cada nodo (carga), resaltando su proximidad electrostática. Las flechas punteadas señalan trayectorias de salto con distinta probabilidad y la flecha continua marca el salto óptimo, resultado del compromiso entre <i>distancia</i> $R$ y <i>diferencia de energía</i> $\Delta E$ (probabilidad $\propto \exp[-2R/\xi - \Delta E/(k_B T)]$ ) [1]. . . . . | 28 |
| 1.17. Diagrama esquemático del método de medición con cuatro puntas. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 30 |
| 2.1. Representación esquemática del método de Hummers modificado para la síntesis de óxido de grafeno (GO). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 34 |

|                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2. Reducción de óxido de grafeno por el método térmico. . . . .                                                                                                                                                                    | 35 |
| 2.3. Obtención de la solución de quitosano. . . . .                                                                                                                                                                                  | 35 |
| 2.4. Metodología de obtención del hidrogel CS-PEG. . . . .                                                                                                                                                                           | 36 |
| 2.5. Obtención del hidrogel compuesto CS-PEG-GO. . . . .                                                                                                                                                                             | 36 |
| 2.6. Matriz experimental de velocidad y potencia del láser utilizada para la optimización de<br>parámetros en la reducción fototérmica inducida por láser del compuesto CS-PEG-GO. . . . .                                           | 37 |
| 2.7. Reducción fototérmica inducida por láser en la matriz CS-PEG-GO para la formación<br>localizada de CS-PEG-LrGO en la zona irradiada. . . . .                                                                                    | 38 |
| 2.8. : Esquema del método de las cuatro puntas empleado para la medición de resistencia<br>eléctrica en CS-PEG-LrGO. . . . .                                                                                                         | 39 |
| 2.9. Esquema del sistema de medición eléctrica en función de la temperatura. . . . .                                                                                                                                                 | 39 |
| 2.10. Preparación de sustratos en campana de flujo laminar. . . . .                                                                                                                                                                  | 40 |
| 2.11. Cultivo de células U87-MG. . . . .                                                                                                                                                                                             | 41 |
| 2.12. Tinción y visualización por fluorescencia. . . . .                                                                                                                                                                             | 42 |
| 3.1. Patrones de difracción del grafito y del óxido de grafeno. . . . .                                                                                                                                                              | 46 |
| 3.2. Espectros FTIR del grafito y del óxido de grafeno. . . . .                                                                                                                                                                      | 47 |
| 3.3. Espectros de absorción del grafito y del óxido de grafeno. . . . .                                                                                                                                                              | 48 |
| 3.4. Banda prohibida óptica del grafito. . . . .                                                                                                                                                                                     | 49 |
| 3.5. Banda prohibida óptica del óxido de grafeno. . . . .                                                                                                                                                                            | 50 |
| 3.6. Patrones de difracción del óxido de grafeno reducido por vía térmica. . . . .                                                                                                                                                   | 51 |
| 3.7. Espectros FTIR del óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO) obtenidos a diferen-<br>tes temperaturas de tratamiento, mostrando la disminución progresiva de bandas aso-<br>ciadas a grupos funcionales oxigenados. . . . . | 52 |
| 3.8. Espectros de absorción del óxido de grafeno reducido por vía térmica. . . . .                                                                                                                                                   | 53 |
| 3.9. Determinación de la banda prohibida óptica del TrGO tratado a 200 °C. . . . .                                                                                                                                                   | 54 |
| 3.10. Determinación de la banda prohibida óptica del TrGO tratado a 350 °C. . . . .                                                                                                                                                  | 54 |
| 3.11. Determinación de la banda prohibida óptica del TrGO tratado a 500 °C. . . . .                                                                                                                                                  | 55 |
| 3.12. Patrón de difracción del quitosano en polvo y en película. . . . .                                                                                                                                                             | 56 |
| 3.13. Espectro FTIR del quitosano. . . . .                                                                                                                                                                                           | 57 |
| 3.14. a) Micrografía de la superficie del quitosano puro, b) composición química (EDS). . . . .                                                                                                                                      | 58 |
| 3.15. Patrón de difracción del PEG. . . . .                                                                                                                                                                                          | 58 |
| 3.16. Espectro FTIR del polietilenglicol (PEG). . . . .                                                                                                                                                                              | 59 |
| 3.17. Patrones de difracción de rayos X (DRX) del quitosano puro y de los hidrogeles CS-PEG,<br>mostrando los cambios estructurales inducidos por la incorporación de PEG en la matriz<br>polimérica. . . . .                        | 60 |
| 3.18. Micrografías MEB del sistema CS-PEG: a) 90:10, b) 80:20, c) 70:30, d) 60:40 y e) 50:50. . . . .                                                                                                                                | 62 |
| 3.19. Espectros EDS del sistema CS-PEG: a) 90:10, b) 80:20, c) 70:30, d) 60:40 y e) 50:50. . . . .                                                                                                                                   | 63 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.20. Fotografías de películas basadas en CS con distinto contenido de PEG: a) CS puro; b-f) películas CS-PEG con proporciones 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50, respectivamente.                                                                                            | 64 |
| 3.21. Fotografías de compósitos CS-PEG-TrGO con distinto contenido de TrGO: a) estructura quebradiza asociada con mayor contenido de TrGO; b) estructura flexible con menor contenido de TrGO.                                                                                 | 65 |
| 3.22. Caracterización del compósito CS-PEG-GO (90:10:10): a) micrografía MEB y b) espectro EDS.                                                                                                                                                                                | 66 |
| 3.23. Micrografías MEB del sistema CS-PEG-LrGO obtenidas a diferentes condiciones de irradiación láser: a) 10 % de potencia y $90 \text{ mm s}^{-1}$ , b) 20 % de potencia y $210 \text{ mm s}^{-1}$ , y c) 30 % de potencia y $340 \text{ mm s}^{-1}$ .                       | 67 |
| 3.24. Espectros EDS del sistema CS-PEG-LrGO obtenidos en dos regiones superficiales para cada condición de irradiación láser: a) 10 % de potencia y $90 \text{ mm s}^{-1}$ , b) 20 % de potencia y $210 \text{ mm s}^{-1}$ , y c) 30 % de potencia y $340 \text{ mm s}^{-1}$ . | 69 |
| 3.25. Micrografías MEB laterales del compósito CS-PEG-LrGO obtenidas mediante diferentes métodos de corte: a) corte con láser, b) corte con tijeras y c) corte manual.                                                                                                         | 70 |
| 3.26. Espectros EDS obtenidos en la región lateral del compósito CS-PEG-LrGO para diferentes métodos de corte: a) corte con láser, b) corte con tijeras y c) corte manual.                                                                                                     | 71 |
| 3.27. Matriz de velocidades con potencia constante de 10%: a) $10\text{--}250 \text{ mm s}^{-1}$ y b) $260\text{--}500 \text{ mm s}^{-1}$ .                                                                                                                                    | 73 |
| 3.28. Matriz de velocidades con potencia constante de 20%: a) $10\text{--}250 \text{ mm s}^{-1}$ y b) $260\text{--}500 \text{ mm s}^{-1}$ .                                                                                                                                    | 73 |
| 3.29. Matriz de velocidades con potencia constante de 30%: a) $10\text{--}250 \text{ mm s}^{-1}$ y b) $260\text{--}500 \text{ mm s}^{-1}$ .                                                                                                                                    | 74 |
| 3.30. Diseño de la huella conductiva: separaciones a) 0.5 mm, b) 0.7 mm y c) 1.0 mm.                                                                                                                                                                                           | 74 |
| 3.31. Regla de resolución del láser.                                                                                                                                                                                                                                           | 75 |
| 3.32. Diseño final de la huella conductiva del sensor.                                                                                                                                                                                                                         | 75 |
| 3.33. Espectros FTIR de los materiales CS raw, CS-PEG, CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO en el intervalo $1700\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ .                                                                                                                                            | 75 |
| 3.34. Espectros XPS generales de a) CS, b) CS-PEG-GO y c) CS-PEG-LrGO.                                                                                                                                                                                                         | 77 |
| 3.35. Espectros XPS en alta resolución C1s de a) CS, b) CS-PEG-GO y c) CS-PEG-LrGO.                                                                                                                                                                                            | 78 |
| 3.36. Espectros XPS en alta resolución N1s de a) CS, b) CS-PEG-GO y c) CS-PEG-LrGO.                                                                                                                                                                                            | 79 |
| 3.37. Espectros Raman en orden ascendente de CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO.                                                                                                                                                                                                          | 80 |
| 3.38. Comportamiento del TCR del compuesto CS-PEG-LrGO en función de la temperatura.                                                                                                                                                                                           | 81 |
| 3.39. a) Relación entre la conductividad eléctrica y la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, b) Conducción por salto variable (VRH): $\sigma(T^{1/2})$ , $\sigma(T^{1/3})$ y $\sigma(T^{1/4})$ .                                                               | 83 |
| 3.40. Respuesta de impedancia a 500 Hz de a) configuraciones de sensado capacitiva y resistiva en el intervalo $30\text{--}90^\circ\text{C}$ y b) el sensor resistivo durante ciclos secuenciales de calentamiento y enfriamiento.                                             | 85 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.41. a) Tiempo de respuesta y recuperación del sensor resistivo de temperatura durante un ciclo 30–60–30 °C, b) cambio en la resistencia normalizada de conductores CS–PEG–LrGO bajo flexión cíclica a 50 %, 75 % y 100 % de deformación, c) estabilidad de la resistencia a largo plazo del sensor durante 48 h, d) demostración de prueba de concepto de monitoreo de temperatura en el cuerpo con un sensor CS–PEG–LrGO montado en el antebrazo. . . . .                                                                                     | 86 |
| 3.42. a) Imágenes representativas de microscopía de fluorescencia de células U87-MG cultivadas sobre vidrio (Ctrl), CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO. Hoechst-33342 tiñe los núcleos celulares (azul), mientras que el acetato de fluoresceína (FDA) indica las células viables (verde), b) Análisis cuantitativo de la densidad celular de U87-MG en los mismos sustratos, expresado como células/mm <sup>2</sup> , c) Porcentaje de viabilidad celular medido como la proporción de células FDA-positivas respecto al número total de células . . . . . | 89 |

## Índice de tablas

|                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1. Comparativa de GO sintetizado en este trabajo con lo reportado en la bibliografía. . .                                                                                    | 47 |
| 3.2. Comparación de las bandas FTIR del TrGO obtenido en este trabajo con valores reportados en la literatura para materiales reducidos térmicamente a distintas temperaturas. | 52 |
| 3.3. Resumen de los parámetros clave de desempeño y la biocompatibilidad de sensores de temperatura basados en LrGO. . . . .                                                   | 82 |
| 3.4. Valores de conductividad $\sigma_0$ en el modelo VRH de Mott. . . . .                                                                                                     | 84 |
| 3.5. Características del sensor a partir de la respuesta en magnitud en el intervalo de temperatura estudiado . . . . .                                                        | 85 |



## Lista de Acrónimos

|      |                                                             |
|------|-------------------------------------------------------------|
| AFM  | microscopía de fuerza atómica                               |
| CS   | quitosano                                                   |
| DRX  | difracción de rayos X                                       |
| EDS  | espectroscopía de dispersión de energía                     |
| FDA  | diacetato de fluoresceína                                   |
| FTIR | espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier       |
| GO   | óxido de grafeno                                            |
| HrGO | óxido de grafeno reducido hidrotermalmente                  |
| IR   | infrarrojo                                                  |
| JCR  | Journal Citation Reports                                    |
| LrGO | óxido de grafeno reducido por láser                         |
| MEB  | microscopía electrónica de barrido                          |
| MTT  | bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio |
| NIR  | infrarrojo cercano                                          |
| NTC  | coeficiente de temperatura negativo                         |
| PEG  | polietilenglicol                                            |
| PTC  | coeficiente de temperatura positivo                         |
| rGO  | óxido de grafeno reducido                                   |
| TCR  | coeficiente de temperatura de la resistencia                |
| TrGO | óxido de grafeno térmicamente reducido                      |

|        |                                                                      |
|--------|----------------------------------------------------------------------|
| U87-MG | línea celular humana de glioblastoma                                 |
| UV-Vis | espectroscopía ultravioleta-visible                                  |
| VRH    | salto de rango variable                                              |
| XPS    | espectroscopía fotoelectrónica de rayos X                            |
| XTT    | 2,3-bis(2-metoxi-4-nitro-5-sulfofenil)-2H-tetrazolio-5-carboxanilida |

## Introducción

La medición precisa y confiable de la temperatura es un factor crítico en el sector salud, donde el monitoreo continuo de parámetros fisiológicos permite diagnósticos oportunos y el seguimiento de pacientes críticos [2]. Sin embargo, la transición de los dispositivos de medición clínica hacia tecnologías portátiles (wearables) enfrenta obstáculos derivados de la naturaleza de los materiales convencionales. Los sensores comerciales actuales, basados predominantemente en metales y semiconductores rígidos, presentan una incompatibilidad mecánica fundamental con el cuerpo humano: su incapacidad para deformarse impide un contacto íntimo con las superficies curvas de la piel, lo que genera errores de lectura por resistencia térmica de contacto y compromete la comodidad del usuario [3, 4].

A este desafío estructural se suma la necesidad de garantizar la biocompatibilidad y la estabilidad operativa. Muchos sensores flexibles reportados recientemente dependen de procesos de fabricación multietapa costosos o requieren el uso de salas limpias, lo que limita su escalabilidad industrial [5, 6]. Además, el desarrollo de dispositivos que mantengan una respuesta lineal y una alta sensibilidad sin verse afectados por factores ambientales, como la humedad del sudor, sigue siendo una brecha tecnológica abierta [7, 8]. Estas limitaciones han impulsado la búsqueda de materiales avanzados que integren propiedades biológicas y eléctricas de manera eficiente.

En este contexto, el óxido de grafeno reducido por láser (LrGO) integrado en precursores biológicos, surge como una alternativa eficaz. A diferencia de los métodos de síntesis química tradicionales, la escritura láser directa permite la definición geométrica y la reducción selectiva del óxido de grafeno en un solo paso sobre sustratos flexibles, simplificando la manufactura y eliminando la necesidad de agentes reductores químicos agresivos [9, 10]. Al combinar este material conductor con una matriz de hidrogel de quitosano, se obtiene un compósito que aprovecha la conductividad y estabilidad mecánica del LrGO junto con la afinidad biológica y capacidad de hidratación intrínsecas del biopolímero [11, 12].

Un aspecto determinante en el diseño de estos dispositivos es la gestión de la interfaz entre la fase conductora y la matriz polimérica. En los sensores basados en nanomateriales de carbono, la estabilidad de la red conductora bajo deformación mecánica es vital para evitar variaciones en la resistencia que no estén vinculadas a la temperatura. El uso de quitosano, reforzado con aditivos como el polietilenglicol (PEG), mejora la flexibilidad del compósito y actúa como una estructura de soporte que protege al grafeno, mejorando la repetibilidad de la señal eléctrica durante ciclos térmicos [13, 14].

En el contexto del monitoreo clínico no invasivo exige materiales que mantengan su integridad bajo condiciones de uso prolongado sobre la epidermis. La capacidad del hidrogel de quitosano para actuar como una plataforma verde y biodegradable, sumada a la respuesta eléctrica optimizada del LrGO, facilita la creación de dispositivos de bajo costo y alta fidelidad [15]. La validación de este sistema mediante la optimización de los parámetros láser consolida al compósito basado en quitosano como una solución viable para el desarrollo de nuevas herramientas de diagnóstico térmico en sistemas de seguimiento ambulatorio [16].

Con base en lo expuesto, la presente tesis se estructura en cuatro capítulos, una sección final y una sección de anexos, con el fin de desarrollar de manera ordenada los fundamentos, la estrategia

experimental y los alcances del material y dispositivo desarrollado. En el primer capítulo se establece el marco general de la investigación y se delimita la problemática que da origen al estudio. El segundo capítulo reúne el marco teórico y conceptual del trabajo. El tercer capítulo describe el enfoque metodológico empleado para la preparación de los materiales, la fabricación del dispositivo y su caracterización. El cuarto capítulo presenta los resultados obtenidos y su discusión, con énfasis en la relación entre la estructura, el desempeño funcional y la respuesta biológica del sistema desarrollado. Posteriormente, la sección final integra las conclusiones generales y las principales aportaciones derivadas del trabajo. Finalmente, en los anexos se incorpora el artículo JCR derivado de esta investigación, elaborado a partir de los hallazgos obtenidos.

## Planteamiento del problema

Los sensores de temperatura flexibles han adquirido una relevancia creciente en la investigación y el sector industrial debido a su capacidad de adaptación a superficies irregulares, bajo consumo energético y potencial de integración en sistemas de piel electrónica [17]. En aplicaciones que exigen un contacto prolongado con la epidermis, la biocompatibilidad de todos sus componentes material activo, sustrato, electrodos y encapsulado es un requisito fundamental para garantizar tanto la seguridad del usuario como la estabilidad funcional del dispositivo a largo plazo [5, 6].

Bajo este enfoque biomédico, los sensores de tipo resistivo han emergido como una solución eficiente, dado que su principio de operación permite traducir cambios térmicos en señales eléctricas medibles mediante la variación de la resistencia en su material sensible. Estructuralmente, estos dispositivos consisten en una red conductora depositada o incrustada en un sustrato polimérico [18]. En este contexto, las plataformas de naturaleza orgánica ofrecen ventajas competitivas frente a las inorgánicas, pues su suavidad mecánica reduce el riesgo de irritación cutánea y su compatibilidad con procesos de impresión de bajo costo facilita la producción a gran escala [19].

A pesar de estas ventajas, la literatura reporta que las rutas de fabricación predominantes presentan limitaciones técnicas que afectan la fiabilidad del dispositivo final. Actualmente, la obtención de estos sensores se basa principalmente en tres estrategias: el recubrimiento de sustratos flexibles, la formación de compósitos mediante la dispersión de rellenos conductores en matrices poliméricas y la funcionalización de elastómeros impresos en 3D [20]. No obstante, el enfoque basado en la mezcla directa de rellenos conductores enfrenta desafíos críticos: la dispersión no homogénea y la aglomeración de partículas generan una alta variabilidad eléctrica entre dispositivos y una deriva significativa de la señal. Además, la carga excesiva de material conductor suele deteriorar la flexibilidad y ductilidad del polímero, propiedades esenciales para la durabilidad del sensor en condiciones dinámicas sobre la piel.

A estas deficiencias de los materiales se suma la complejidad de los procesos de obtención. Muchos de los sistemas actuales dependen de protocolos multietapa, condiciones de sala limpia o equipos de alto costo, como la fotolitografía y la deposición en fase vapor, lo que restringe su escalabilidad industrial y accesibilidad económica [5]. Esta dificultad técnica contrasta con la necesidad clínica de

contar con dispositivos de manufactura sencilla, reproducible y de bajo costo.

Estas limitaciones impactan directamente en el compromiso entre la sensibilidad térmica y la estabilidad mecánica. Un sensor óptimo requiere un Coeficiente de Temperatura de Resistencia (TCR) elevado y lineal; sin embargo, la microestructura de la red conductora suele ser susceptible a perturbaciones físicas como flexión o compresión que alteran la lectura eléctrica. Mientras que las redes altamente percoladas favorecen la estabilidad, tienden a reducir el TCR; por el contrario, las configuraciones cercanas al umbral de percolación aumentan la sensibilidad a costa de una mayor histéresis y susceptibilidad al ruido. Lograr un equilibrio entre estos parámetros constituye el núcleo del desafío técnico actual.

Para resolver estos desafíos, es necesario implementar una estrategia de diseño que garantice la precisión estructural mediante la conversión fototérmica local, permitiendo delimitar la zona activa y controlar con exactitud la continuidad de la red conductora para estabilizar el TCR. Este enfoque debe priorizar la preservación mecánica al reducir al mínimo la carga global de relleno para mantener las propiedades elásticas del sustrato, integrando simultáneamente una arquitectura de electrodos con patrones interdigitados de geometría controlada que mejoren la resolución de la señal y mitiguen la interferencia por deformación física. Finalmente, la viabilidad del dispositivo depende de un procesamiento simplificado de un solo paso que, al prescindir de condiciones de sala limpia o reactivos tóxicos, facilite su escalabilidad y sostenibilidad clínica.

## Justificación

El desarrollo de nuevos materiales con propiedades mecánicas mejoradas particularmente compósitos flexibles y biocompatibles ha permitido el avance de la electrónica flexible, posibilitando la incorporación de capacidades de detección en superficies blandas y contornos irregulares. En este contexto, los sistemas rígidos convencionales, basados en placas de circuito impreso, resultan voluminosos, incómodos y presentan una adaptación deficiente al cuerpo humano, lo que limita su aplicación en dispositivos portátiles de uso prolongado. Los sensores resistivos de temperatura flexibles se perfilan como una solución pertinente para el monitoreo continuo sobre la piel, siempre que cumplan con requisitos esenciales: biocompatibilidad de todos sus componentes, bajo consumo energético, un coeficiente de temperatura de resistencia (TCR) elevado y estable en el rango fisiológico, respuesta lineal y baja histéresis.

Los enfoques más difundidos para la fabricación de estos sensores se basan en compósitos de matriz polimérica con rellenos conductores. Sin embargo, como se ha expuesto en el planteamiento del problema, esta estrategia presenta limitaciones inherentes: la dispersión no homogénea y la aglomeración del relleno generan una alta variabilidad en las características eléctricas entre dispositivos y deterioran propiedades mecánicas del polímero, como la flexibilidad y la resistencia. Adicionalmente, cuando las líneas conductoras carecen de una definición geométrica precisa, la señal pierde linealidad, aumenta el ruido y se compromete la estabilidad de la línea base. A estas dificultades se suma la complejidad de los procesos de fabricación reportados, que a menudo requieren múltiples etapas,

condiciones de sala limpia o equipos especializados de alto costo, limitando su escalabilidad y acceso.

Esta investigación aborda los puntos críticos señalados mediante una ruta alternativa. En lugar de dispersar un relleno conductor en toda la matriz, se genera la fase conductora de forma local utilizando reducción fototérmica inducida por láser sobre un compósito inicialmente no conductor (CS-PEG-GO). Este enfoque permite que la zona activa quede definida exclusivamente donde se necesita, reduciendo al mínimo la carga global de material conductor y conservando así las propiedades mecánicas y la biocompatibilidad inherentes del hidrogel de quitosano. En el mismo paso de escritura láser se define simultáneamente un patrón de electrodos interdigitado con control preciso del ancho y separación de las proyecciones, la longitud efectiva de las pistas conductoras y el número de interdigitaciones. Esta definición geométrica exacta optimiza el área activa y el recorrido de la señal, lo que se traduce en una mejora de la linealidad, la resolución, la inmunidad al ruido y la estabilidad de la línea base, además de mitigar la influencia de deformaciones mecánicas como flexiones o compresiones.

El resultado esperado es un sensor de temperatura resistivo, flexible y de naturaleza orgánica, biocompatible para uso prolongado en contacto con la piel, que exhiba un TCR alto y estable, baja histéresis y una señal confiable incluso bajo condiciones dinámicas. Su proceso de fabricación, al ser de un solo paso y no requerir equipos especializados ni salas limpias, permite obtener un dispositivo de costo competitivo y con potencial de escalabilidad. De esta forma, la investigación contribuye a cubrir la necesidad de sensores accesibles y de alto rendimiento para aplicaciones en monitoreo continuo de salud, interfaces piel-máquina y robótica blanda.

# Capítulo 1

## Marco teórico

El primer capítulo presenta los fundamentos científicos, conceptuales y tecnológicos del trabajo. Se abordan los principios de funcionamiento de los sensores resistivos de temperatura y los criterios de desempeño relevantes en dispositivos flexibles para aplicaciones en el ámbito biomédico. Asimismo, se describen la estructura y las propiedades del quitosano, el polietilenglicol, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido por láser, con énfasis en su función dentro de matrices compuestas para sensado. También se analizan la reducción láser del óxido de grafeno, los mecanismos fisicoquímicos involucrados y su efecto sobre la química superficial y la conductividad del material. Finalmente, se incluyen aspectos relacionados con biocompatibilidad, citotoxicidad *in vitro* y evaluación celular, como base para la interpretación de los resultados experimentales.

## 1.1. Antecedentes

El desarrollo de sensores de temperatura flexibles ha adquirido una relevancia notable en el ámbito de los dispositivos biomédicos y de la electrónica portátil, debido a la necesidad de contar con sistemas capaces de adaptarse de manera íntima y segura a superficies blandas, curvas y dinámicas, como la piel humana. A diferencia de los sensores convencionales, cuya rigidez estructural limita su conformabilidad y reduce su desempeño en aplicaciones de monitoreo continuo, los sensores flexibles se han concebido como una alternativa orientada a integrar biocompatibilidad, estabilidad mecánica y respuesta térmica confiable dentro del intervalo fisiológico [5, 6]. En este sentido, la transición desde plataformas rígidas hacia arquitecturas conformables no constituye únicamente una evolución en términos de materiales, sino también una reconfiguración de los criterios de diseño, fabricación y operación de los dispositivos de sensado térmico.

Bajo esta perspectiva, la literatura reciente permite identificar tres rutas tecnológicas predominantes en el desarrollo de sensores de temperatura flexibles: los dispositivos obtenidos mediante técnicas de impresión, las arquitecturas basadas en redes metálicas embebidas y los compósitos polímero–conductor. Cada una de estas aproximaciones ha contribuido de manera significativa al avance del campo, al tiempo que ha puesto de manifiesto limitaciones específicas relacionadas con la sensibilidad térmica, la estabilidad bajo deformación mecánica, la linealidad de la respuesta y la reproducibilidad entre dispositivos [5, 6]. Por ello, el análisis comparativo de estas estrategias resulta indispensable para contextualizar el enfoque desarrollado en la presente investigación.

En primer término, los sensores impresos basados en materiales carbonosos han demostrado un considerable potencial debido a su compatibilidad con procesos de fabricación escalables, su relativa simplicidad de obtención y su capacidad para integrarse sobre sustratos flexibles. En este tipo de dispositivos, el desempeño térmico depende en gran medida de la formulación de la tinta conductora, incluso por encima de la geometría específica de las líneas depositadas. Se ha reportado que una combinación adecuada entre composición de tinta y diseño del sensor permite alcanzar coeficientes de temperatura de resistencia del orden de  $1.13\ \%/^{\circ}\text{C}$  y una linealidad cercana a  $R^2 = 0.99$  [21]. No obstante, a pesar de estas ventajas, dichos sensores presentan una limitación importante asociada a la influencia de deformaciones mecánicas complejas sobre la señal eléctrica, ya que la resistencia base y el nivel de ruido pueden incrementarse bajo condiciones de flexión, radios de curvatura reducidos o sollicitaciones multiaxiales. Esta dependencia frente al entorno mecánico restringe su confiabilidad en aplicaciones donde el dispositivo debe permanecer adherido a la piel y operar bajo movimiento continuo [21].

En segundo término, las arquitecturas sustentadas en redes metálicas embebidas, particularmente aquellas basadas en nanohilos metálicos incorporados en matrices poliméricas, han mostrado ventajas sobresalientes en términos de transparencia óptica, espesor reducido y resistencia a la fatiga mecánica. Estos sistemas permiten obtener sensores ultradelgados con buena resolución térmica, tiempos de respuesta cortos y elevada estabilidad frente a ciclos repetidos de flexión. En particular, se han informado dispositivos basados en Ag NWs/PVDF con espesores del orden de  $5\ \mu\text{m}$ , transmitancia óptica



de 91.2 %, resolución térmica de 0.2 °C y estabilidad tras miles de ciclos de deformación, aunque con valores de TCR comprendidos entre 0.00361 y 0.00383 °C<sup>-1</sup>, inferiores a los alcanzados por algunos sistemas carbonosos [22]. Si bien el embebido de la red metálica favorece su adherencia al sustrato y contribuye a preservar la continuidad eléctrica del dispositivo, la reproducibilidad de esta estrategia depende de un control riguroso sobre la densidad, uniformidad y conectividad de la red conductora. En consecuencia, pequeñas variaciones microestructurales pueden modificar la resistencia base y afectar la estabilidad entre sensores nominalmente equivalentes [22].

Por otra parte, los compósitos polímero–conductor, denominados en ciertos casos compósitos inteligentes, constituyen una tercera línea de desarrollo orientada a combinar sensibilidad térmica con elevada deformabilidad mecánica. Estos sistemas emplean matrices poliméricas flexibles cargadas con materiales conductores y, en determinadas formulaciones, con aditivos iónicos que favorecen la dispersión de la fase activa y la estabilidad de la red conductora. Bajo este enfoque se han reportado sensores basados en TPU/PVDF/TFSI@CB con sensibilidades del orden de  $-1.24\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  en el intervalo de 55–85 °C, elongaciones de hasta 375 % y exactitudes de reconocimiento cercanas al 98 % mediante el uso de análisis de componentes principales y algoritmos de aprendizaje automático [23]. A pesar de estos resultados, subsiste una limitación de carácter estructural vinculada con la sensibilidad cruzada entre temperatura y estímulos mecánicos, particularmente en matrices con comportamiento piezoeléctrico. Esta condición compromete la selectividad de la medición térmica y hace necesario incorporar estrategias adicionales de desacoplamiento de señales para asegurar una lectura confiable [5, 23].

En conjunto, los antecedentes revisados evidencian que el avance en sensores de temperatura flexibles ha permitido mejorar de forma sustancial la adaptabilidad mecánica, la sensibilidad y la versatilidad de fabricación de estos dispositivos. Sin embargo, persisten desafíos asociados a la obtención simultánea de una elevada respuesta térmica, una adecuada estabilidad mecánica, baja histéresis, buena linealidad y una mínima susceptibilidad frente a perturbaciones externas. En consecuencia, la tendencia actual del campo se orienta hacia estrategias capaces de controlar con mayor precisión la formación y continuidad de la fase conductora, preservar la integridad estructural del sustrato flexible y simplificar las rutas de fabricación sin comprometer el desempeño funcional del sensor [5, 6]. Desde esta perspectiva, el diseño de sistemas que integren biocompatibilidad, robustez mecánica, estabilidad eléctrica y escalabilidad tecnológica constituye una línea de investigación prioritaria para el desarrollo de plataformas de medición de temperatura orientadas a aplicaciones biomédicas de nueva generación.

## 1.2. Óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafeno (GO) es un material derivado del grafeno (G) que se caracteriza por la incorporación de grupos funcionales oxigenados, como hidroxilo, epoxi y carboxilo, sobre su estructura laminar de carbono [24]. Estos grupos se unen covalentemente a la estructura y se distribuyen tanto en el plano basal como en los bordes de las láminas, como se observa en la Figura 1.1. El GO se

obtiene típicamente mediante la oxidación química del grafito en presencia de ácidos fuertes y agentes oxidantes, siguiendo rutas clásicas como los métodos de Brodie o Hummers–Offeman, entre otros [25]. Como consecuencia del proceso oxidativo, se altera la conjugación  $sp^2$  característica del grafeno y se incrementa la fracción de enlaces  $sp^3$ , lo que reduce la continuidad electrónica del sistema  $\pi$  y explica el marcado descenso de su conductividad, llegando a comportarse como un material aislante.

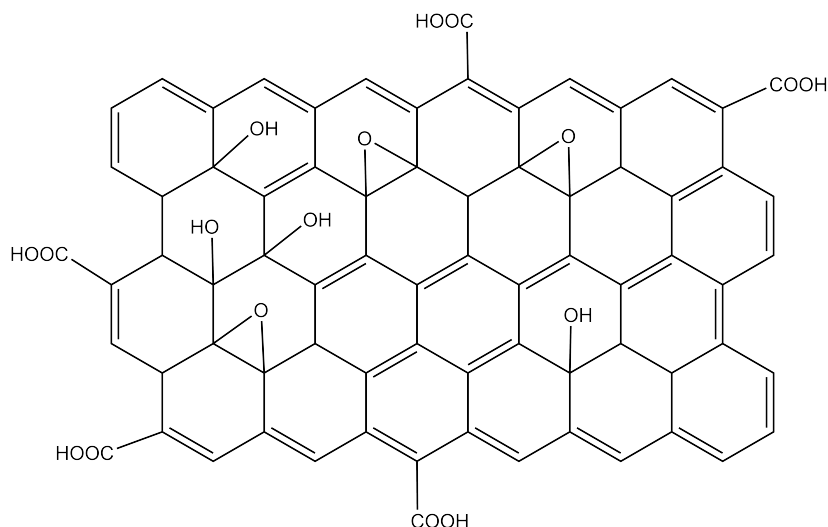


Figura 1.1: Estructura del óxido de grafeno.

La presencia de grupos oxigenados también modifica de forma significativa la interacción entre láminas. En particular, el GO se vuelve altamente hidrofílico y las fuerzas de Van der Waals interlaminares se debilitan, lo cual facilita la intercalación de moléculas de agua entre capas y aumenta la distancia interlaminar. Esta mayor separación, sumada a la afinidad con medios polares, permite que el GO se disperse y se exfolie con relativa facilidad en agua y en diversos solventes orgánicos polares cuando se aplica energía externa, por ejemplo, mediante ultrasonido. Por esta vía se obtienen dispersiones coloidales y, en condiciones adecuadas, hojas individuales o pocas capas de GO, lo que resulta especialmente relevante para su integración en películas delgadas, recubrimientos y compósitos.

### 1.3. Óxido de grafeno reducido (rGO)

El óxido de grafeno reducido (rGO) se obtiene a partir del óxido de grafeno (GO) mediante procesos de reducción orientados a remover, de forma parcial o controlada, los grupos funcionales oxigenados y a recuperar, en la medida de lo posible, la red conjugada del carbono. Desde el punto de vista estructural, la reducción incrementa la fracción de dominios  $sp^2$  a expensas de regiones  $sp^3$  generadas durante la oxidación, lo que favorece una recuperación significativa de la conductividad eléctrica respecto al GO, si bien dicha restauración suele ser parcial y heterogénea. Para producir rGO se emplean rutas químicas (CrGO), térmicas (TrGO), hidrotermales (HrGO) y, de manera particularmente atractiva para la integración en dispositivos, la reducción asistida por láser (LrGO).

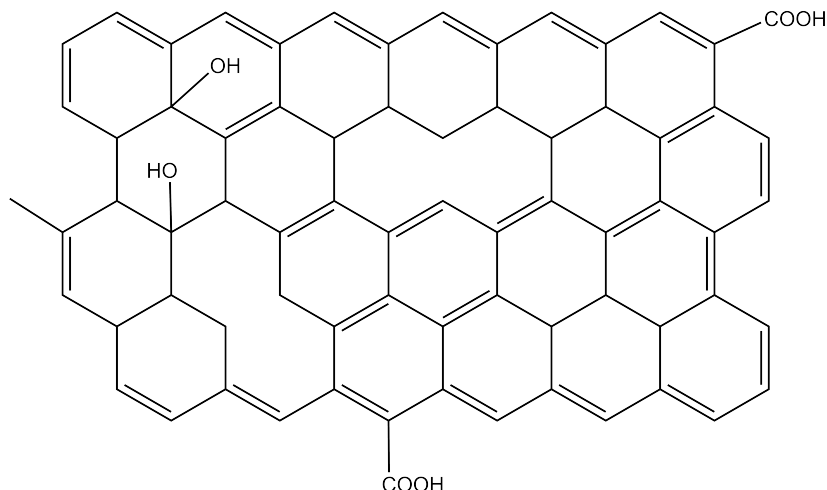


Figura 1.2: Estructura del óxido de grafeno reducido.

La reducción química se basa en el uso de agentes reductores que promueven la eliminación de especies oxigenadas y la recuperación parcial de la conjugación. Entre los reactivos comúnmente empleados se encuentran el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), la hidroquinona ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ) y la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). El uso de hidracina para este propósito fue reportado de manera temprana y continúa utilizándose debido a que puede realizarse a temperatura ambiente o con calentamiento moderado y sin equipamiento especializado [26]. En contraste, la reducción térmica requiere temperaturas elevadas, típicamente en el intervalo de  $500\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  [27, 28]. En este caso, la descomposición de grupos oxigenados genera especies gaseosas ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) cuya expansión favorece simultáneamente la exfoliación y la reducción del material. La reducción hidrotermal, por su parte, se realiza en medio acuoso bajo condiciones de temperatura y presión elevadas, y se utiliza cuando se busca mantener un procesamiento en solución y una remoción progresiva de oxígeno, aunque el grado de reducción depende fuertemente de las condiciones de operación.

Una alternativa con creciente relevancia en la fabricación de dispositivos es la reducción asistida por láser, proceso mediante el cual el GO se transforma en óxido de grafeno reducido por láser (LrGO). En este enfoque, una película o recubrimiento de GO se irradia con un haz láser y la energía óptica se convierte en calentamiento altamente localizado (mecanismo fototérmico), induciendo desoxigenación y reordenamiento estructural en la zona iluminada. Como resultado, el GO inicialmente aislante puede transformarse, de forma localizada, en LrGO conductor mediante la expulsión de especies volátiles derivadas de los grupos oxigenados. Este proceso permite convertir directamente un material inicialmente procesable y dispersable (GO) en un patrón conductor de LrGO sobre el sustrato, sin etapas adicionales de lavado, agentes químicos reductores o tratamientos globales de alta temperatura, lo que representa una ventaja significativa desde el punto de vista de integración tecnológica [29, 30].

Una característica distintiva de la reducción por láser es su capacidad de control espacial y de ajuste fino de propiedades mediante parámetros de irradiación. Variables como potencia, longitud de onda, fluencia, tamaño de spot, velocidad de barrido y número de pasadas determinan el grado de

reducción y, por tanto, el nivel de conductividad y la densidad de defectos del LrGO resultante. En términos funcionales, esto habilita la transición continua desde regiones de GO poco conductoras hacia zonas de LrGO altamente conductoras, permitiendo definir, en un mismo sustrato, pistas, electrodos y regiones activas con resistencias diferenciadas. Además, la reducción por láser puede inducir microestructuras porosas o texturizadas asociadas al calentamiento rápido y a la liberación de gases, lo que incrementa el área superficial efectiva y resulta útil cuando se busca maximizar la interacción interfacial en aplicaciones de sensado [31].

En el contexto de dispositivos, la reducción láser (fototérmica) destaca por ser un método de escritura directa: posibilita el micropatronado de LrGO con precisión espacial, facilita la prototipación rápida y puede integrarse como etapa final de fabricación para definir geometrías conductoras exactamente donde se requieren. Por estas razones, se ha adoptado ampliamente en la elaboración de estructuras tipo resistores, electrodos y redes conductoras basadas en LrGO, donde el control local de la conductividad es un requisito clave.

A pesar de la recuperación parcial de la conjugación, los distintos métodos de reducción, como el químico, térmico, hidrotermal y por láser, pueden introducir o conservar defectos estructurales, tales como vacantes, perforaciones y grupos funcionales remanentes, como se sugiere en la Figura 1.2. En consecuencia, la restauración completa de la red basal tipo grafeno no suele alcanzarse; por ello, el control del balance entre eliminación de oxígeno, preservación estructural y densidad de defectos continúa siendo determinante para obtener materiales reducidos con propiedades reproducibles.

## 1.4. Redes poliméricas tridimensional

### 1.4.1. Hidrogel

Un hidrogel es una red tridimensional formada por polímeros de origen natural o sintético capaz de absorber agua y aumentar su volumen, dando lugar a materiales blandos y elásticos que retienen una fracción significativa de líquido sin disolverse [32]. Esta capacidad de hinchamiento se asocia con la presencia de grupos hidrofílicos a lo largo de las cadenas poliméricas, tales como hidroxilo (OH), carboxilo (COOH), amida (CONH<sub>2</sub>) y sulfónico (SO<sub>3</sub>H), los cuales favorecen la hidratación por interacciones polímero-agua [33].

Los hidrogeles pueden clasificarse atendiendo a distintos criterios: el tipo de entrecruzamiento que estabiliza la red (físico o químico), la naturaleza del polímero (biopolímeros o polímeros sintéticos), la escala estructural del gel (macrogel o microgel) y el tipo de disolvente asociado al sistema (hidrogel, aerogel, xerogel, gel liotrópico u organogel). En términos de formación, la red tridimensional suele generarse a partir de soluciones concentradas donde la polimerización o la gelificación promueven un entramado espacial sostenido por interacciones no covalentes o por enlaces covalentes, según el método de síntesis. En este marco, la selección de monómeros o unidades poliméricas resulta relevante, ya que su química determina la densidad de grupos funcionales disponibles y, por tanto, la capacidad de absorción de disolventes y la estabilidad del gel [32]. Esto es particularmente importante cuando se

emplean biopolímeros con grupos reactivos, como el quitosano, que permiten ajustar la formación de red y su comportamiento de hinchamiento.

### 1.4.2. Quitosano (CS)

El quitosano (CS) es un polisacárido lineal que se obtiene a partir de la quitina mediante la remoción parcial de los grupos acetilo, proceso conocido como desacetilación (Figura 1.3). De manera general, el quitosano se describe como un copolímero constituido por unidades de *N*-acetil-*D*-glucosamina y *D*-glucosamina, enlazadas por enlaces glicosídicos  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). La proporción relativa de estas unidades, así como su distribución a lo largo de la cadena, depende del grado de desacetilación y del método de obtención.

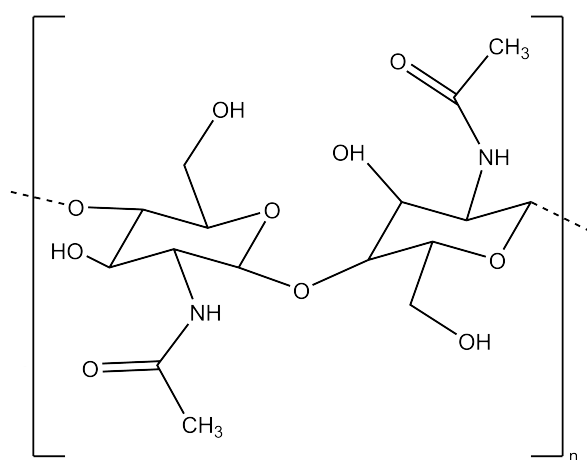


Figura 1.3: Estructura química de la quitina.

En sentido estricto, el quitosano no corresponde a una molécula única, sino a una familia de materiales que varían en composición, masa molecular y grado de desacetilación. Un criterio práctico para distinguirlo de la quitina es su capacidad de disolverse en medios ácidos (por ejemplo, ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), atribuida a la protonación de grupos amino y al consecuente aumento de solubilidad [34].

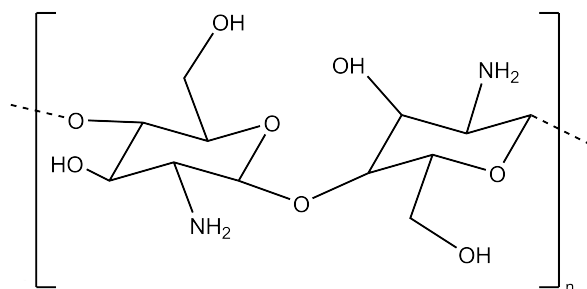


Figura 1.4: Estructura química del quitosano.

A nivel supramolecular, las cadenas de quitosano pueden organizarse de manera antiparalela formando dominios estabilizados por enlaces de hidrógeno; la presencia de agua intercalada contribuye a la estabilidad de esta organización. Sin embargo, para obtener estructuras más estables en medios acuosos y mejorar el desempeño mecánico del material, suele recurrirse al entrecruzamiento, especialmente de tipo covalente, que reduce la solubilidad y favorece la gelificación. La fuente de la quitina y el procedimiento de desacetilación determinan las propiedades finales del quitosano, lo que explica su amplio uso en matrices para ingeniería de tejidos y sistemas de liberación controlada [35].

#### 1.4.3. Polietilenglicol (PEG)

El polietilenglicol (PEG) es un polímero hidrofílico cuya estructura química se muestra en la Figura 1.5. Se ha empleado ampliamente en campos farmacéuticos y biomédicos debido a su solubilidad en agua y en diversos disolventes orgánicos, así como por propiedades asociadas a biocompatibilidad, biodegradabilidad y baja toxicidad. Además, su química relativamente versátil permite modificaciones y funcionalizaciones que facilitan su integración en redes poliméricas. En el contexto de hidrogeles, el PEG se considera especialmente adecuado para promover entrecruzamiento y formación de enlaces covalentes entre cadenas, contribuyendo al control de la arquitectura de la red [36].

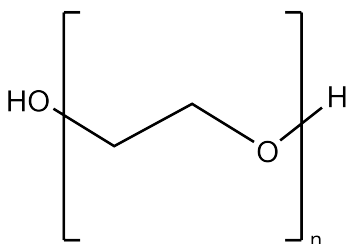


Figura 1.5: Estructura química del polietilenglicol.

#### 1.4.4. Hidrogel de quitosano–polietilenglicol (CS–PEG)

El diseño de hidrogeles CS–PEG responde a la necesidad de combinar la funcionalidad química del quitosano con la hidrofiliidad y estabilidad del PEG, de manera que la red resultante presente propiedades ajustables para aplicaciones biomédicas. El entrecruzamiento es una estrategia central en este tipo de sistemas, ya que permite incrementar la resistencia mecánica, reducir la solubilidad y modular la respuesta reológica del material. En general, se han investigado múltiples agentes y enfoques de entrecruzamiento para redes basadas en quitosano, pero la incorporación de PEG destaca por su carácter hidrofílico, biocompatible y biodegradable, así como por su naturaleza neutra, que contribuye a minimizar interacciones no deseadas entre componentes y favorece formulaciones más estables [37].

Una limitación del quitosano es su baja solubilidad en agua; sin embargo, esta restricción puede mitigarse mediante modificaciones químicas o por combinación con polímeros hidrofílicos. En ese

sentido, el PEG facilita la obtención de redes con mayor afinidad por el agua, con capacidad de hinchamiento controlable y con propiedades mecánicas ajustables mediante la composición y el grado de entrecruzamiento. Como resultado, los hidrogeles CS-PEG pueden formularse para equilibrar hidratación, estabilidad y flexibilidad, atributos esenciales para matrices blandas en contacto con tejido.

#### **1.4.5. Hidrogel compuesto de quitosano-polietilenglicol-óxido de grafeno (CS-PEG-GO)**

El hidrogel compuesto CS-PEG-GO se obtiene al incorporar óxido de grafeno (GO) dentro de una red CS-PEG, ya sea antes o durante el proceso de gelificación, con el propósito de modificar la respuesta del material sin perder la naturaleza altamente hidratada característica de un hidrogel. En estos sistemas, la matriz CS-PEG proporciona un entorno hidrofílico y biocompatible, mientras que el GO aporta láminas con elevada área superficial y grupos oxigenados, como hidroxilo, epoxi y carboxilo, capaces de interactuar con la red polimérica. Como se muestra en la Figura 1.6, estas interacciones pueden presentarse en forma de enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas, dependiendo de la ruta de síntesis, enlaces covalentes, lo que incrementa la cohesión de la red y favorece un efecto de refuerzo [38].

Desde el punto de vista de la formación, el GO se dispersa en un medio compatible e ingresa a la matriz durante la gelificación, quedando distribuido en forma de láminas dentro del volumen del hidrogel. La presencia de GO puede actuar como fase de refuerzo y como modulador microestructural, afectando parámetros como la estabilidad mecánica, el grado de hinchamiento y el transporte de agua. No obstante, la respuesta final depende de la fracción de GO y de su estado de dispersión: contenidos moderados suelen favorecer mejoras sin comprometer la continuidad de la red, mientras que concentraciones elevadas pueden inducir agregación y heterogeneidad, lo que impacta la uniformidad del hidrogel y su desempeño. Por ello, el control del proceso de dispersión y gelificación resulta determinante para obtener hidrogeles compuestos CS-PEG-GO reproducibles y con propiedades ajustadas a la aplicación objetivo [39].

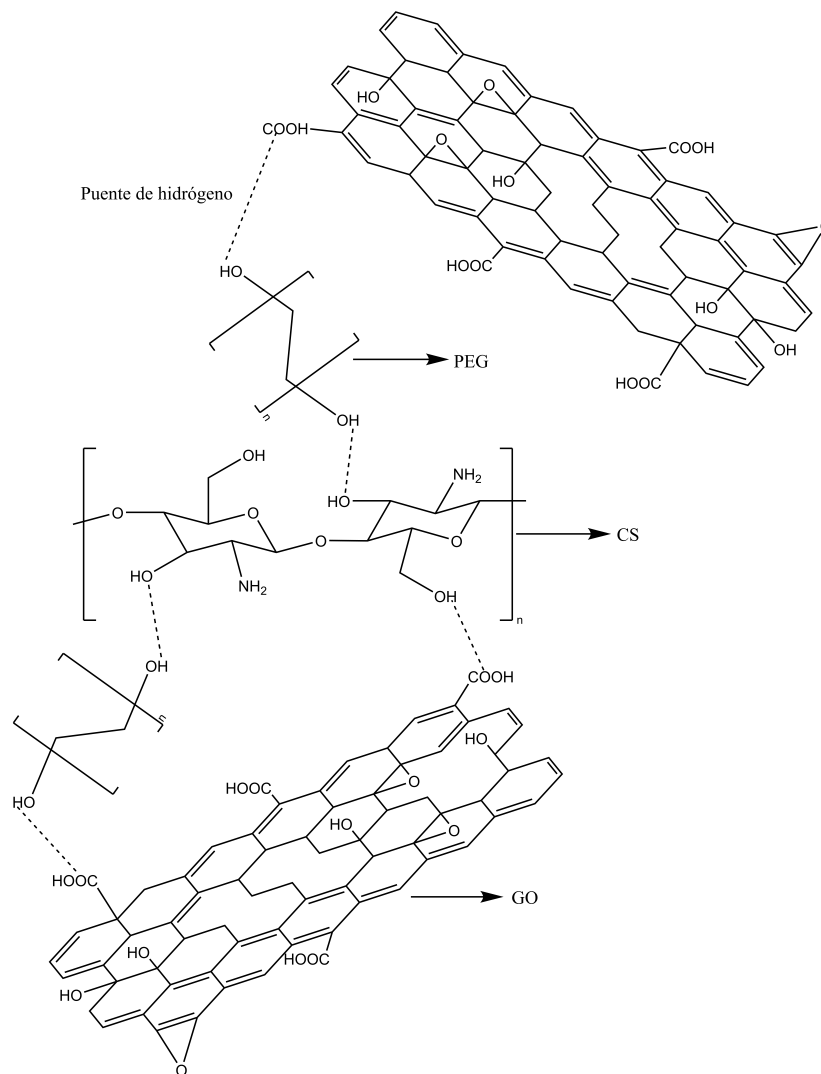


Figura 1.6: Representación esquemática de las interacciones entre CS, PEG y GO en el hidrogel compuesto.

## 1.5. Mecanismo de percolación

Los polímeros conductores son de gran importancia en la creación de nuevos dispositivos electrónicos flexibles, el cual implica una reducción drástica en su banda de energía prohibida, es decir pasa de ser aislante a conductor eléctrico, lo anterior se logra a través de una cierta cantidad de carga conductora, también conocida como punto de umbral de percolación, por lo cual existe una dependencia con el relleno conductor eléctrico (inverso de la resistividad) ya sea metal en polvo, carbón negro, grafeno, nanotubos de carbón (CNTs), etc.

Esta dependencia es muy grande, ya que se conoce que la resistividad eléctrica no disminuye continuamente con el incremento del contenido del relleno [40], hasta que se logra alcanzar el punto de umbral de percolación, momento en el cual las cadenas y redes de partículas del relleno conductor



tiene contacto entre sí en la matriz polimérica como se observa en la Figura 1.7.

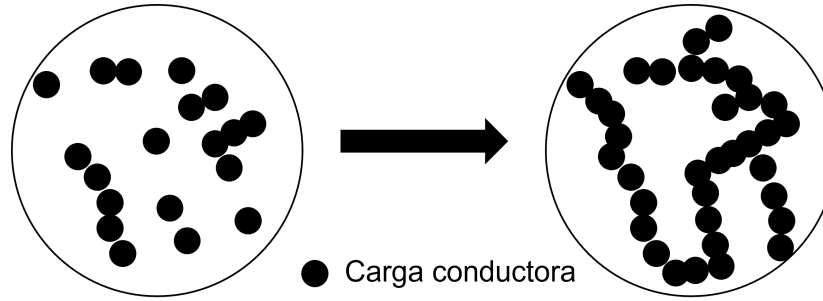


Figura 1.7: Punto de umbral de percolación en un polímero conductor.

Tal es el caso de los polímeros conductores con relleno de óxido de grafeno reducido, que requieren entre el 6 % en peso [41] y el 7 % en peso [42] respecto al peso del polímero para alcanzar el umbral de percolación y mejorar la conductividad eléctrica.

De acuerdo con los mecanismos de transducción, los sensores de presión flexibles se clasifican en piezoresistivos, capacitivos y piezoeléctricos; cada uno de estos métodos posee características propias que se presentan a continuación.

## 1.6. Clasificación de sensores según el principio de operación

En sensores orgánicos biocompatibles, la clasificación por principio de operación se sustenta en el concepto de transducción, entendido como la conversión de un estímulo físico del entorno en una señal eléctrica cuantificable. En aplicaciones vestibles y de interfaz piel–dispositivo, los estímulos de mayor interés suelen ser de naturaleza térmica (temperatura por contacto, gradientes térmicos, variaciones temporales de temperatura o radiación infrarroja incidente) y mecánica (presión o esfuerzo aplicado). En consecuencia, el principio de operación de cada sensor se describe mediante la variable de entrada que codifica y la magnitud eléctrica de salida (resistencia, capacitancia, corriente o voltaje), la cual posteriormente se acondiciona y calibra para obtener una lectura interpretable.

### 1.6.1. Sensores térmicos

En el sensado térmico orgánico, la variable de entrada puede ser: (i) la temperatura por contacto  $T$ , (ii) una diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre dos regiones, (iii) la variación temporal de la temperatura  $\frac{dT}{dt}$ , o (iv) la radiación infrarroja incidente. Estas variables se transducen a señales eléctricas mediante mecanismos termorresistivos, termoelectrónicos, piroeléctricos o de detección por radiación. En este contexto, los materiales orgánicos y carbonosos más estudiados incluyen polímeros conductores y semiconductores orgánicos, así como nanomateriales derivados de grafeno; entre estos, el óxido de grafeno reducido por láser (rGO) destaca por su elevada área superficial, conductividad ajustable y facilidad para integrarse en películas delgadas y compósitos, actuando como capa sensible, modificador de transporte o electrodo [43, 44].

### 1.6.1.1. Sensor termorresistivo (termistores NTC y PTC)

El principio termorresistivo describe el funcionamiento de un elemento cuya resistencia eléctrica depende de la temperatura; por ello, la transducción fundamental es  $T \rightarrow R(T)$  [5]. En sensores orgánicos biocompatibles,  $R(T)$  se ve influida por el transporte de carga en la matriz orgánica o compuesta (movilidad, densidad efectiva de portadores y conectividad de rutas conductoras). En particular, LrGO se emplea con frecuencia como fase conductora o capa funcional para formar redes percolantes sensibles a la temperatura [45], o como componente en compósitos con polímeros, permitiendo ajustar la sensibilidad y la estabilidad de la respuesta. La resistencia del sensor se determina a partir de mediciones eléctricas básicas:

$$R = \frac{V}{I} \quad (1.1)$$

donde  $R$  es la resistencia (en  $\Omega$ ),  $V$  el voltaje medido en el sensor (en V) e  $I$  la corriente que circula (en A). En la práctica, el sistema registra  $V$  o  $I$  y, mediante el modelo del circuito y una curva de calibración, convierte el valor de  $R$  a temperatura.

En un termistor de coeficiente de temperatura negativo (NTC = *Negative Temperature Coefficient*), la resistencia disminuye cuando la temperatura aumenta; funcionalmente, el calentamiento favorece la conducción eléctrica, ya sea por activación térmica de portadores o por disminución de barreras de conducción. Su dependencia característica puede expresarse como:

$$R(T) = R_0 \exp \left[ B \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (1.2)$$

donde  $R(T)$  es la resistencia a la temperatura absoluta  $T$  (en K),  $R_0$  es la resistencia a una temperatura de referencia  $T_0$  y  $B$  (en K) es una constante asociada con la sensibilidad térmica del termistor. Debido a que esta respuesta suele ser no lineal, la conversión de resistencia a temperatura,  $R \rightarrow T$ , se realiza habitualmente mediante procedimientos de calibración dentro del intervalo de operación [46].

En un termistor de coeficiente de temperatura positivo (PTC = *Positive Temperature Coefficient*), la resistencia aumenta con la temperatura; en términos funcionales, el calentamiento incrementa la oposición al transporte de carga, ya sea por mayor dispersión o por modificaciones en la conectividad efectiva del material, de modo que el aumento de  $T$  se traduce en un aumento de  $R$ . En intervalos donde una aproximación lineal resulta adecuada, este comportamiento puede describirse mediante:

$$R(T) = R_0 [1 + \alpha (T - T_0)] \quad (1.3)$$

donde  $\alpha$  (en  $K^{-1}$  o  $^{\circ}C^{-1}$ ) representa el cambio relativo de la resistencia por unidad de temperatura. Como se muestra en la Figura 1.8, el principio termorresistivo puede manifestarse mediante una respuesta creciente de la resistencia con la temperatura, característica de un comportamiento PTC, o mediante una respuesta decreciente, característica de un comportamiento NTC.

En arquitecturas orgánicas, el rGO puede contribuir a este comportamiento al modificar la microestructura conductora y las barreras interfaciales, sin alterar el principio esencial de transducción, en

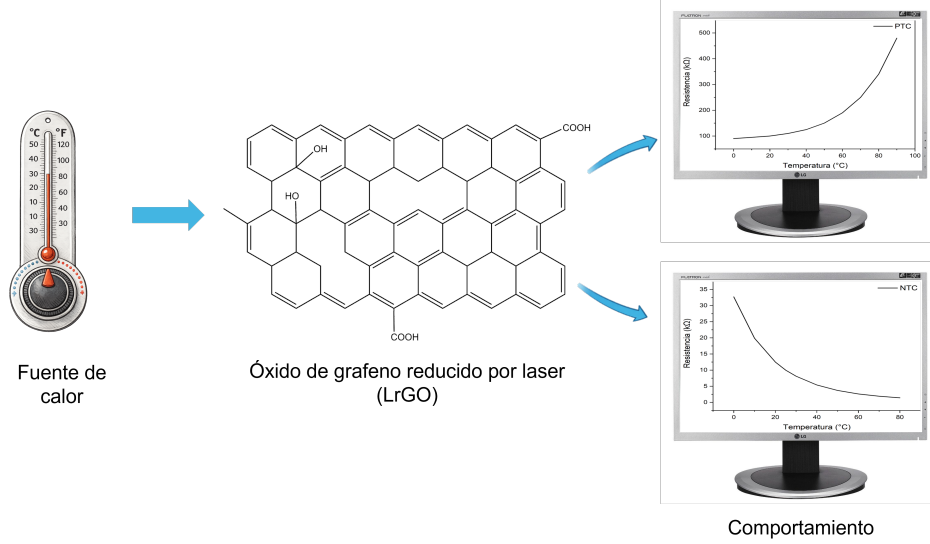


Figura 1.8: Representación esquemática del principio termorresistivo en materiales basados en LrGO. El estímulo térmico modifica la resistencia eléctrica del sistema, generando respuestas características de tipo PTC, donde la resistencia aumenta con la temperatura, y de tipo NTC, donde la resistencia disminuye con la temperatura.

el cual la salida eléctrica se expresa como una variación de resistencia en función de la temperatura. Para transformar el cambio resistivo en una señal directa de voltaje (magnitud comúnmente adquirida), el termistor se integra en un divisor de voltaje. Si  $R(T)$  se conecta en serie con una resistencia fija  $R_{ref}$  y se aplica un voltaje  $V_{in}$ , el voltaje de salida puede expresarse como:

$$V_{out} = V_{in} \frac{R(T)}{R(T) + R_{ref}} \quad (1.4)$$

donde  $V_{out}$  es el voltaje medido (en V). Así, la cadena de transducción se resume como  $T \rightarrow R(T) \rightarrow V_{out}$ .

#### 1.6.1.2. Sensor termoeléctrico

El sensor termoeléctrico convierte un gradiente térmico en un voltaje, por lo que su transducción principal es  $\Delta T \rightarrow V$ . Su funcionamiento se basa en el efecto Seebeck: cuando dos regiones del dispositivo se encuentran a temperaturas distintas, se genera una diferencia de potencial asociada al transporte y redistribución de portadores, como se muestra en la Figura 1.9 [47].

En sistemas orgánicos, materiales como polímeros conductores y compósitos con nanocarbonos (incluyendo LrGO) se investigan ampliamente para ajustar el coeficiente Seebeck y la conductividad eléctrica, manteniendo flexibilidad y procesabilidad [48]. En forma operativa, el voltaje en circuito abierto se aproxima por:

$$V_{oc} = S \Delta T \quad (1.5)$$

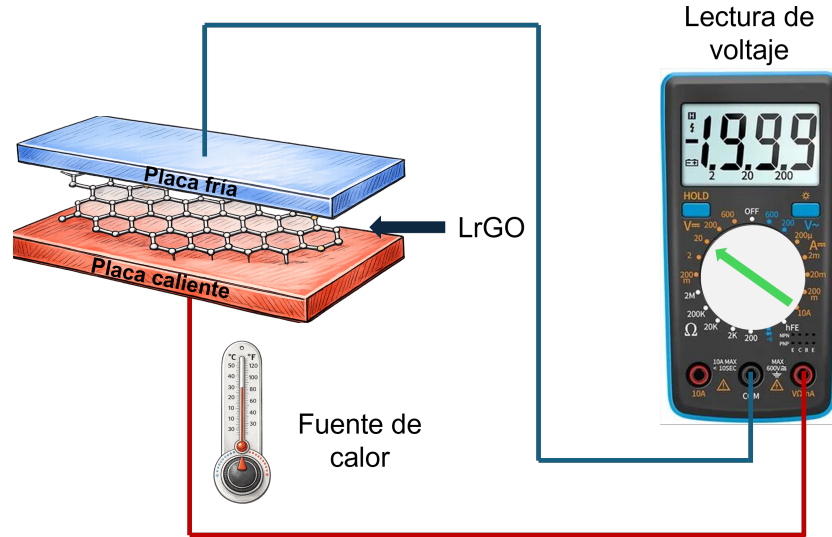


Figura 1.9: Esquema de la transducción termoelectrica en LrGO por efecto Seebeck.

donde  $V_{oc}$  es el voltaje en circuito abierto (en V),  $S$  es el coeficiente Seebeck efectivo (en  $V K^{-1}$ ) y  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura entre las dos zonas (en K o  $^{\circ}C$ ). En consecuencia, la señal no representa una temperatura absoluta en un punto, sino la diferencia térmica mantenida entre dos regiones del dispositivo.

### 1.6.1.3. Sensor piroeléctrico

El sensor piroeléctrico transduce cambios temporales de temperatura en señal eléctrica; su característica funcional esencial es que responde a  $\frac{dT}{dt}$  y no a un valor estacionario de  $T$ , como se muestra en la Figura 1.10 [49].

En plataformas orgánicas biocompatibles se emplean con frecuencia polímeros piroeléctricos y LrGO suele incorporarse como electrodo flexible o capa absorbente para favorecer el acoplamiento térmico o radiativo [50], sin modificar el hecho de que la señal surge por variaciones térmicas. El funcionamiento se describe mediante:

$$i_p = p A \frac{dT}{dt} \quad (1.6)$$

donde  $i_p$  es la corriente piroeléctrica (en A),  $p$  es el coeficiente piroeléctrico (en  $C m^{-2} K^{-1}$ ),  $A$  es el área activa (en  $m^2$ ) y  $\frac{dT}{dt}$  es la tasa de cambio de temperatura (en  $K s^{-1}$ ). Esta relación implica que, si la temperatura se estabiliza, entonces  $\frac{dT}{dt} \approx 0$  y la señal tiende a desaparecer. Para obtener un voltaje medible, la corriente suele convertirse mediante una capacitancia efectiva  $C$  del circuito de lectura:

$$V_{out}(t) = \frac{1}{C} \int i_p(t) dt \quad (1.7)$$

donde  $V_{out}(t)$  es el voltaje de salida (en V) y  $C$  la capacitancia efectiva (en F). De este modo, el funcionamiento se describe como  $\frac{dT}{dt} \rightarrow i_p \rightarrow V_{out}(t)$ .



Figura 1.10: Esquema de la transducción piroeléctrica en LrGO.

#### 1.6.1.4. Sensor por radiación infrarroja (IR)

En el sensado infrarrojo, la entrada no corresponde directamente a una temperatura por contacto, sino a la radiación térmica emitida por los cuerpos y recibida por el detector. De manera global, la potencia radiada puede describirse mediante la ley de Stefan–Boltzmann, como se ilustra en la Figura 1.11:

$$P = \varepsilon_{\text{em}} \sigma A T^4 \quad (1.8)$$

donde  $P$  es la potencia radiada (en W),  $\varepsilon_{\text{em}}$  es la emisividad (adimensional),  $\sigma$  es la constante de Stefan–Boltzmann (en  $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$ ),  $A$  es el área efectiva (en  $\text{m}^2$ ) y  $T$  es la temperatura absoluta (en K) [51].

En sensores orgánicos biocompatibles, LrGO se estudia extensamente como capa absorbente o fototérmica, o como material funcional en detectores tipo bolométrico, debido a su capacidad para convertir radiación incidente en cambios térmicos locales [52]. Operativamente, el funcionamiento consiste en absorber radiación sobre un elemento delgado y convertirla en señal eléctrica por dos mecanismos. En la ruta térmica, la radiación absorbida produce un aumento o una modulación de la temperatura del elemento sensible; ese cambio se transduce mediante un mecanismo termorresistivo ( $T \rightarrow R$ ) o piroeléctrico ( $\frac{dT}{dt} \rightarrow i$ ). En la ruta fotónica (más común en NIR que en IR térmico lejano), la radiación genera portadores en el material activo y aparece una fotocorriente o una fotoconductividad; en ambos casos, el esquema se mantiene: radiación IR incidente  $\rightarrow$  variable interna del material (temperatura o portadores)  $\rightarrow$  señal eléctrica medible.

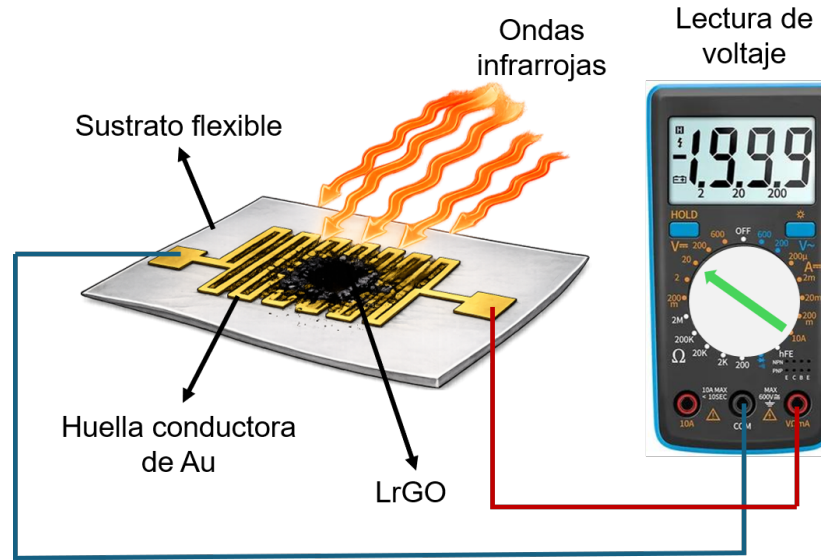


Figura 1.11: Esquema de la transducción por radiación infrarroja.

### 1.6.2. Sensores de presión flexibles

En sensores orgánicos biocompatibles destinados a aplicaciones vestibles o de interfaz piel–dispositivo, la presión se interpreta como una excitación mecánica externa (fuerza por unidad de área) que induce deformación en una estructura flexible. El objetivo de la transducción es convertir dicha deformación en una magnitud eléctrica medible. En estas plataformas, materiales orgánicos y nanocarbons, particularmente rGO, se investigan ampliamente por su compatibilidad con películas delgadas y compósitos deformables, actuando como fase conductora o electrodo, sin alterar el principio físico de conversión estímulo–señal.

#### 1.6.2.1. Sensores de presión piezorresistivos

El método de transducción piezorresistivo se fundamenta en que la aplicación de presión sobre la superficie del sensor produce una deformación mecánica (compresión, flexión o elongación) que modifica su resistencia eléctrica, generando así una señal eléctrica proporcional al estímulo aplicado, como se ilustra en la Figura 1.12 [53]. En sensores orgánicos, rGO se utiliza de forma recurrente como red conductora sensible a la deformación: la presión altera la distancia o el contacto entre láminas o dominios conductores, modificando rutas percolantes y, por tanto, la resistencia medida. Desde una perspectiva funcional, la resistencia del elemento sensible puede entenderse como:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (1.9)$$

donde  $R$  es la resistencia (en  $\Omega$ ),  $\rho$  es la resistividad del material (en  $\Omega \text{ m}$ ),  $L$  es la longitud efectiva del camino conductor y  $A$  es el área efectiva de sección transversal. Bajo una fuerza externa, la geometría del camino conductor puede cambiar (variación de  $L$  y/o  $A$ ) y, adicionalmente, en materiales

compuestos puede variar la conectividad de la red conductora, traduciéndose en una variación  $\Delta R$ . En consecuencia, la cadena de transducción se resume como: presión  $\rightarrow$  deformación  $\rightarrow \Delta R$  (y, mediante el circuito de lectura,  $\rightarrow \Delta V$ ).

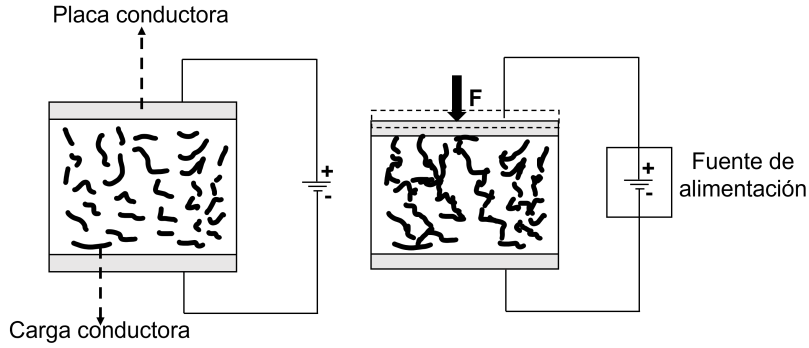


Figura 1.12: Principio de funcionamiento del sensor piezorresistivo.

#### 1.6.2.2. Sensores de presión capacitivos

En la transducción capacitiva, la presión aplicada se convierte en un cambio de capacitancia. En arquitecturas orgánicas biocompatibles, rGO se estudia frecuentemente como electrodo flexible, mientras que la señal se origina por la variación geométrica del capacitor bajo carga [54]. Un sensor capacitivo de presión se modela, en primera aproximación, como un capacitor de placas paralelas:

$$C = \varepsilon_d \frac{A}{d} \quad (1.10)$$

donde  $C$  es la capacitancia (en F),  $\varepsilon_d$  es la permitividad efectiva del dieléctrico (en  $\text{F m}^{-1}$ ),  $A$  es el área efectiva de solapamiento entre electrodos y  $d$  es la separación efectiva entre placas. El funcionamiento se basa en que la fuerza aplicada deforma la estructura, modificando principalmente  $d$  (y, en algunos diseños,  $A$ ), y produciendo una variación  $\Delta C$  medible. Por ello, la cadena de transducción se resume como: presión  $\rightarrow$  deformación geométrica  $\rightarrow \Delta C$  (y mediante el circuito de lectura,  $\rightarrow \Delta V$  o variación de frecuencia o tiempo).

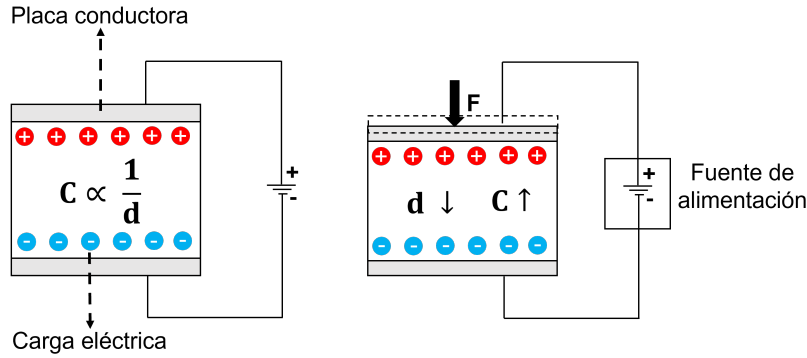


Figura 1.13: Principio de funcionamiento del sensor capacitivo.

### 1.6.2.3. Sensores de presión piezoeléctricos

La transducción piezoeléctrica se basa en materiales que, al ser sometidos a un esfuerzo mecánico, generan una separación de cargas internas y, por tanto, una polarización eléctrica observable en sus superficies opuestas, como se presenta en la Figura 1.14. En plataformas orgánicas biocompatibles, es común integrar electrodos flexibles basados en nanocarbonos; en particular, rGO se emplea con frecuencia como electrodo o capa conductora compatible con deformación, mientras que la señal proviene del efecto piezoeléctrico del material activo [55]. En términos funcionales, la presión o fuerza normal aplicada se convierte en señal eléctrica mediante la generación de carga:

$$Q = d F \quad (1.11)$$

donde  $Q$  es la carga generada (en C),  $d$  es el coeficiente piezoeléctrico efectivo (en  $\text{C N}^{-1}$ ) y  $F$  es la fuerza aplicada (en N). Si el sensor se conecta a una capacitancia efectiva  $C$  de la estructura y/o del circuito de lectura, el voltaje de salida puede interpretarse como:

$$V_{\text{out}} = \frac{Q}{C} \quad (1.12)$$

donde  $V_{\text{out}}$  es el voltaje (en V). Debido a mecanismos de fuga y relajación dieléctrica, la respuesta piezoeléctrica se emplea principalmente para estímulos dinámicos (cambios de presión o vibraciones), ya que la señal tiende a decaer bajo cargas estrictamente estáticas; por ello, la cadena de transducción se resume como: presión o esfuerzo  $\rightarrow$  polarización  $\rightarrow Q$  (y mediante el circuito,  $\rightarrow V_{\text{out}}$ ).



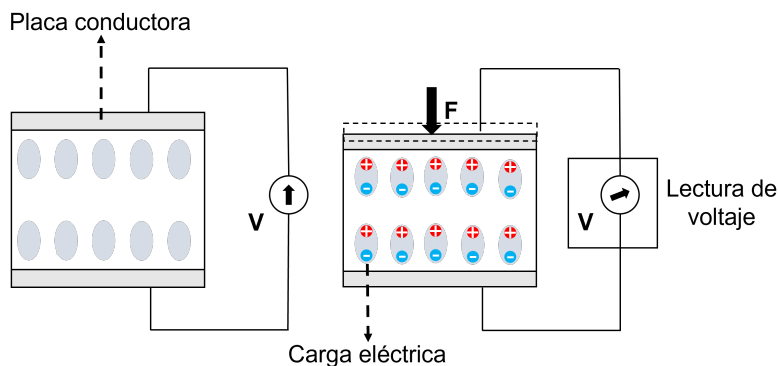


Figura 1.14: Principio de funcionamiento del sensor piezoeléctrico.

## 1.7. Mecanismo de reducción del óxido de grafeno mediante irradiación láser

La reducción del óxido de grafeno inducida por láser (LrGO) puede definirse como una transformación fisicoquímica localizada mediante la cual un material inicialmente oxidado, con baja conectividad electrónica, evoluciona hacia otro con menor contenido de oxígeno, mayor continuidad en su red de carbono y mejores propiedades eléctricas. Este proceso parte de la naturaleza estructural del óxido de grafeno, el cual contiene grupos funcionales oxigenados, principalmente hidroxilo, epóxido, carbonilo y carboxilo, distribuidos sobre el plano basal y en los bordes de las láminas. La presencia de estos grupos interrumpe la red conjugada de carbono, incrementa la fracción de carbono  $sp^3$  y disminuye de manera importante la movilidad de carga. En consecuencia, el fundamento de la reducción consiste en disminuir, al menos de forma parcial, esos grupos funcionales y favorecer la recuperación de dominios  $sp^2$ , de modo que el material adquiera un carácter más gráfico y una conductividad superior [29, 56].

Desde un punto de vista teórico, el láser no debe considerarse únicamente como una fuente de energía térmica, sino como una herramienta capaz de inducir una modificación local y controlada en la química y en la estructura del material. Su importancia radica en que permite reducir el óxido de grafeno solo en la región irradiada, sin necesidad de tratar toda la muestra mediante calentamiento global o agentes químicos reductores. Por ello, la reducción por láser no se limita a la simple eliminación de oxígeno, sino que constituye un proceso de conversión localizado en el que cambian de manera simultánea la composición química, la organización estructural del carbono y el comportamiento electrónico del sistema [57, 58].

Este proceso puede representarse de forma esquemática como se muestra en la Figura 1.15. Inicialmente, el óxido de grafeno presenta una lámina de carbono con múltiples grupos oxigenados que interrumpen la red conjugada. Cuando el material es irradiado con un haz láser, dichos grupos funcionales absorben energía y pueden eliminarse en forma de pequeñas moléculas volátiles. Como consecuencia, en la región irradiada se favorece la recuperación parcial de dominios  $sp^2$ , lo que conduce a una red de carbono más continua y a una mejora en el transporte de carga.

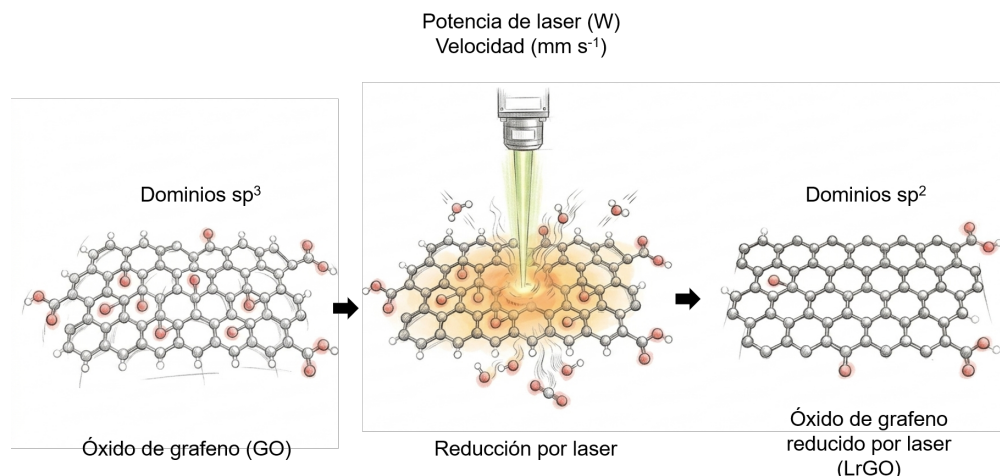


Figura 1.15: Esquema de la reducción del óxido de grafeno por irradiación láser.

La literatura científica reconoce que este proceso puede explicarse mediante dos contribuciones principales: una fototérmica y otra fotoquímica. En la contribución fototérmica, el óxido de grafeno absorbe la radiación incidente y transforma esa energía en calor local; ese aumento de temperatura favorece la eliminación de grupos funcionales oxigenados. En la contribución fotoquímica, en cambio, la energía de la luz participa de forma más directa en la ruptura de enlaces asociados a dichos grupos funcionales. Esta distinción es relevante porque muestra que la reducción láser no siempre puede interpretarse como un calentamiento localizado convencional. De hecho, se ha demostrado que, bajo ciertas condiciones de irradiación visible, la reducción del óxido de grafeno puede estar dominada por procesos fotoquímicos, particularmente por la ruptura de grupos hidroxilo, lo que indica que la transformación del material no depende exclusivamente del incremento de temperatura [29].

## 1.8. Parámetros principales en sensores de temperatura

La evaluación del desempeño de un sensor de temperatura requiere analizar parámetros que describen, de manera cuantitativa, su sensibilidad, su dinámica y su reproducibilidad ante ciclos térmicos. En este sentido, tres métricas son particularmente relevantes: el coeficiente de temperatura de la resistencia (TCR), que resume la sensibilidad de la respuesta resistiva frente a cambios térmicos; el tiempo de respuesta, que caracteriza la rapidez con la que el dispositivo alcanza un estado cercano al equilibrio tras una perturbación térmica; y la histéresis térmica ( $H_{th}$ ), que mide la diferencia de respuesta ante calentamiento y enfriamiento para una misma temperatura. La comprensión conjunta de estos parámetros permite comparar materiales y arquitecturas, así como anticipar limitaciones de uso en condiciones reales.

### 1.8.1. Coeficiente de temperatura de la resistencia (TCR)

El coeficiente de temperatura de la resistencia (TCR, por sus siglas en inglés) cuantifica la variación relativa de la resistencia eléctrica con la temperatura. Dependiendo del tipo de caracterización, el TCR puede definirse como un valor promedio en un intervalo térmico o como una cantidad local asociada a un punto específico de operación.

El TCR promedio entre una temperatura de referencia  $T_0$  y una temperatura de medición  $T_t$  se calcula como [59, 60]:

$$\text{TCR} = \frac{R(T_t) - R(T_0)}{R(T_0) (T_t - T_0)} \quad [^{\circ}\text{C}^{-1}] \quad (1.13)$$

donde  $R(T)$  es la resistencia medida a la temperatura  $T$ ,  $T_0$  es la temperatura de referencia,  $T_t$  es la temperatura de evaluación y  $\Delta T = T_t - T_0$  es el intervalo térmico considerado.

Con frecuencia, el TCR se reporta en unidades prácticas. A partir de la definición en  $[^{\circ}\text{C}^{-1}]$ , se tiene:

$$\text{TCR} (\text{ppm}/^{\circ}\text{C}) = \text{TCR} [^{\circ}\text{C}^{-1}] \times 10^6 \quad (1.14)$$

$$\text{TCR} (\%/^{\circ}\text{C}) = \text{TCR} [^{\circ}\text{C}^{-1}] \times 100 \quad (1.15)$$

Para describir la sensibilidad en torno a un punto de operación, el TCR instantáneo (o local) en  $T_0$  se define como [60]:

$$\text{TCR}(T_0) = \frac{1}{R(T_0)} \left. \frac{dR}{dT} \right|_{T=T_0} \quad [^{\circ}\text{C}^{-1}] \quad (1.16)$$

que es equivalente a:

$$\text{TCR}(T_0) = \left. \frac{d}{dT} [\ln R(T)] \right|_{T=T_0} \quad (1.17)$$

El signo del TCR indica la tendencia de la resistencia con la temperatura. Si  $\text{TCR} > 0$ , la resistencia aumenta al elevarse la temperatura, comportamiento típico de materiales con respuesta tipo metálica, donde domina la dispersión electrón-fonón. Si  $\text{TCR} < 0$ , la resistencia disminuye al aumentar la temperatura, tendencia asociada a materiales semiconductores y termistores tipo NTC, donde el incremento térmico favorece el transporte de carga. En términos de sensibilidad, la magnitud  $|\text{TCR}|$  representa cuán pronunciado es el cambio resistivo ante una variación térmica: valores altos son deseables en sensores por incrementar la detectabilidad de pequeños cambios de temperatura, mientras que valores bajos se prefieren en resistores de precisión cuando se busca estabilidad frente a fluctuaciones térmicas.

### 1.8.2. Tiempo de respuesta

El tiempo de respuesta describe la dinámica del sensor ante un cambio térmico. Se define como el intervalo transcurrido desde una variación abrupta de la temperatura aplicada hasta que la señal de salida alcanza un porcentaje específico de su valor final en régimen, típicamente el 90 % o el 95 %

[61]. Esta métrica integra, de forma efectiva, la inercia térmica del sistema (transferencia de calor entre el medio y el elemento sensible) y la dinámica eléctrica asociada a la conversión y lectura de la señal.

En la práctica, el tiempo de respuesta depende del principio de transducción, de las propiedades térmicas y geométricas del sensor (capacidad calorífica, conductividad, espesor, área de contacto), y del acondicionamiento electrónico empleado para medir la salida. Un tiempo de respuesta corto es crítico en aplicaciones donde la temperatura varía rápidamente o donde se requiere seguimiento en tiempo real, ya que reduce el retardo entre el evento térmico y la lectura efectiva.

### 1.8.3. Histéresis térmica ( $H_{th}$ )

La histéresis térmica se refiere a la diferencia de respuesta del sensor cuando se evalúa la misma temperatura siguiendo trayectorias térmicas opuestas, es decir, durante calentamiento y durante enfriamiento [61]. Bajo un ciclo térmico, esta dependencia de la trayectoria se manifiesta en que, para un mismo valor de temperatura, la resistencia medida puede no coincidir en ambos barridos. En sensores resistivos, esta conducta se asocia con procesos de relajación y reconfiguración microestructural, adsorción/desorción, o retardos térmicos internos, lo que conduce a una respuesta dependiente de la historia térmica del material.

Una forma práctica de cuantificar el error por histéresis térmica es:

$$H_{th} [\%] = \left( \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |R_{\uparrow,i} - R_{\downarrow,i}|}{R_{avg}} \right) \times 100 \quad (1.18)$$

donde  $R_{\uparrow,i}$  es la resistencia medida en el punto de temperatura  $i$  durante el barrido de calentamiento,  $R_{\downarrow,i}$  es la resistencia medida en el mismo punto  $i$  durante el barrido de enfriamiento,  $n$  es el número de puntos de temperatura comunes en ambos barridos y  $R_{avg}$  es un valor de referencia usado para normalización. En este caso,  $R_{avg}$  se define como el promedio de todas las mediciones de calentamiento y enfriamiento:

$$R_{avg} \equiv \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n (R_{\uparrow,i} + R_{\downarrow,i}) \quad (1.19)$$

Un valor bajo de  $H_{th}$  implica una respuesta más reproducible e independiente de la trayectoria térmica, lo que es esencial cuando el sensor opera bajo fluctuaciones continuas de temperatura. Por el contrario, una histéresis elevada introduce incertidumbre adicional en la estimación de temperatura y puede exigir estrategias de calibración específicas o ventanas de operación donde el efecto sea mínimo.

## 1.9. Modelos de transporte electrónico en polímeros

### 1.9.1. Ecuación de Arrhenius

La ecuación describe cómo la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de un sistema cambia con la temperatura, y es especialmente aplicable en materiales más ordenados, como los materiales cristalinos. Este modelo se basa en un proceso de activación térmica, donde los electrones adquieren suficiente energía para superar barreras de potencial y moverse a través del material. La ecuación se expresa como:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.20)$$

En esta ecuación,  $\sigma_0$  es el prefactor,  $E_a$  es la energía de activación,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura [62].

En materiales cristalinos, la energía de activación ( $E_a$ ) es un parámetro crucial que representa la energía mínima que los portadores de carga necesitan para superar la barrera entre la banda de valencia y la banda de conducción. Este proceso es esencial para entender cómo los electrones se mueven en estos materiales y cómo la temperatura influye en su conductividad.

Para determinar experimentalmente  $E_a$ , se aplica el logaritmo natural a la ecuación original, convirtiendo la relación exponencial en una forma lineal. De este modo se obtiene:

$$\ln \sigma(T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k_B T} \quad (1.21)$$

Al graficar  $\ln(\sigma)$  vs.  $\frac{1}{T}$ , se obtiene una línea recta cuya pendiente está relacionada directamente con  $-\frac{E_a}{k_B}$ , mientras que el intercepto corresponde a  $\ln \sigma_0$  [63].

### 1.9.2. Modelo de Hopping de Rango Variable (VRH)

En la física de la materia condensada, los sólidos cristalinos pueden verse como “autopistas” para los electrones debido a su estructura perfectamente ordenada. En contraste, en materiales desordenados como semiconductores amorfos o polímeros conductores la estructura es irregular y caótica. El desorden genera trampas energéticas (estados localizados) que confinan a los portadores de carga e impiden su libre movimiento.

Cuando los portadores están atrapados, la conducción eléctrica procede mediante una secuencia de saltos cuánticos (tunelamiento) entre estados localizados, proceso activado por la energía térmica de la red (fonones) [64].

#### 1.9.2.1. De saltos locales a salto de rango variable

A altas temperaturas, un electrón suele tener suficiente energía para saltar al sitio vecino más cercano. A bajas temperaturas, ese salto local puede requerir demasiada energía. El Modelo de Salto

de Rango Variable (VRH) de Mott proporciona una descripción más precisa en este régimen.

El modelo postula que el electrón no elige el salto más corto, sino el más probable, resultado de un compromiso óptimo entre dos factores:

- **Distancia de tunelamiento** ( $R$ ): la probabilidad de salto decae exponencialmente con la distancia.
- **Energía de activación** ( $\Delta E$ ): la probabilidad también decae exponencialmente con la energía requerida.

A bajas temperaturas, el factor energético domina; por ello, un portador puede ejecutar un salto más largo hacia un sitio energéticamente casi equivalente, optimizando la transición. La distancia promedio de salto aumenta al disminuir la temperatura, de ahí el nombre *rango variable*. Una representación esquemática se muestra en la Fig. 1.16.

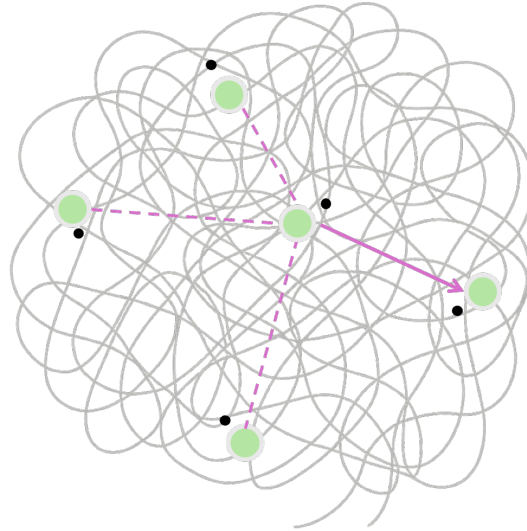


Figura 1.16: Esquema del transporte por salto de rango variable (VRH) en un medio desordenado. La red gris representa la matriz estructuralmente desordenada; los nodos de color corresponden a *estados localizados* y sus halos a la *longitud de localización*  $\xi$ . Los *contraiones* se indican como *círculos pequeños adyacentes* a cada nodo (carga), resaltando su proximidad electrostática. Las flechas punteadas señalan trayectorias de salto con distinta probabilidad y la flecha continua marca el salto óptimo, resultado del compromiso entre *distancia*  $R$  y *diferencia de energía*  $\Delta E$  (probabilidad  $\propto \exp[-2R/\xi - \Delta E/(k_B T)]$ ) [1].

### 1.9.2.2. Formulación matemática y significado físico

El comportamiento VRH se describe mediante la relación entre la conductividad  $\sigma$  y la temperatura  $T$  [65]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^x \right] \quad (1.22)$$

Cada parámetro contiene información fundamental:

- $\sigma_0$  (**prefactor de conductividad**): refleja propiedades intrínsecas del material (eficiencia de los saltos y acoplamiento electrón–fonón). Aunque su impacto en la dependencia con  $T$  es menor que el término exponencial, determina la escala de  $\sigma$ .
- $T_0$  (**temperatura característica**): actúa como un *termómetro del desorden*. Viene dado por

$$T_0 = \frac{\beta}{k_B \xi^d N(E_F)} \quad (1.23)$$

donde  $\beta$  es una constante adimensional,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $d$  es la dimensionalidad efectiva del transporte,  $\xi$  es la longitud de localización y  $N(E_F)$  es la *densidad de estados* en el nivel de Fermi. Un valor alto de  $T_0$  indica fuerte localización (electrones fuertemente confinados y pocos sitios disponibles), típico de alto desorden [66].

- $x$  (**exponente dimensional y de interacción**): codifica la geometría del transporte y/o efectos de interacción:

$$x = \frac{1}{4} : \text{VRH de Mott en 3D}$$

$$x = \frac{1}{3} : \text{VRH en 2D}$$

$$x = \frac{1}{2} : \text{VRH con brecha de Coulomb}$$

### 1.9.2.3. Verificación y análisis experimental

Para comprobar si el transporte obedece al modelo VRH, se linealiza la Ec. (1.22):

$$\ln[\sigma(T)] = \ln(\sigma_0) - \left(\frac{T_0}{T}\right)^x = \ln(\sigma_0) - T_0^x T^{-x} \quad (1.24)$$

Al representar datos de  $\ln(\sigma)$  frente a  $T^{-x}$ , la aparición de una **línea recta** es una fuerte evidencia de que el mecanismo VRH domina la conducción. De dicha recta se extrae:

- **Pendiente** =  $-T_0^x$ , que permite cuantificar el grado de desorden electrónico (vía  $T_0$ ).
- **Ordenada al origen** =  $\ln(\sigma_0)$ , que permite estimar el prefactor e inferir rasgos intrínsecos del proceso de salto.

## 1.10. Medición de la resistencia eléctrica en polímeros

La técnica de cuatro puntas (Fig. 1.17) se emplea para obtener la resistencia de lámina  $R_{\text{sh}}$  de películas conductoras sobre sustratos rígidos o flexibles. Cuatro puntas metálicas equidistantes, separadas una distancia  $s$ , se apoyan sobre la superficie: las dos exteriores inyectan una corriente constante  $I$  y las dos interiores registran la diferencia de potencial  $V$ . Al separar las funciones de corriente y tensión se eliminan las resistencias parásitas de contacto y de los cables [67]. Para puntas igualmente

espaciadas y con  $s$  mayor que el espesor del film,  $R_{sh}$  ( $\Omega^{-1}$ ) se calcula mediante

$$R_{sh} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} \quad (1.25)$$

donde  $\pi / \ln 2 \approx 4.53$  corrige la geometría del arreglo [68]. Si el sustrato presenta espesor uniforme  $t$ , la resistividad volumétrica  $\rho$  ( $\Omega \cdot m$ ) y la conductividad eléctrica  $\sigma$  ( $S \cdot m^{-1}$ ) se deducen de

$$\rho = R_{sh} t \quad (1.26)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.27)$$

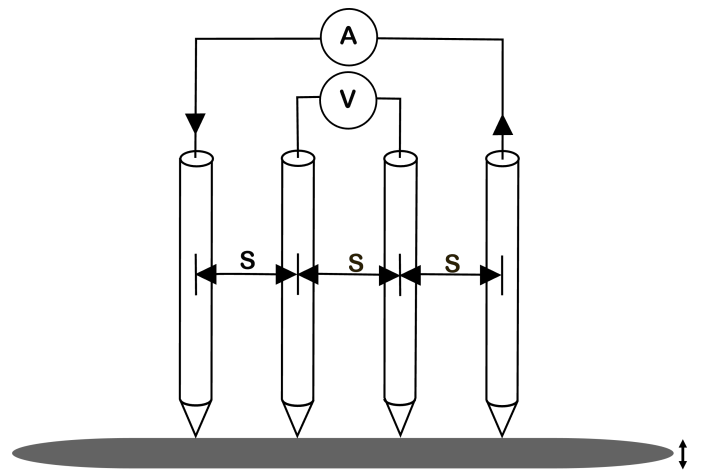


Figura 1.17: Diagrama esquemático del método de medición con cuatro puntas.

### 1.11. Marco normativo para la evaluación de citotoxicidad (ISO 10993-5:2009)

La norma ISO 10993-5:2009 constituye el estándar internacional de referencia para la evaluación de la citotoxicidad in vitro en el contexto de la valoración biológica de dispositivos médicos. Su propósito es establecer métodos de ensayo que permitan determinar si un material genera una respuesta biológica adversa cuando se pone en contacto con células en cultivo o con extractos obtenidos a partir de dicho material. De esta forma, la norma proporciona un marco metodológico para identificar, en condiciones controladas de laboratorio, posibles efectos tóxicos tempranos derivados de la interacción entre el material y el sistema celular [69].

Desde una perspectiva analítica, esta norma actúa como un primer filtro dentro de la evaluación de seguridad biológica [69, 70]. Si bien un resultado favorable no demuestra por sí solo la biocompatibilidad integral de un material, sí permite descartar de manera preliminar la presencia de efectos citotóxicos



evidentes. Por esta razón, su aplicación constituye una etapa inicial necesaria antes de avanzar hacia estudios de interacción biológica más complejos o hacia evaluaciones funcionales posteriores [69].

La ISO 10993-5 contempla tres enfoques experimentales principales, cuya selección depende de las características del material y del tipo de interacción que se desea estudiar. El primero corresponde al ensayo por extracto, en el cual el material se incuba en un medio apropiado para obtener posibles compuestos lixiviables, que posteriormente se ponen en contacto con las células. El segundo es el ensayo de contacto directo, donde la muestra se coloca directamente sobre la monocapa celular para evaluar efectos locales inmediatos. El tercero es el ensayo por difusión, en el que se emplea una barrera intermedia que permite el paso de compuestos solubles sin producir contacto físico directo entre la muestra y el cultivo [69, 71, 72].

La interpretación de la respuesta celular bajo esta norma incluye componentes cualitativos y cuantitativos. La evaluación cualitativa se basa en la observación microscópica de alteraciones morfológicas, como redondeamiento celular, desprendimiento o lisis. La evaluación cuantitativa, por su parte, se apoya en ensayos de viabilidad metabólica ampliamente validados, entre ellos MTT, XTT y captación de rojo neutro, que permiten estimar el porcentaje de células viables en comparación con un control negativo [69, 70]. De manera general, un material se considera no citotóxico cuando mantiene una viabilidad celular igual o superior al 70 % respecto al control. No obstante, este criterio debe analizarse con cautela y en función de variables experimentales como el tiempo de exposición, el método de ensayo y el modelo celular utilizado [69, 70].

## 1.12. Línea celular U87-MG y caracterización por fluorescencia

La línea celular U87-MG constituye un modelo experimental ampliamente utilizado en estudios de citotoxicidad y evaluación biológica de materiales. Corresponde a un linaje celular humano adherente, de morfología epitelial, derivado de tejido cerebral asociado a glioma maligno [73]. Su empleo es frecuente en investigación biomédica debido a su estabilidad en cultivo y a su utilidad para analizar variables como viabilidad, densidad celular, adhesión y respuesta morfológica frente a distintos entornos experimentales.

El carácter adherente de las células U87-MG resulta particularmente relevante en estudios de interacción célula-superficie, ya que permite no solo cuantificar la supervivencia celular, sino también observar la capacidad de fijación, extensión y organización celular sobre el material de interés. Esta característica resulta útil cuando se busca complementar la información de viabilidad con observaciones relacionadas con el comportamiento morfológico del cultivo [73, 74].

Para la caracterización biológica mediante microscopía de fluorescencia, se emplean comúnmente Hoechst 33342 y diacetato de fluoresceína (FDA). El Hoechst 33342 es un colorante fluorescente permeable a la membrana celular que se une al ADN y permite visualizar los núcleos mediante fluorescencia azul [75]. Su uso facilita la cuantificación del número total de células y la evaluación de cambios en la morfología nuclear. Por su parte, el FDA es un compuesto no fluorescente que penetra en células con membrana íntegra y, una vez en el interior, es hidrolizado por esterasas intracelulares para libe-

rar fluoresceína, la cual emite fluorescencia verde. Debido a este mecanismo, el FDA se utiliza como indicador de actividad metabólica y viabilidad celular [76].

La combinación de ambos colorantes permite obtener información complementaria. Mientras el Hoechst 33342 proporciona una referencia del número total de núcleos presentes, el FDA permite identificar la fracción celular metabólicamente activa. En conjunto, esta estrategia de tinción ofrece una evaluación más completa del estado del cultivo, al integrar datos sobre presencia celular, integridad nuclear y actividad metabólica [75, 76].

## Capítulo 2

### Metodología Experimental

El segundo capítulo describe de manera detallada la estrategia experimental empleada para el desarrollo del trabajo. En este apartado se especifican los materiales, reactivos, equipos y condiciones utilizados para la preparación del compuesto basado en quitosano, polietilenglicol y óxido de grafeno, así como el procedimiento de fabricación del dispositivo mediante irradiación láser. Se presentan también los criterios de selección y optimización de los parámetros de procesamiento, incluyendo potencia, velocidad de barrido y configuración geométrica. De igual forma, se describen las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron las caracterizaciones fisicoquímicas, estructurales, morfológicas, eléctricas y biológicas del sistema, así como los métodos de análisis empleados para evaluar el desempeño del sensor y la respuesta celular del material.

## 2.1. Síntesis de óxido de grafeno por el método de Hummers modificado (GO)

Para la síntesis de óxido de grafeno (GO) se emplearon reactivos de grado analítico de la marca Aldrich: grafito en polvo (99 %, tamaño de partícula  $45\ \mu\text{m}$ ), permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), ácido sulfúrico concentrado (95–98 %,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido clorhídrico concentrado (36.5–38 %,  $\text{HCl}$ ) y peróxido de hidrógeno (29–32 %,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). El procedimiento empleado se resume en la Figura 2.1.

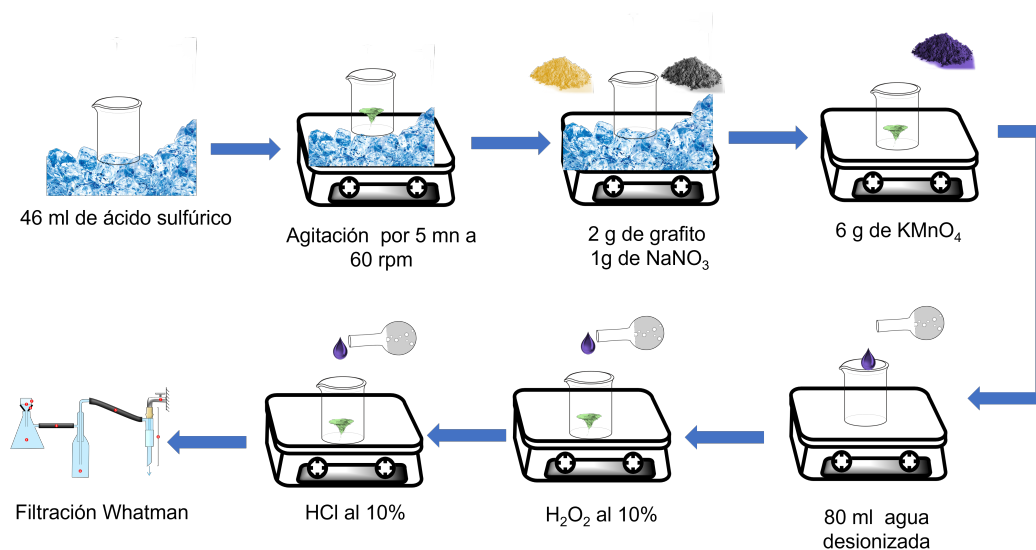


Figura 2.1: Representación esquemática del método de Hummers modificado para la síntesis de óxido de grafeno (GO).

La síntesis se realizó inicialmente en un baño de hielo utilizando un vaso de precipitados de 500 mL con 46 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La mezcla se mantuvo entre  $8\ ^\circ\text{C}$  y  $10\ ^\circ\text{C}$  y se agitó durante 5 min. Posteriormente, se añadieron 2 g de grafito en polvo hasta obtener una dispersión homogénea, enseguida se incorporó 1.0 g de  $\text{NaNO}_3$  y se continuó la agitación durante 5 min. A continuación, el recipiente se trasladó a una placa agitadora a temperatura ambiente ( $25\ ^\circ\text{C}$  aproximadamente) y manteniendo la mezcla entre  $30\ ^\circ\text{C}$  y  $33\ ^\circ\text{C}$  se dosificaron 6 g de  $\text{KMnO}_4$  en porciones. Una vez estabilizada la temperatura, se añadieron lentamente 80 mL de agua desionizada observándose la liberación de vapores de coloración púrpura.

Después de esta etapa, se adicionó una solución al 14 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  preparada con 36 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 44 mL de agua desionizada. La adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produjo un cambio de coloración característico tras lo cual la mezcla se dejó reposar durante 20 min. Finalmente, se incorporó una solución al 14 % de  $\text{HCl}$  preparada con 30 mL de  $\text{HCl}$  concentrado y 50 mL de agua. El sólido obtenido se lavó seis veces con acetona y se filtró utilizando una membrana Whatman 40. El material se secó en horno a  $60\ ^\circ\text{C}$  durante 24 h y se caracterizó mediante técnicas fisicoquímicas y ópticas para evaluar su estructura y propiedades [77, 78].

## 2.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido por vía térmica (TrGO)

El procedimiento empleado para la reducción térmica del óxido de grafeno obtenido por síntesis química, descrito en la Sección 2.1, consistió en pesar 55 mg de GO y conformar, mediante una prensa manual, una pastilla de 1 cm de diámetro y 0.4 cm de espesor. Posteriormente, la pastilla se colocó en una caja de Petri con su tapa como sistema de contención, como se muestra en la Figura 2.2, y el conjunto se calentó en una placa a 200 °C durante 5 min [79]. El proceso de reducción se consideró concluido al observarse un cambio de coloración de café oscuro a negro intenso, junto con el aumento volumétrico del material, fenómenos asociados a la eliminación de grupos funcionales oxigenados y a la liberación rápida de gases durante el calentamiento.

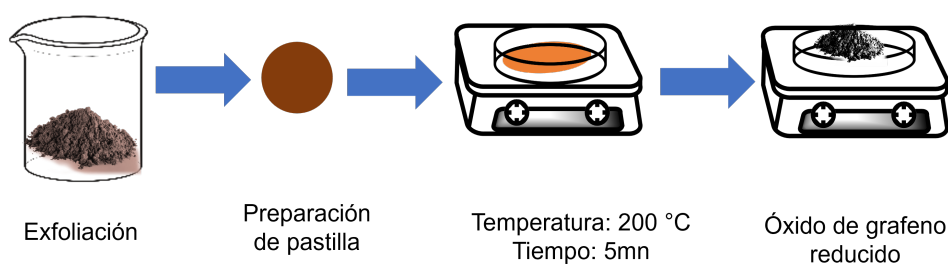


Figura 2.2: Reducción de óxido de grafeno por el método térmico.

## 2.3. Obtención de solución de quitosano (CS)

La solución de quitosano (CS, grado de desacetilación  $\geq 75$  %, marca Aldrich) se preparó mediante cinco disoluciones de ácido acético al 2 % (v/v) en matraces aforados de 100 mL, empleando ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , pureza  $\geq 99$  %, marca Aldrich) y agua desionizada, como se muestra en la Figura 2.3. Posteriormente, a cada una de estas disoluciones se agregó quitosano en polvo de bajo peso molecular en cantidades de 0.9 g, 0.8 g, 0.7 g, 0.6 g y 0.5 g, respectivamente. Las mezclas se agitaron a temperatura ambiente durante 90 min hasta obtener dispersiones homogéneas [80, 81]. Finalmente, las soluciones obtenidas se reservaron para su posterior caracterización mediante técnicas fisicoquímicas y ópticas.

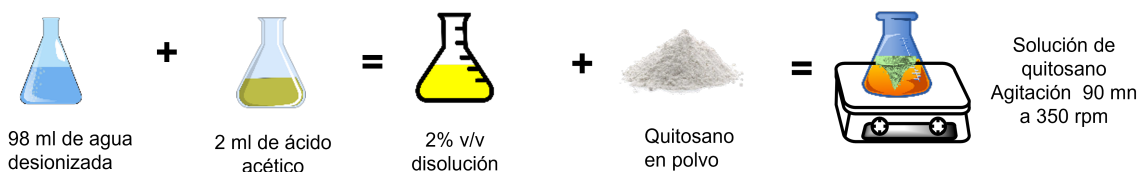


Figura 2.3: Obtención de la solución de quitosano.

## 2.4. Obtención de la red polimérica (CS-PEG)

A partir de las soluciones de quitosano descritas en la Sección 2.3, se prepararon distintas formulaciones para la obtención del hidrogel CS-PEG mediante la adición de polietilenglicol (PEG, pureza  $\geq 99\%$ , marca Aldrich), utilizando proporciones en masa CS:PEG de 0.9:0.1, 0.8:0.2, 0.7:0.3, 0.6:0.4 y 0.5:0.5 g, como se muestra en la Figura 2.4. Estas formulaciones corresponden a relaciones de 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50. En cada caso, la mezcla se agitó a 350 rpm a temperatura ambiente durante 10 min hasta la formación del hidrogel. Los materiales obtenidos se recuperaron y se caracterizaron mediante técnicas fisicoquímicas y ópticas.

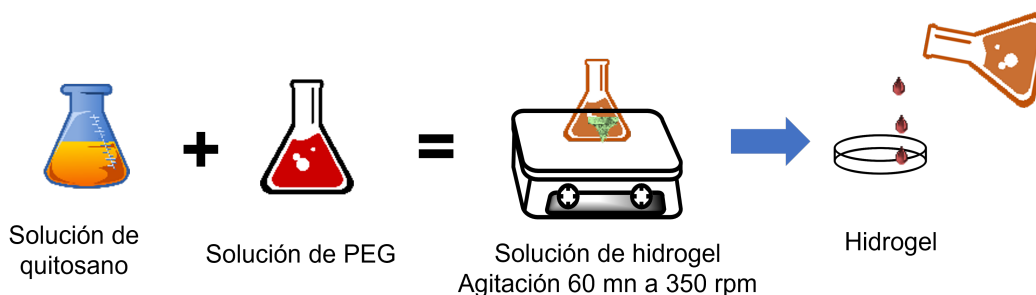


Figura 2.4: Metodología de obtención del hidrogel CS-PEG.

## 2.5. Obtención de la red polimérica (CS-PEG-GO)

El hidrogel compuesto CS-PEG-GO se preparó a partir de la relación en masa 90:10 del hidrogel CS-PEG, aunque en la Sección 2.4 se obtuvieron previamente distintas formulaciones. Para ello, se utilizó 1 g de hidrogel CS-PEG con dicha proporción, preparado en ácido acético al 2 % (v/v), al cual se adicionaron 100 mg de óxido de grafeno (GO) descrito en la Sección 2.1, equivalentes a una carga del 10 % en peso [42]. Como se muestra en la Figura 2.5, la mezcla se agitó a 350 rpm y 40 °C durante 30 min para favorecer la dispersión de las láminas de GO en la matriz hidrogel. Posteriormente, la suspensión se sometió a ultrasonido a máxima potencia durante 30 min para exfoliar las láminas de GO y reducir su aglomeración. La dispersión resultante se vertió en una caja de Petri de 20 cm de diámetro y se secó en campana de extracción a 50 °C hasta la evaporación total de los disolventes. Finalmente, el material obtenido se recuperó y se caracterizó mediante técnicas fisicoquímicas y ópticas.

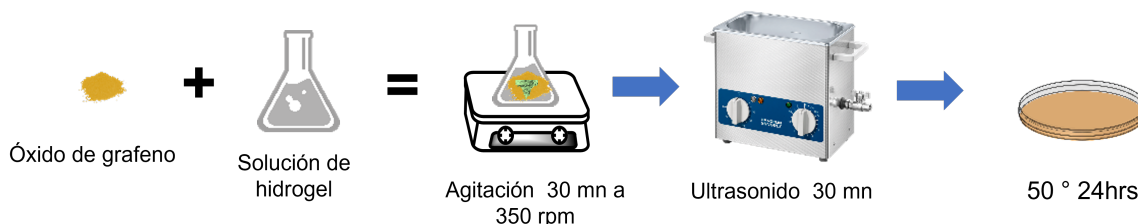


Figura 2.5: Obtención del hidrogel compuesto CS-PEG-GO.

## 2.6. Reducción fototérmica inducida por láser de la red polimérica CS-PEG-GO a CS-PEG-LrGO: potencia y velocidad

Los láseres de  $\text{CO}_2$  se emplean ampliamente para inducir la reducción fototérmica del óxido de grafeno (GO), debido a que permiten suministrar energía térmica de forma controlada y localizada, favoreciendo su reducción selectiva dentro de la matriz polimérica [82]. En este proceso, la potencia y la velocidad de escaneo son parámetros críticos, ya que determinan tanto la eficiencia de reducción como las propiedades finales del material irradiado.

Para identificar condiciones óptimas de operación, se implementó una estrategia experimental sistemática en la que se varió la velocidad de escaneo desde  $10 \text{ mm s}^{-1}$  hasta  $500 \text{ mm s}^{-1}$ , mientras la potencia del láser se mantuvo dentro de un intervalo del 10 % al 30 % de su capacidad máxima [83]. El diseño experimental consistió en una matriz de patrones (Figura 2.6), donde cada región corresponde a una combinación específica de velocidad y potencia, lo que permitió evaluar de manera controlada su influencia sobre el grado de reducción y las características estructurales del material procesado.

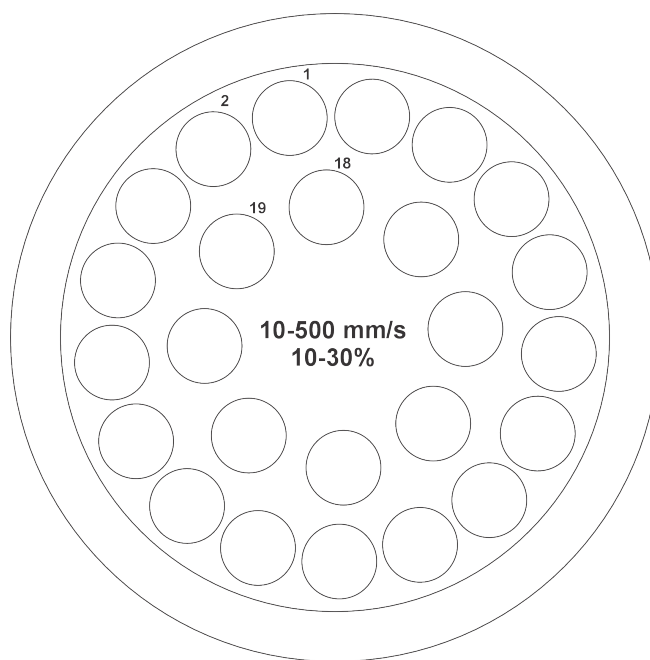


Figura 2.6: Matriz experimental de velocidad y potencia del láser utilizada para la optimización de parámetros en la reducción fototérmica inducida por láser del compuesto CS-PEG-GO.

Una vez seleccionados los parámetros de operación, se empleó la película de CS-PEG-GO obtenida previamente, conforme al procedimiento descrito en la sección 2.5, y se colocó en el plano de la cortadora láser, asegurando su inmovilización, como se muestra en la Figura 2.7. Posteriormente, se configuró el sistema y se ajustaron los parámetros de irradiación, incluyendo potencia, velocidad de barrido, separación entre líneas y número de pasadas, con el fin de promover la reducción fototérmica del GO sin comprometer la integridad de la matriz polimérica. La superficie se irradió mediante

un barrido continuo sobre el área de interés, induciendo la reducción localizada del GO y la formación de dominios conductores. Tras el procesamiento, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente. Como consecuencia de la irradiación, la región expuesta del compuesto CS-PEG-GO se transformó en CS-PEG-LrGO, mientras que las zonas no irradiadas conservaron su composición original. Esta modificación localizada se evidenció por el cambio de coloración de gris oscuro a negro en el área tratada, atribuida a la formación de LrGO.



Figura 2.7: Reducción fototérmica inducida por láser en la matriz CS-PEG-GO para la formación localizada de CS-PEG-LrGO en la zona irradiada.

## 2.7. Evaluación de la resistencia eléctrica de la red polimérica CS-PEG-LrGO

La resistencia eléctrica de la red polimérica CS-PEG-LrGO se determinó mediante el método de las cuatro puntas (Figura 2.8), empleando un equipo Keithley 2450 A, el cual permite minimizar la contribución de la resistencia de contacto y obtener mediciones reproducibles. Debido a que las muestras corresponden a películas flexibles, el montaje experimental se adaptó mediante el uso de puntas de contacto de bajo perfil y un sistema de sujeción que evitara deformaciones locales durante la medición.

En este esquema, cuatro electrodos se colocan de manera lineal y con espaciado uniforme sobre la superficie de la muestra. Las dos puntas exteriores inyectan una corriente controlada, mientras que las dos puntas interiores registran la diferencia de potencial, reduciendo la influencia de la interfaz electrodo-muestra. En caso de presentarse curvatura o variaciones geométricas asociadas a la flexibilidad del sustrato, se consideraron factores de corrección relacionados con el espaciado entre puntas y la geometría efectiva de contacto, con el fin de obtener un valor representativo de la resistividad aparente del material.



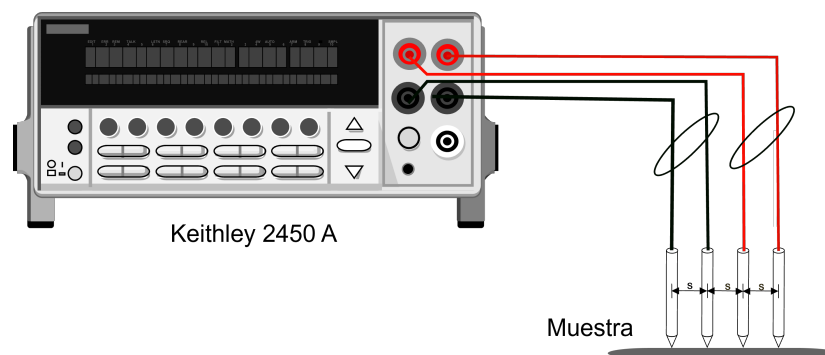


Figura 2.8: : Esquema del método de las cuatro puntas empleado para la medición de resistencia eléctrica en CS-PEG-LrGO.

## 2.8. Evaluación de la red polimérica CS-PEG-LrGO como sensor de temperatura

La respuesta eléctrica de la red polimérica CS-PEG-LrGO se evaluó en función de la temperatura mediante mediciones de corriente-tensión ( $I$ - $V$ ). Todas las mediciones se realizaron en una cámara climática (Weiss Technik, modelo LabEvent L C/34/70/5, Reiskirchen-Lindenstruth, Alemania) bajo condiciones controladas, manteniendo una humedad relativa (HR) constante de 55 % durante el experimento.

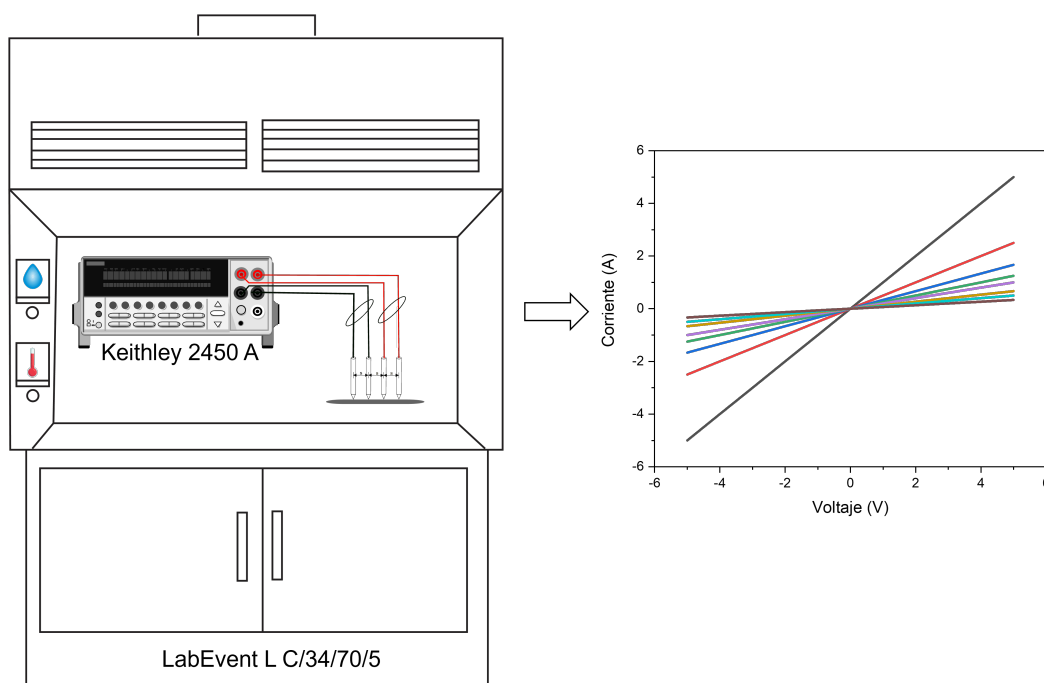


Figura 2.9: Esquema del sistema de medición eléctrica en función de la temperatura.

Para asegurar un contacto eléctrico uniforme, se depositaron cuatro electrodos conductores so-

bre la superficie de la red polimérica CS-PEG-LrGO empleando pintura conductora Bare Conductive (Londres, Reino Unido). Las curvas I-V se registraron con un medidor de parámetros eléctricos (SMU = source measure unit) Keithley 2450, como se muestra en la Figura 2.9. La temperatura se varió de 20 °C a 90 °C en incrementos de 10 °C, seguida de una etapa de enfriamiento en el mismo intervalo.

En cada condición térmica, se aplicó un voltaje entre -5 V y 5 V y la resistencia eléctrica se estimó mediante un ajuste lineal de las curvas I-V, donde la pendiente corresponde al valor de resistencia. Para asegurar la reproducibilidad, las mediciones se repitieron en tres regiones diferentes de cada membrana, utilizando muestras independientes.

## 2.9. Respuesta celular y biocompatibilidad de CS-PEG-LrGO

### 2.9.1. Preparación de sustratos para cultivo celular

Todos los procedimientos se realizaron en una campana de flujo laminar para mantener la esterilidad, como se ilustra en la Figura 2.10. Se utilizaron cubreobjetos de vidrio como control negativo, mientras que los sustratos de prueba incluyeron membranas de CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO. Todos los sustratos se esterilizaron mediante tres lavados secuenciales con etanol al 70 % (EtOH), seguidos de tres enjuagues con agua estéril. Posteriormente, los sustratos se transfirieron a una placa de 12 pozos y se dejaron secar bajo condiciones asépticas en una campana de flujo laminar a temperatura ambiente durante 3 h.

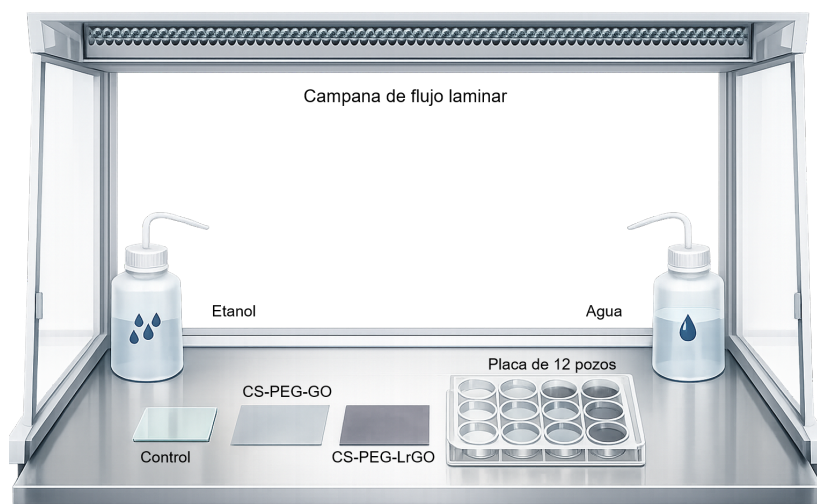


Figura 2.10: Preparación de sustratos en campana de flujo laminar.

### 2.9.2. Estudios de cultivo celular *in vitro*

La línea celular humana de glioblastoma U87-MG fue adquirida en el Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada. Las células se cultivaron en medio Eagle modificado por Dulbecco (DMEM; PAN Biotech, Alemania), suplementado con 10 % (v/v) de suero fetal bovino

(FBS; Gibco, Alemania) y 1 % de solución de penicilina–estreptomicina (PS; Gibco, Alemania), como se ilustra en la Figura 2.11. Las células se mantuvieron en una incubadora humidificada a 37 °C, con 5 % de CO<sub>2</sub> y 95 % de humedad relativa (Thermo Fisher Scientific, MA, EUA). El medio de cultivo se renovó cada dos días para mantener condiciones adecuadas de nutrición y eliminar productos de desecho. Las células se utilizaron entre los pases 25 y 30, con el propósito de trabajar con cultivos de comportamiento estable y reducir posibles cambios en sus características celulares asociados al subcultivo prolongado.

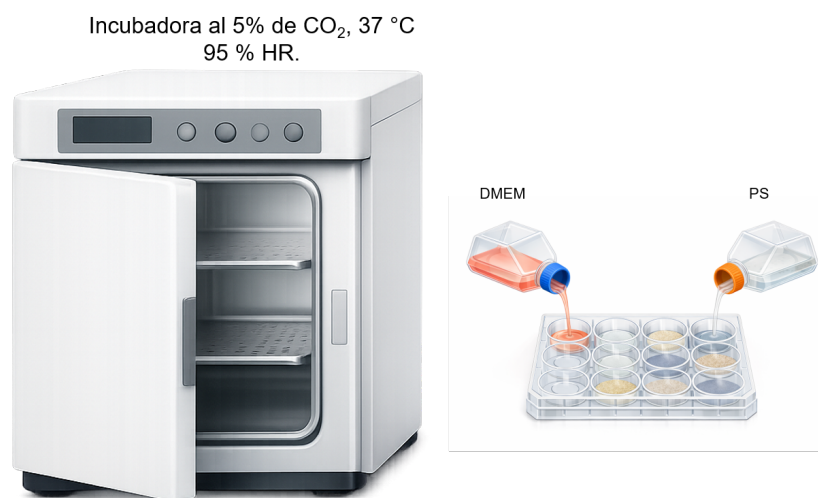


Figura 2.11: Cultivo de células U87-MG.

### 2.9.3. Tinción por fluorescencia

Las células U87-MG se sembraron con una densidad de 100000 células por pozo sobre cubreobjetos de vidrio (control negativo), así como sobre sustratos de CS–PEG–LrGO y CS–PEG–GO, durante 24 h en placas de 12 pozos, como se ilustra en la Figura 2.12. Las células vivas se tiñeron con diacetato de fluoresceína (FDA, 1  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; Sigma-Aldrich, MA, EUA) para evaluar la viabilidad celular y con Hoechst-33342 (1  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; Sigma-Aldrich, MA, EUA) para la visualización de núcleos, durante 10 min a temperatura ambiente. La viabilidad celular se cuantificó a un aumento de 20 $\times$  (0.5 NA) utilizando un microscopio invertido de fluorescencia Leica DM IRB equipado con una cámara Leica K5 (Leica Microsystems, Alemania), mediante la adquisición aleatoria de siete campos de visión por muestra. La cuantificación se obtuvo a partir de la relación entre células positivas a FDA y Hoechst-33342, normalizada respecto a las muestras control (vidrio). La densidad celular se calculó contando el número total de células positivas a Hoechst-33342. El análisis de imagen se realizó con el software ImageJ y el complemento *Cell Counter* [84].



Figura 2.12: Tinción y visualización por fluorescencia.

## 2.10. Instrumentación empleada para la caracterización de las muestras

### Análisis de Estructura Cristalina por Difracción de Rayos X (XRD)

La determinación de las fases cristalinas y la integridad estructural de los materiales se realizó mediante difracción de rayos X (XRD). Para este análisis, se utilizó un difractómetro equipado con una fuente de radiación de ánodo de cobre ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Los patrones de difracción se recolectaron en un rango angular de barrido de  $0^\circ$  a  $110^\circ$  en la escala  $2\theta$ , permitiendo identificar la cristalinidad y los planos de difracción característicos del material sintetizado mediante la interacción del haz de rayos X con la muestra.

### Análisis Morfológico y Topográfico

El análisis morfológico de la sección transversal de las muestras se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo Thermo Fisher Scientific. Las micrografías se adquirieron operando en modo de alto vacío, empleando un detector Everhart-Thornley (ETD) para electrones secundarios. Las condiciones de operación se establecieron con un voltaje de aceleración de 5.00 kV, un tamaño de haz (*spot size*) de 3.0 y una distancia de trabajo (WD) de 7.5 mm, obteniendo imágenes a una magnificación de 1000X. Adicionalmente, la caracterización de la rugosidad superficial se realizó mediante perfilometría óptica, empleando un microscopio confocal de luz blanca (Sensofar Metrology, Terrassa, España) con un objetivo de 20X, garantizando un área de inspección efectiva de  $694.41 \times 510.09 \mu\text{m}^2$ .

### Caracterización Físicoquímica y Espectroscópica

El análisis de la composición química superficial se llevó a cabo mediante Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS), operando un espectrómetro Axis Ultra-DLD (Kratos Analytical

Ltd., Mánchester, Reino Unido) bajo condiciones de ultra alto vacío con una presión base de  $10^{-10}$  Torr. Las mediciones se obtuvieron empleando una fuente de excitación monocromática de Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) operando a una potencia de 450 W.

Para el análisis estructural complementario, se empleó un microespectrómetro dispersivo Raman NRS-5100 (JASCO International Co. Ltd., Tokio, Japón) equipado con una fuente de excitación láser verde Nd:YAG con una longitud de onda de  $\lambda = 532$  nm. Asimismo, se utilizó la técnica de Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT) en un espectrómetro Bruker Tensor 27. La preparación para este último requirió la homogeneización de 2 mg de muestra con 200 mg de bromuro de potasio (KBr) anhidro.

### **Espectroscopía de Absorbancia UV-Vis**

Las propiedades ópticas de las muestras se determinaron mediante espectrofotometría de absorción UV-Visible utilizando un equipo PerkinElmer Lambda XLS. El barrido espectral se realizó en un intervalo de longitud de onda comprendido entre 200 nm y 900 nm, operando en modo de absorbancia. Para la identificación de señales características, se configuraron parámetros de detección de picos con una altura mínima de 0.01 A y una anchura mínima de 5 nm.

### **Caracterización Eléctrica y Termo-sensible**

Para evaluar la conductividad eléctrica en función de la temperatura y registrar los datos de corriente-voltaje (I-V), se empleó una unidad de medida de fuente (SMU) Keithley 2450. Para asegurar parámetros ambientales estrictos, el dispositivo se acopló a una cámara climática (Weiss Technik, modelo LabEvent L C/34/70/5), la cual permitió controlar y mantener ciclos térmicos y niveles de humedad relativa de 55 % y 30 % según el ensayo.

### **Evaluación de Fatiga Mecánica y Desempeño *in vivo***

La evaluación del comportamiento frente a la fatiga por flexión se llevó a cabo utilizando una plataforma mecánica controlada por Arduino, construida a medida, capaz de imponer perfiles de desplazamiento reproducibles. Las variaciones eléctricas se cuantificaron mediante la unidad SMU. Para la prueba de concepto *on-body*, se empleó una cámara de imágenes térmicas infrarrojas HTI (modelo HT-02D) para el monitoreo simultáneo de la temperatura ambiente y dérmica.

### **Estudios de Biocompatibilidad y Cultivo Celular**

Todo el manejo de sustratos se realizó bajo condiciones de esterilidad en una campana de flujo laminar. Las líneas celulares fueron mantenidas en una incubadora humidificada (Thermo Fisher Scientific) a 37 °C y una atmósfera de 5 % de CO<sub>2</sub>. Finalmente, la cuantificación de la viabilidad celular se

realizó mediante un microscopio de fluorescencia invertido Leica DM IRB, equipado con una cámara Leica K5, operando a una magnificación de 20X.

## Capítulo 3

### Resultados y discusión

El tercer capítulo integra los resultados obtenidos a lo largo de la investigación y desarrolla su análisis crítico. En él también se presentan resultados que forman parte del desarrollo experimental del trabajo y que permitieron identificar limitaciones asociadas al empleo de óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO), lo cual sustentó la selección de la reducción fototérmica inducida por láser (LrGO) como estrategia para la obtención del material activo de sensado. Asimismo, se exponen los hallazgos derivados de la caracterización del compósito y del dispositivo fabricado, incluyendo los cambios estructurales, químicos y morfológicos inducidos por la reducción láser, así como su influencia en las propiedades eléctricas y térmicas del sistema. Del mismo modo, se discute el comportamiento funcional del sensor en términos de sensibilidad, linealidad, reproducibilidad, histéresis y estabilidad frente a variables ambientales. Además, se analizan los resultados de biocompatibilidad y citotoxicidad *in vitro*, considerando tanto la viabilidad como la interacción celular con las superficies estudiadas.

## 3.1. Materiales carbonosos

### 3.1.1. Grafito y óxido de grafeno (GO)

#### 3.1.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) en diferentes etapas de la obtención de óxido de grafeno. En la Figura 3.1 se comparan los difractogramas del grafito de partida y del óxido de grafeno obtenido por el método modificado de Hummers. El grafito presenta el pico característico en  $2\theta = 26.4^\circ$ , correspondiente al plano (002), con una distancia interplanar  $d_{(002)} = 0.34 \text{ nm}$ , valor asociado a una estructura gráfica altamente apilada y con amplio ordenamiento de dominios  $\text{sp}^2$ . Después del proceso de oxidación, este pico desaparece y surge una nueva reflexión en  $2\theta = 11.0^\circ$ , asignada al plano (001), con un incremento de la distancia interplanar hasta  $d_{(001)} = 0.80 \text{ nm}$ . Este corrimiento hacia menores ángulos indica una expansión significativa de la estructura laminar, atribuible a la incorporación de grupos funcionales oxigenados y a la intercalación de moléculas de agua entre las capas [85]. Desde el punto de vista estructural, este cambio refleja la pérdida del empaquetamiento compacto del grafito y la alteración de la red conjugada de carbono, lo que favorece la formación de un material más desordenado, hidrofílico y susceptible de exfoliación. En conjunto, estos resultados no solo confirman la obtención de GO, sino también la transformación del grafito en una fase oxidada con mayor separación interlaminar.

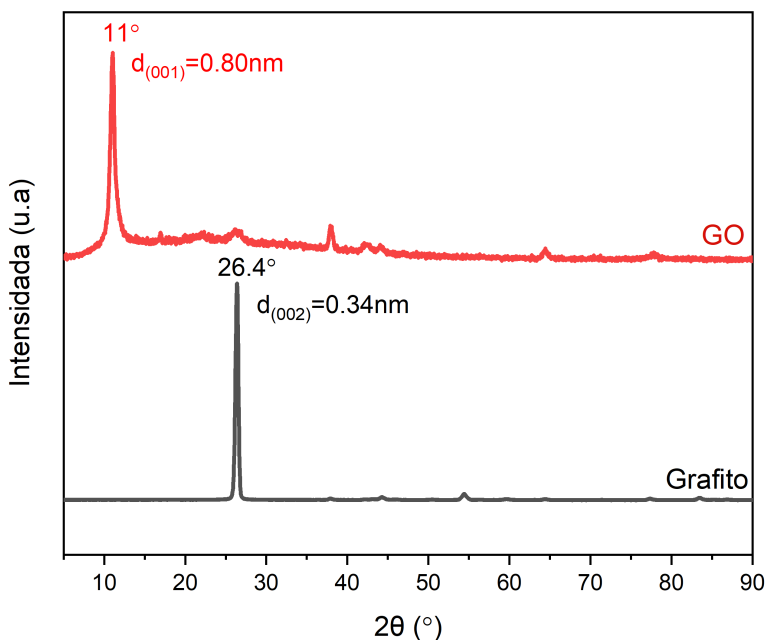


Figura 3.1: Patrones de difracción del grafito y del óxido de grafeno.



### 3.1.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR del grafito y del GO se presentan en la Figura 3.2. En el caso del GO, la banda ancha alrededor de  $3441\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a vibraciones O–H asociadas a grupos hidroxilo y a moléculas de agua adsorbidas, lo que refleja el carácter hidrofílico adquirido tras la oxidación. La banda en  $1725\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento C=O de grupos carbonilo y carboxilo, mientras que la señal en  $1624\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la vibración aromática C=C de dominios  $\text{sp}^2$  remanentes en la estructura basal. Asimismo, las bandas en  $1229$  y  $1053\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen, respectivamente, al estiramiento C–O de grupos epoxi y a vibraciones C–O de tipo alcoxi. En conjunto, la aparición e intensificación de estas señales confirma la incorporación de grupos funcionales oxigenados sobre la red carbonosa, proceso que modifica la química superficial del material, incrementa su afinidad por medios polares y altera la continuidad de los dominios conjugados. Este comportamiento es consistente con la transformación del grafito en una fase oxidada más desordenada y reactiva, en concordancia con lo observado por DRX. La Tabla 3.1 compara los grupos funcionales identificados en este trabajo con reportes previos de la literatura [86, 87].

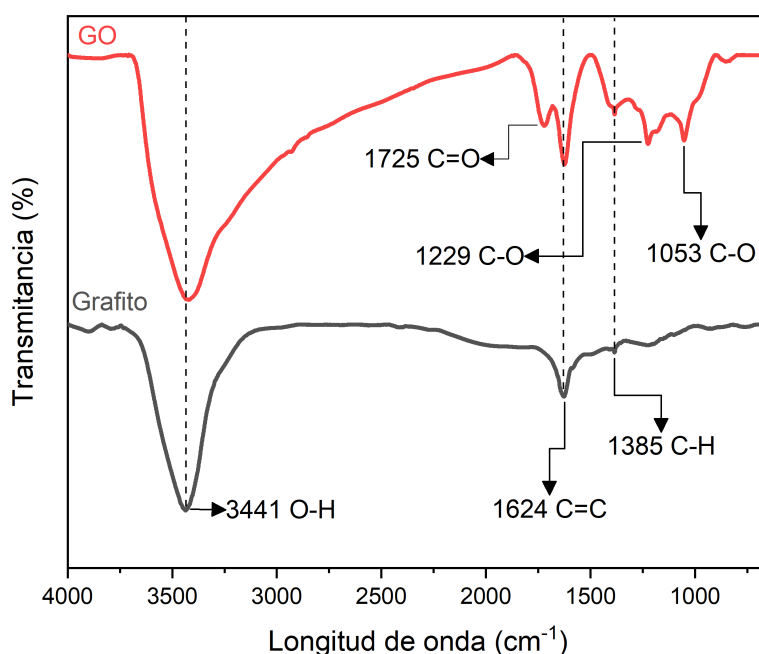


Figura 3.2: Espectros FTIR del grafito y del óxido de grafeno.

Tabla 3.1: Comparativa de GO sintetizado en este trabajo con lo reportado en la bibliografía.

| No. | Material       | Bandas FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ) |               |               |      |      |      |      |       | Referencia      |
|-----|----------------|----------------------------------|---------------|---------------|------|------|------|------|-------|-----------------|
|     |                | Agua                             | $\text{CH}_2$ | $\text{CH}_2$ | C=O  | C=C  | O-H  | C-O  | C-O-C |                 |
| 1   | GO (MMH)       | 3441                             | -             | -             | 1725 | 1624 | 1385 | 1229 | 1053  | En este trabajo |
| 2   | GO (comercial) | $\sim 3500$                      | -             | -             | 1728 | 1624 | 1394 | -    | 1054  | [87]            |
| 3   | GO (MMH)       | 3417                             | -             | -             | -    | 1609 | 1408 | -    | 1062  | [86]            |

### 3.1.1.3. Espectroscopía ultravioleta–visible (UV–Vis)

Los espectros UV–Vis del grafito y del GO se presentan en la Figura 3.3. En el caso del grafito, se observa un hombro alrededor de  $\sim 265$  nm, asociado a la excitación del plasmón  $\pi$  característica de la estructura gráfica [88]. En contraste, el GO muestra un máximo de absorción en  $\sim 232$  nm, atribuido a transiciones  $\pi-\pi^*$  de enlaces C–C, así como un hombro en  $\sim 297$  nm relacionado con transiciones  $n-\pi^*$  de grupos funcionales oxigenados [85]. La aparición de esta última señal, junto con el desplazamiento del máximo principal hacia menores longitudes de onda respecto al grafito, evidencia la alteración del sistema electrónico conjugado como consecuencia del proceso de oxidación. Este comportamiento indica la introducción de grupos oxigenados sobre la red carbonosa, la disminución de la extensión de los dominios conjugados y la modificación de la estructura electrónica del material. En conjunto, estos resultados son consistentes con la formación de GO y complementan la evidencia obtenida por DRX y FTIR sobre la transformación del grafito en una fase oxidada.

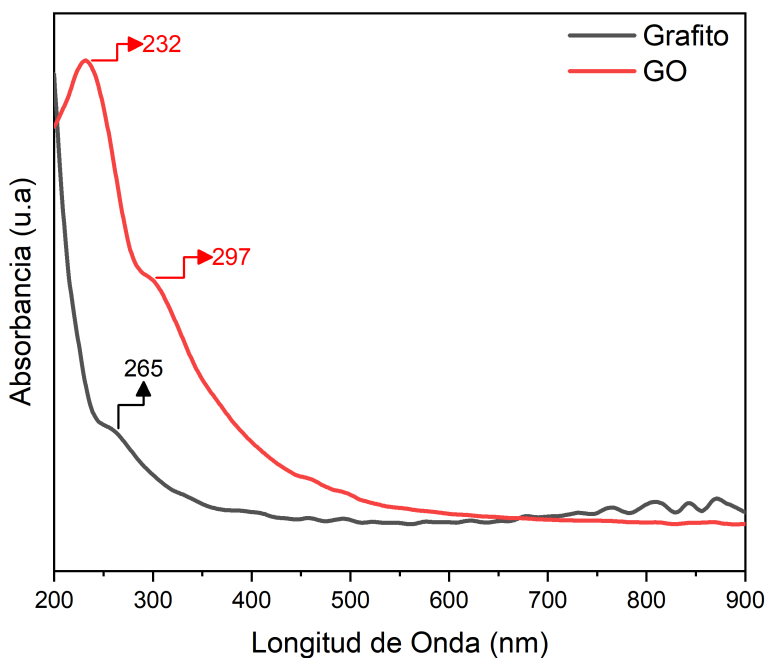


Figura 3.3: Espectros de absorción del grafito y del óxido de grafito.

### 3.1.1.4. Banda prohibida óptica (método de Tauc)

Para estimar la banda prohibida óptica ( $E_g$ ) entre HOMO y LUMO se empleó el método de Tauc:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = (h\nu - E_g) \quad (8)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia del fotón y  $n$  depende de la naturaleza de la transición electrónica [89]. En la práctica, se grafica  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  en función de  $h\nu$  y se extrapola linealmente la región de mayor pendiente para obtener la intersección con el eje de

energía, a partir de la cual se estima  $E_g$ .

El parámetro  $n$  puede estimarse mediante:

$$n = \frac{d \log(\alpha h\nu)}{d(h\nu)} \quad (9)$$

y, cuando se requiere una aproximación de segundo orden:

$$-n = \frac{d^2(\alpha h\nu)}{d(h\nu)^2} \quad (10)$$

A partir de este procedimiento, para el grafito se obtuvo  $n = 0.20412$  mediante la ecuación (9) y un valor de  $E_g \sim 0.12$  eV, como se muestra en la Figura 3.4. Este valor bajo es consistente con la alta deslocalización electrónica de la red gráfica y con el carácter semimetálico del grafito apilado en múltiples capas [90, 91]. Desde el punto de vista fisicoquímico, esta respuesta confirma la continuidad de los dominios  $sp^2$  y la elevada conectividad electrónica del material de partida.

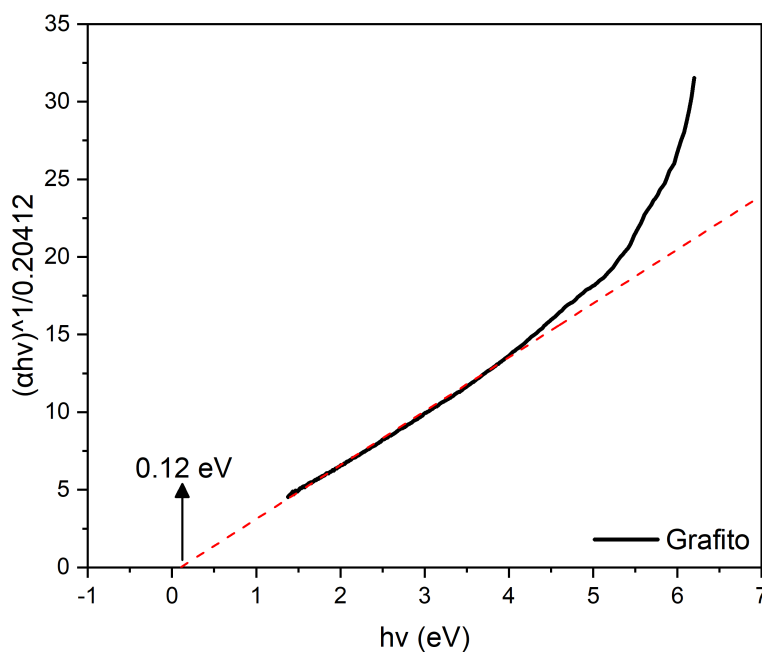


Figura 3.4: Banda prohibida óptica del grafito.

En contraste, para el GO se obtuvo  $n = 0.63809$  y un valor de  $E_g \sim 3.6$  eV, como se observa en la Figura 3.5 [92]. El incremento marcado de la banda prohibida respecto al grafito indica una alteración importante de la estructura electrónica, asociada con la incorporación de grupos funcionales oxigenados y con la interrupción de la red conjugada de carbono. En términos estructurales, la oxidación reduce la extensión de los dominios  $sp^2$ , incrementa la fracción de regiones  $sp^3$  y favorece la localización de los portadores de carga, lo que explica la transición hacia un comportamiento más aislante. Este resultado es congruente con la expansión interlaminar observada por DRX, la presencia

de grupos oxigenados identificada por FTIR y los cambios en las bandas de absorción observados por UV–Vis. En conjunto, el aumento de  $E_g$  confirma que el tratamiento oxidativo no solo modifica la química superficial del material, sino también su estructura electrónica, estableciendo la condición inicial para su posterior reducción y recuperación parcial de conductividad.

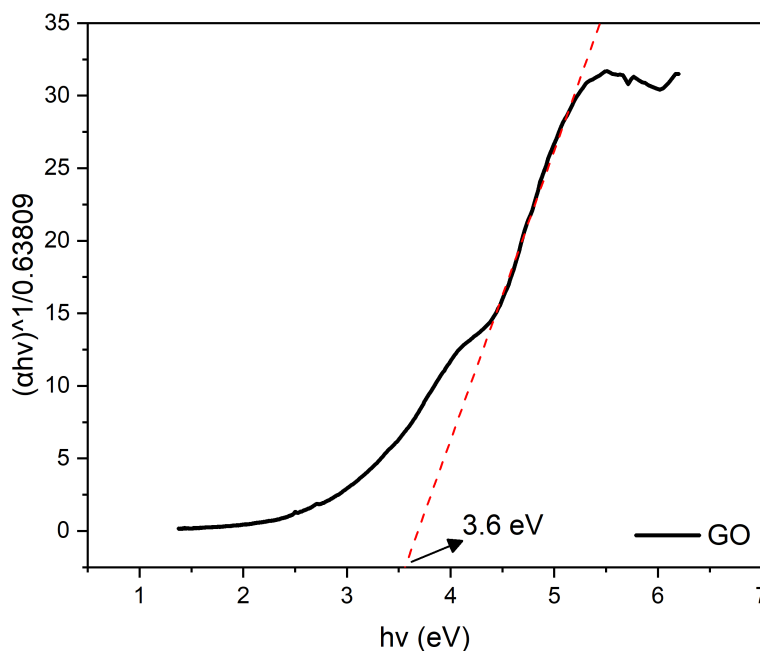


Figura 3.5: Banda prohibida óptica del óxido de grafeno.

### 3.1.2. Óxido de grafeno reducido por vía térmica (TrGO)

#### 3.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Tras el tratamiento térmico del GO, la eliminación progresiva de grupos funcionales oxigenados del espacio interlaminar dio lugar a la formación de óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO). En la muestra tratada a 200 °C (TrGO\_200) se observa la desaparición del pico localizado en  $2\theta = 11.0^\circ$ , asociado al plano (001) del GO. En las muestras tratadas a 350 °C (TrGO\_350) y 500 °C (TrGO\_500), esta señal se desplaza hacia  $2\theta = 24.5^\circ$ . Tanto la desaparición del pico característico del GO [79] como su corrimiento hacia mayores ángulos [93] indican una disminución de la distancia interlaminar, atribuible a la remoción de especies oxigenadas y de moléculas intercaladas entre las láminas. Este comportamiento sugiere una disminución de la distancia entre capas de carbono y una recuperación parcial del apilamiento gráfico, aunque sin restituir por completo el orden estructural original del grafito. En consecuencia, la reducción térmica no solo modifica la composición química del material, sino que también favorece la restauración parcial de dominios  $sp^2$  y mejora la conectividad electrónica entre láminas. En conjunto, estos resultados evidencian la transformación exitosa del GO en TrGO, como se muestra en la Figura 3.6.

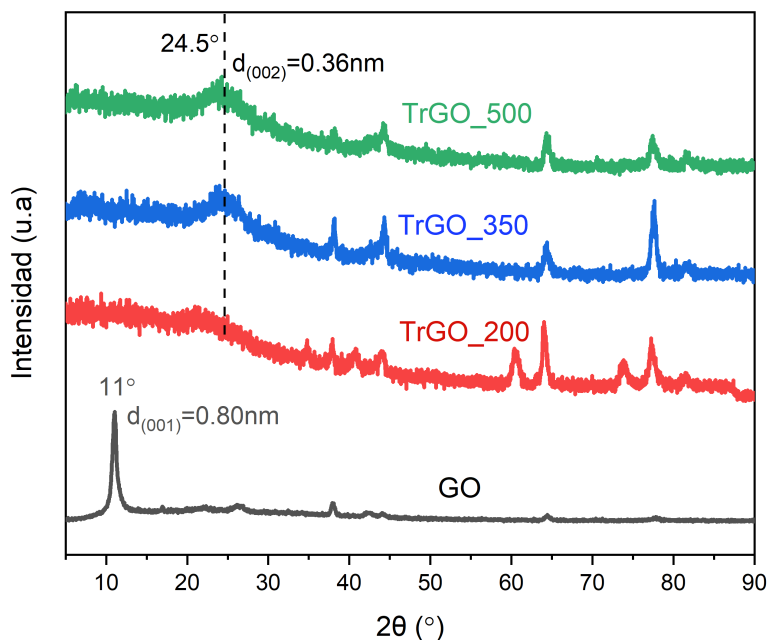


Figura 3.6: Patrones de difracción del óxido de grafeno reducido por vía térmica.

### 3.1.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR del TrGO se presentan en la Figura 3.7. En general, se observa una disminución progresiva de las bandas asociadas a grupos funcionales oxigenados conforme aumenta la temperatura de tratamiento, siendo TrGO\_500 la muestra que presenta la mayor atenuación. Este comportamiento indica una remoción gradual de especies oxigenadas superficiales e interlaminares, consistente con el proceso de reducción térmica del GO. En particular, la disminución o desaparición de señales asociadas a enlaces C=O, C–O y C–O–C sugiere la descomposición de grupos carbonilo, hidroxilo, epoxi y alcoxi, lo que favorece la recuperación parcial de dominios conjugados de carbono. Este cambio no solo refleja una modificación en la química superficial del material, sino también una disminución del desorden introducido durante la oxidación, con la consecuente mejora en la conectividad electrónica entre láminas. La mayor atenuación observada en TrGO\_500 sugiere un mayor grado de reducción respecto a TrGO\_200 y TrGO\_350, en concordancia con el reordenamiento estructural sugerido por DRX. La Tabla 3.2 compara las bandas identificadas en este trabajo con valores reportados en la literatura [94, 95, 96].

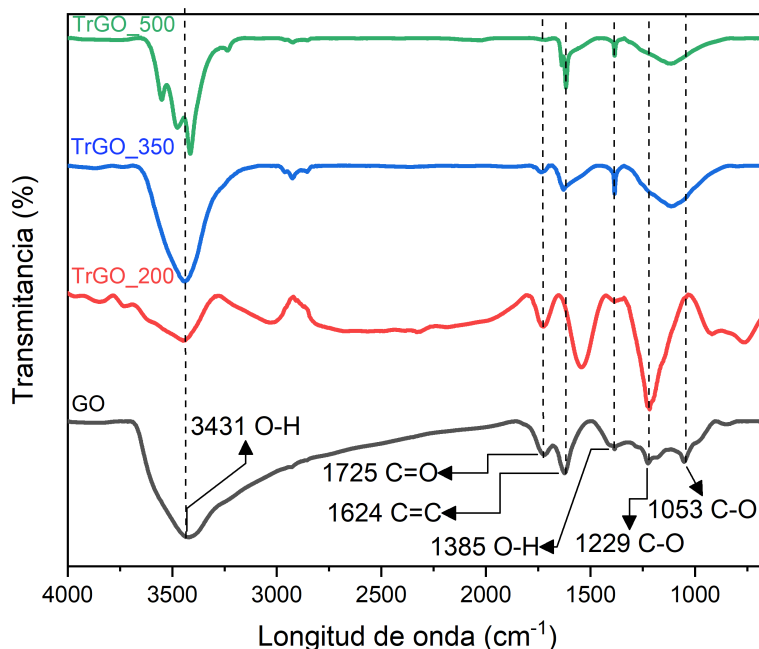


Figura 3.7: Espectros FTIR del óxido de grafeno reducido térmicamente (TrGO) obtenidos a diferentes temperaturas de tratamiento, mostrando la disminución progresiva de bandas asociadas a grupos funcionales oxigenados.

Tabla 3.2: Comparación de las bandas FTIR del TrGO obtenido en este trabajo con valores reportados en la literatura para materiales reducidos térmicamente a distintas temperaturas.

| No. | Material      | Bandas FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ) |               |               |                |                |                |                |                  | Referencia      |
|-----|---------------|----------------------------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|-----------------|
|     |               | Agua                             | $\text{CH}_2$ | $\text{CH}_2$ | $\text{-C=O-}$ | $\text{-C=C-}$ | $\text{-O-H-}$ | $\text{-C-O-}$ | $\text{-C-O-C-}$ |                 |
| 1   | TrGO_200      | 3431                             | -             | -             | 1725           | -              | 1385           | 1229           | -                | En este trabajo |
| 2   | TrGO_350      | 3431                             | -             | -             | 1725           | 1624           | 1385           | -              | -                |                 |
| 3   | TrGO_500      | 3431                             | -             | -             | -              | 1624           | 1385           | -              | -                |                 |
| 4   | TrGO (200 °C) | 3452                             | -             | -             | 1715           | 1619           | 1381           | -              | 1077             | [96]            |
| 5   | TrGO (350 °C) | 3400                             | -             | -             | 1731           | 1639           | -              | -              | -                | [95]            |
| 6   | TrGO (500 °C) | ~3500                            | -             | -             | -              | 1629           | -              | ~1209          | -                | [94]            |

### 3.1.2.3. Espectroscopía ultravioleta–visible (UV–Vis)

Los espectros de absorción del TrGO obtenido a diferentes temperaturas a partir de GO muestran un desplazamiento del máximo de absorción hacia  $\sim 280$  nm, acompañado por la desaparición del hombro localizado previamente en  $\sim 297$  nm, como se observa en la Figura 3.8. El corrimiento del máximo hacia mayores longitudes de onda indica una recuperación parcial de la red conjugada, ya que refleja un aumento en la deslocalización electrónica dentro de la estructura carbonosa. Por su parte, la desaparición del hombro asociado a transiciones  $n-\pi^*$  sugiere la eliminación progresiva de grupos funcionales oxigenados, en particular carbonilos, durante el tratamiento térmico. En conjunto, estos

cambios evidencian una restauración parcial de la conjugación  $\pi$  y una mejora en la conectividad electrónica del material, lo que resulta consistente con la recuperación gradual de su conductividad eléctrica [97].

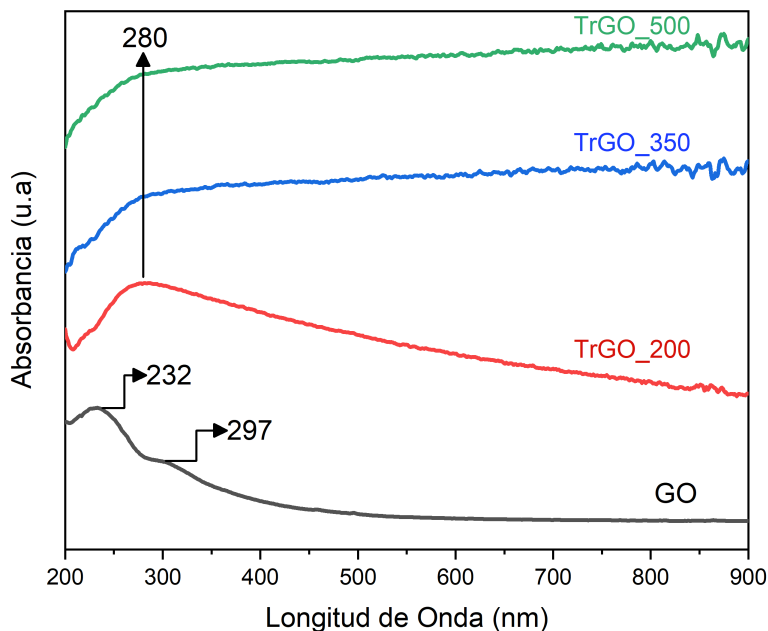


Figura 3.8: Espectros de absorción del óxido de grafeno reducido por vía térmica.

#### 3.1.2.4. Banda prohibida óptica (Tauc)

Los valores de banda prohibida óptica (brecha HOMO–LUMO) del TrGO obtenidos a 200, 350 y 500 °C muestran una disminución progresiva al aumentar la temperatura de tratamiento, como se aprecia en las Figuras 3.9 a 3.11. En particular, la banda prohibida fue de 1.02 eV para la muestra tratada a 200 °C, de 0.95 eV para la tratada a 350 °C y de 0.80 eV para la tratada a 500 °C. Tomando como referencia la muestra tratada a 200 °C, esto corresponde a una disminución del 6.9 % a 350 °C y del 21.6 % a 500 °C. La disminución de la brecha energética indica una recuperación progresiva de la estructura electrónica del material, asociada con la eliminación de grupos funcionales oxigenados y con el incremento de dominios conjugados  $sp^2$ . Como consecuencia, se favorece una mayor deslocalización de los electrones y disminuye la barrera energética para su excitación desde el HOMO hacia el LUMO, lo que contribuye a mejorar la conductividad eléctrica del TrGO [98, 99]. Este comportamiento es consistente con los resultados obtenidos por DRX, donde se observó la disminución del espaciado interlaminar y la reaproximación de las láminas de carbono; por FTIR, que evidenció la atenuación progresiva de bandas asociadas a grupos oxigenados; y por UV–Vis, donde el corrimiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores indicó una restauración parcial de la conjugación  $\pi$ . En conjunto, estas evidencias confirman que el tratamiento térmico no solo modifica la química superficial del GO, sino que también favorece la recuperación parcial de su red electrónica.

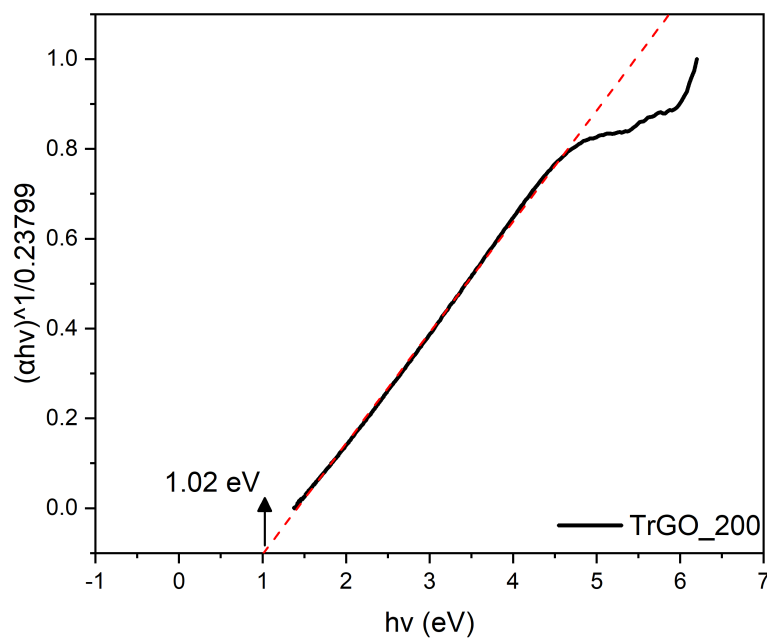


Figura 3.9: Determinación de la banda prohibida óptica del TrGO tratado a 200 °C.

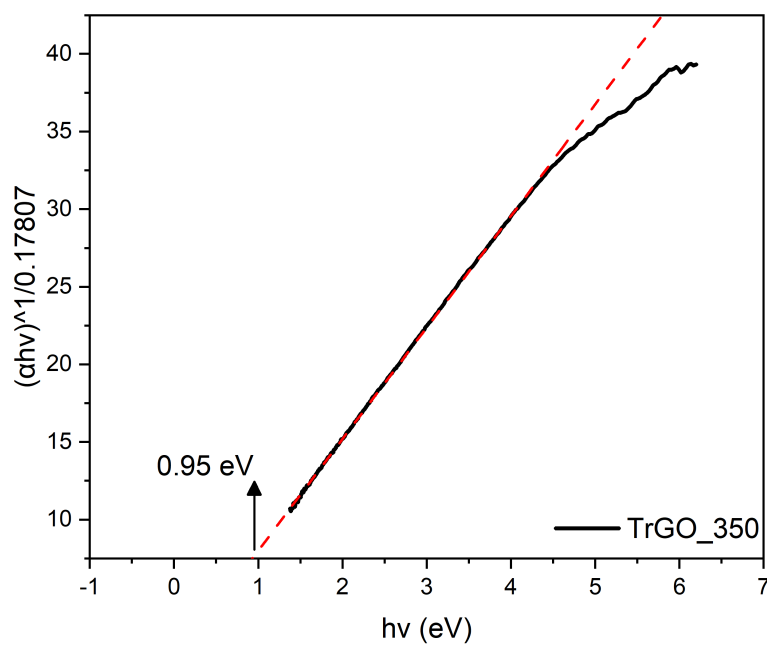


Figura 3.10: Determinación de la banda prohibida óptica del TrGO tratado a 350 °C.



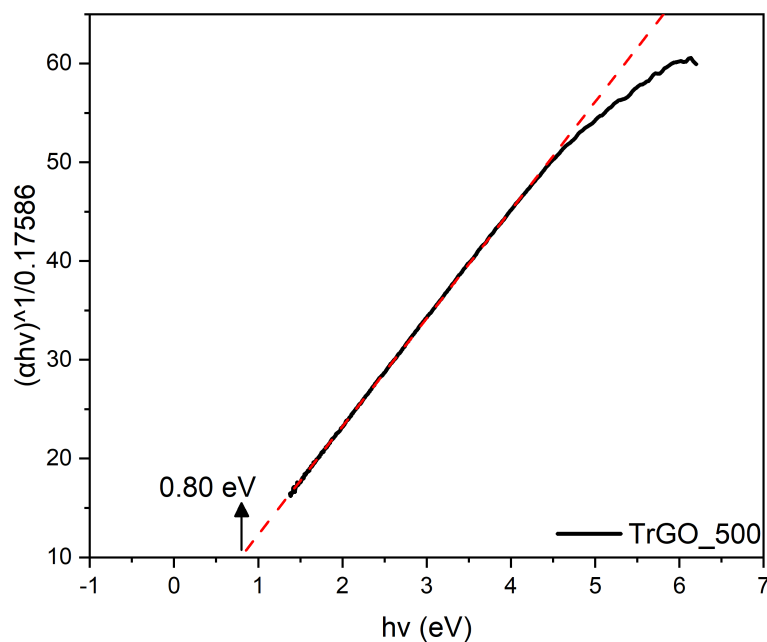


Figura 3.11: Determinación de la banda prohibida óptica del TrGO tratado a 500 °C.

## 3.2. Matrices poliméricas

### 3.2.1. Quitosano (CS): análisis por difracción de rayos X (DRX)

El patrón de difracción de rayos X del quitosano en polvo y en película se muestra en la Figura 3.12. En ambas muestras se observa la señal característica alrededor de  $2\theta = 19.8^\circ$ , asociada al ordenamiento estructural del quitosano, aunque con claro predominio amorfo [100]. En la película, el ensanchamiento de este pico indica una disminución del grado de orden respecto al material en polvo. Este resultado sugiere que la disolución en ácido acético y la posterior formación de la película modifican el empaquetamiento de las cadenas poliméricas y favorecen una organización menos regular, incrementando así el carácter amorfo del material.

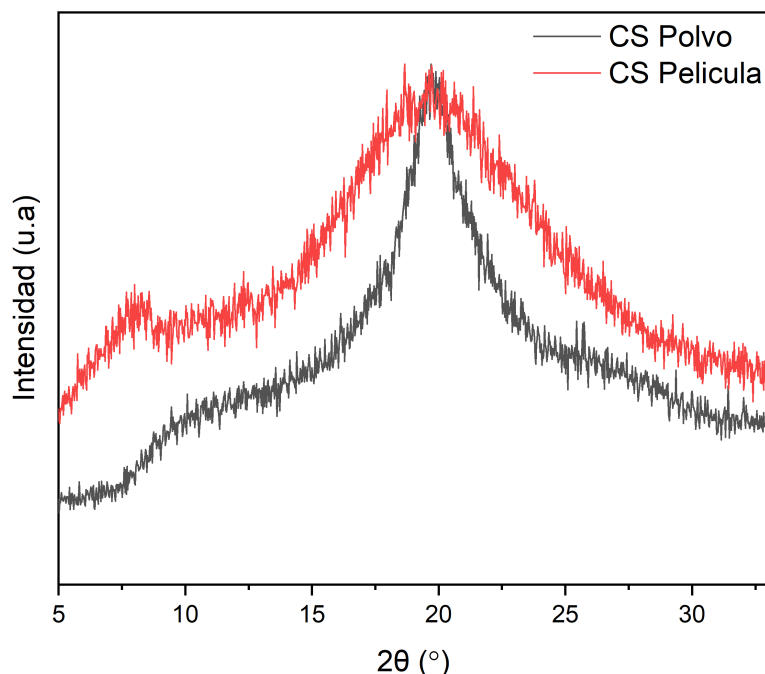


Figura 3.12: Patrón de difracción del quitosano en polvo y en película.

### 3.2.2. Quitosano (CS): análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El espectro FTIR del quitosano confirma la presencia de los grupos funcionales característicos de este biopolímero obtenido por desacetilación parcial de la quitina. En la Figura 3.13 se distingue una banda ancha centrada en  $\sim 3434 \text{ cm}^{-1}$ , atribuida principalmente al estiramiento de grupos O–H, con contribución de vibraciones asociadas a N–H, lo que refleja la naturaleza polar del material y su capacidad de formar enlaces de hidrógeno. La señal en  $\sim 2919 \text{ cm}^{-1}$  se asocia al estiramiento C–H de la cadena polisacáridica. Asimismo, las bandas de amida I y amida III en  $\sim 1647$  y  $\sim 1321 \text{ cm}^{-1}$  evidencian la presencia residual de grupos acetamido, consistente con una desacetilación parcial. Finalmente, la banda en  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ , asociada al estiramiento C–O, confirma la contribución de la estructura sacarídica del quitosano [100, 101, 102]. La asignación de estas bandas confirma la identidad química del quitosano y permite relacionar los resultados de FTIR con los obtenidos por DRX. La presencia de grupos polares, como O–H, N–H y C–O, favorece la formación de interacciones intermoleculares entre cadenas. No obstante, el procesamiento en solución y la posterior formación de la película alteran ese arreglo, dando lugar a un empaquetamiento menos regular. Este efecto coincide con lo observado por DRX, donde el ensanchamiento del pico alrededor de  $2\theta = 19.8^\circ$  indica una disminución del orden estructural y un mayor carácter amorfo en la película.

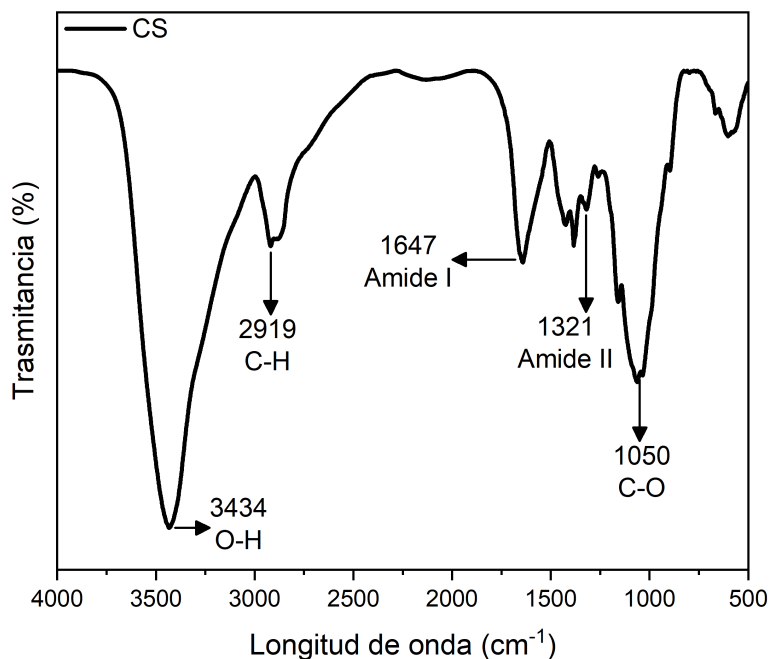


Figura 3.13: Espectro FTIR del quitosano.

### 3.2.3. Morfología del CS: análisis por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS)

En la Figura 3.14a se observa una superficie homogénea y relativamente lisa para el hidrogel de quitosano puro, sin aglomeraciones ni heterogeneidades evidentes. Esta morfología sugiere una distribución uniforme de la matriz polimérica. La Figura 3.14b muestra que el carbono representa el 54.36 % de la composición elemental, en concordancia con la naturaleza polisacáridica del quitosano [103]. En conjunto, la evidencia morfológica y elemental confirma las características esperadas para el hidrogel base de quitosano.

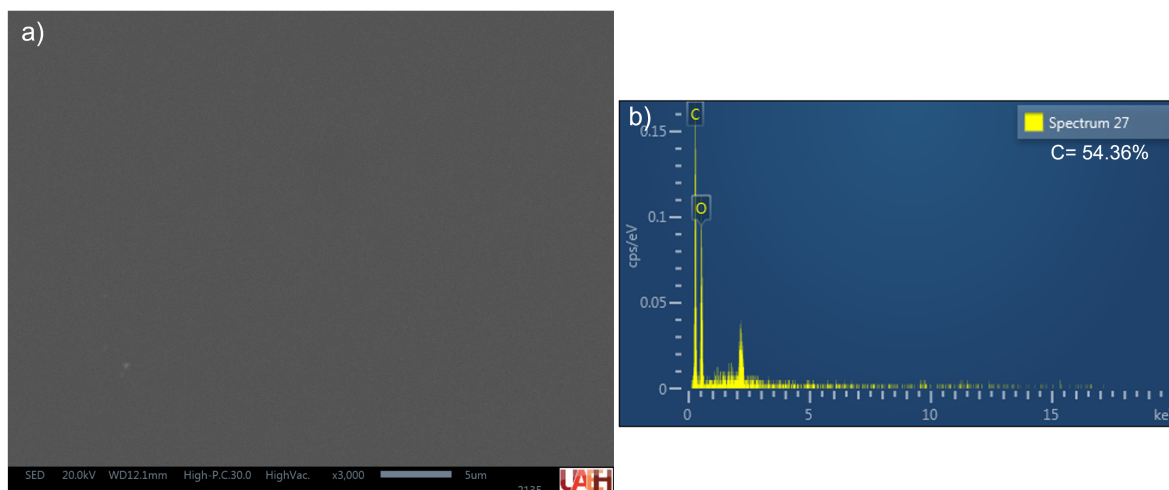


Figura 3.14: a) Micrografía de la superficie del quitosano puro, b) composición química (EDS).

### 3.2.4. Polietilenglicol (PEG): análisis por difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.15 se muestra el patrón de difracción del PEG, con picos en  $2\theta = 19.08^\circ$  y  $23.19^\circ$ , correspondientes a los planos (120) y (112), respectivamente [104]. Estas señales evidencian la presencia de dominios cristalinos y confirman el carácter semicristalino del material. Este resultado indica que el PEG presenta un mayor grado de orden estructural que otros polímeros de naturaleza predominantemente amorfa, lo que influye en sus propiedades físicas y en su función dentro de sistemas compuestos.

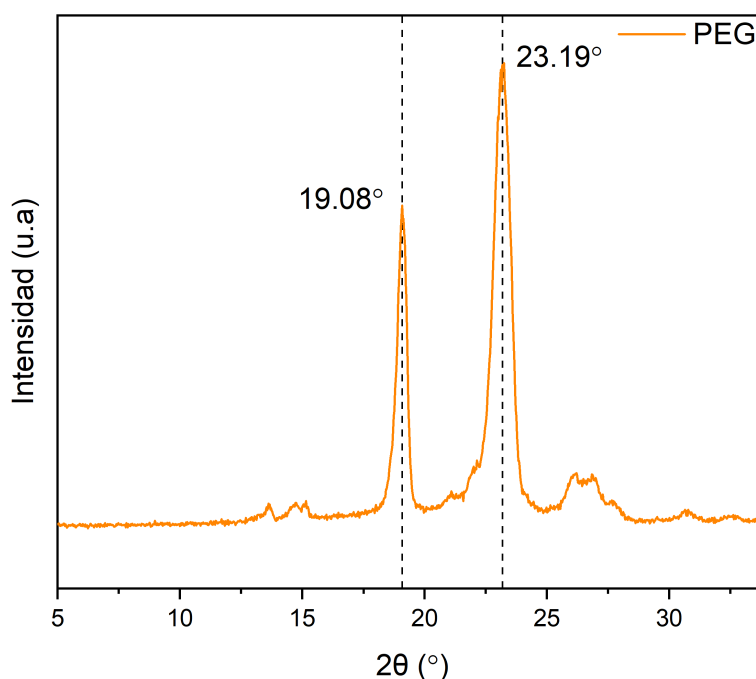


Figura 3.15: Patrón de difracción del PEG.

### 3.2.5. Polietilenglicol (PEG): análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 3.16 presenta las bandas características del polietilenglicol (PEG). Las señales en 964 y 842  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de balanceo (rocking) de los grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ), mientras que la banda intensa en 1106  $\text{cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento asimétrico del enlace éter ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), propio de la cadena polimérica. La banda en 1283  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a modos de torsión (*twisting*) del grupo  $-\text{CH}_2-$ , y la señal en 1343  $\text{cm}^{-1}$  a la flexión (bending) de los enlaces  $\text{C}-\text{H}$ . La absorción en 2887  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos  $\text{C}-\text{H}$  alifáticos, y la banda ancha en 3442  $\text{cm}^{-1}$  se asocia al estiramiento  $\text{O}-\text{H}$  de los grupos terminales del polímero [105].

Adicionalmente, se observan dos señales de baja intensidad en 1970 y 529  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales no corresponden a vibraciones características del PEG puro y podrían atribuirse a impurezas o contaminación durante la preparación o medición de la muestra.

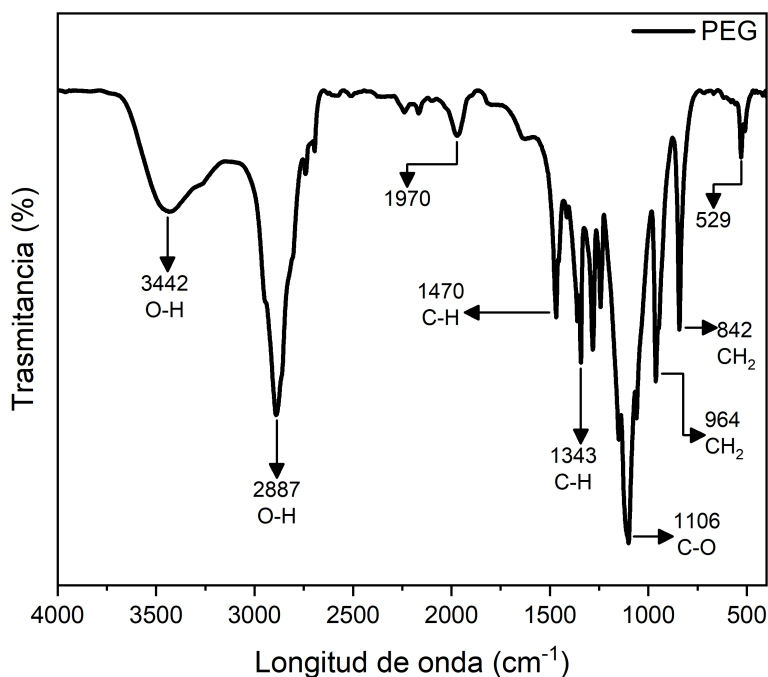


Figura 3.16: Espectro FTIR del polietilenglicol (PEG).

## 3.3. Sistemas basados en la red polimérica CS-PEG

### 3.3.1. CS-PEG: difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.17 se presentan los difractogramas del CS y de los hidrogeles CS-PEG con distintas proporciones. En comparación con el quitosano puro, la incorporación de PEG modifica el arreglo estructural de la red polimérica. En las formulaciones 90:10 y 80:20 todavía predomina el carácter amorfo del CS, aunque ya se observan cambios en la definición de la señal, lo que indica que la presencia

de PEG comienza a alterar el empaquetamiento de las cadenas. Este efecto se vuelve más evidente en la formulación CS-PEG (70:30), donde el ensanchamiento de la señal es más notable y revela un incremento del carácter amorfo. No obstante, esta composición también marca el inicio de un comportamiento más quebradizo, de acuerdo con la evidencia morfológica discutida en la Sección 3.3.2.

A partir de la relación 70:30, el aumento adicional de PEG modifica nuevamente la respuesta estructural del sistema. En la formulación CS-PEG (60:40) se aprecia una transición hacia un comportamiento semicristalino, mientras que en CS-PEG (50:50) la señal alrededor de  $2\theta = 21^\circ$  se vuelve más definida. Esta evolución indica que, conforme aumenta el contenido de PEG, se hacen más evidentes regiones más ordenadas dentro del hidrogel. La presencia de estos rasgos semicristalinos coincide con el aumento del carácter quebradizo en las formulaciones con mayor contenido de PEG [106]. Así, los resultados de DRX muestran que la proporción 70:30 corresponde al punto donde el sistema alcanza su mayor carácter amorfo, mientras que a partir de 60:40 comienzan a predominar contribuciones estructurales más ordenadas asociadas al PEG.

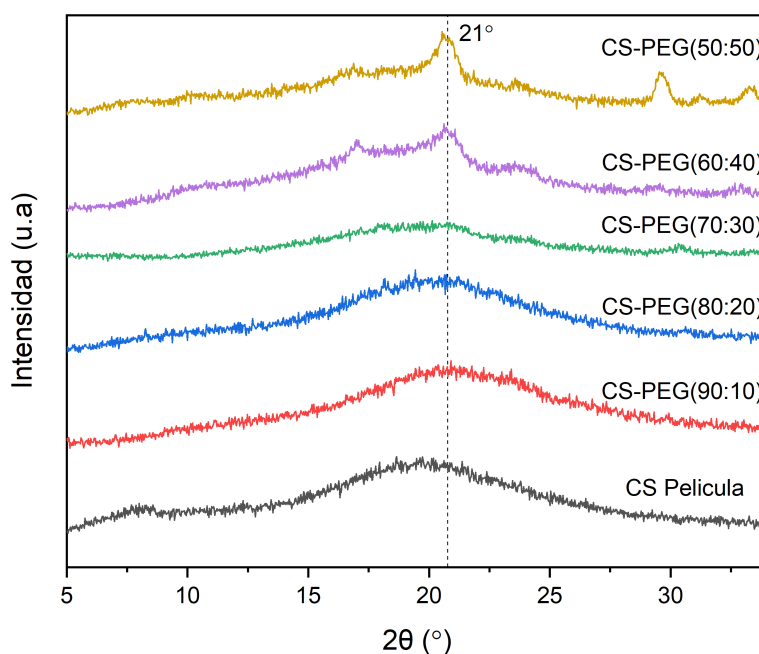


Figura 3.17: Patrones de difracción de rayos X (DRX) del quitosano puro y de los hidrogeles CS-PEG, mostrando los cambios estructurales inducidos por la incorporación de PEG en la matriz polimérica.

### 3.3.2. CS-PEG: microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS)

La Figura 3.18 muestra la transición morfológica del sistema CS-PEG al incrementar el contenido de PEG, desde superficies relativamente homogéneas en las composiciones 90:10 y 80:20 hasta superficies con mayor irregularidad y presencia de fracturas en 50:50. En la composición 70:30 se observa una topografía más heterogénea, posiblemente asociada a procesos de escamación inducidos

por el aumento de PEG. Para la relación 60:40 se aprecia una superficie más uniforme que en 50:50, donde la disminución de la movilidad de las cadenas poliméricas favorece una estructura más rígida y frágil.

De manera complementaria, la Figura 3.19 presenta los espectros EDS de las mismas composiciones, mientras que el quitosano puro mostró un contenido de carbono de 54.36 % (véase la Sección 3.2.3). A partir de este valor de referencia, la composición 90:10 registró 53.53 % de carbono y 80:20 mostró 52.84 %, ambos valores muy próximos al del CS puro, lo que resulta consistente con la morfología relativamente homogénea observada en estas muestras. En 70:30, el contenido de carbono aumentó hasta 63.32 %, coincidiendo con una superficie más irregular, lo que sugiere una modificación apreciable en la composición y organización superficial del sistema. En 60:40, el porcentaje de carbono disminuyó a 56.76 %, valor aún cercano al del quitosano puro, acompañado de una topografía más uniforme que la de 70:30. Finalmente, en 50:50 se obtuvo un 62.07 % de carbono y, simultáneamente, se observaron fracturas y una morfología más rígida, lo que indica que el incremento en la proporción de PEG modifica tanto la composición elemental superficial como la organización estructural del material. En conjunto, los resultados de MEB y EDS sugieren que las composiciones intermedias y altas de PEG inducen cambios más notorios en la superficie del sistema, mientras que las composiciones 90:10 y 80:20 conservan características más próximas a las del quitosano puro.

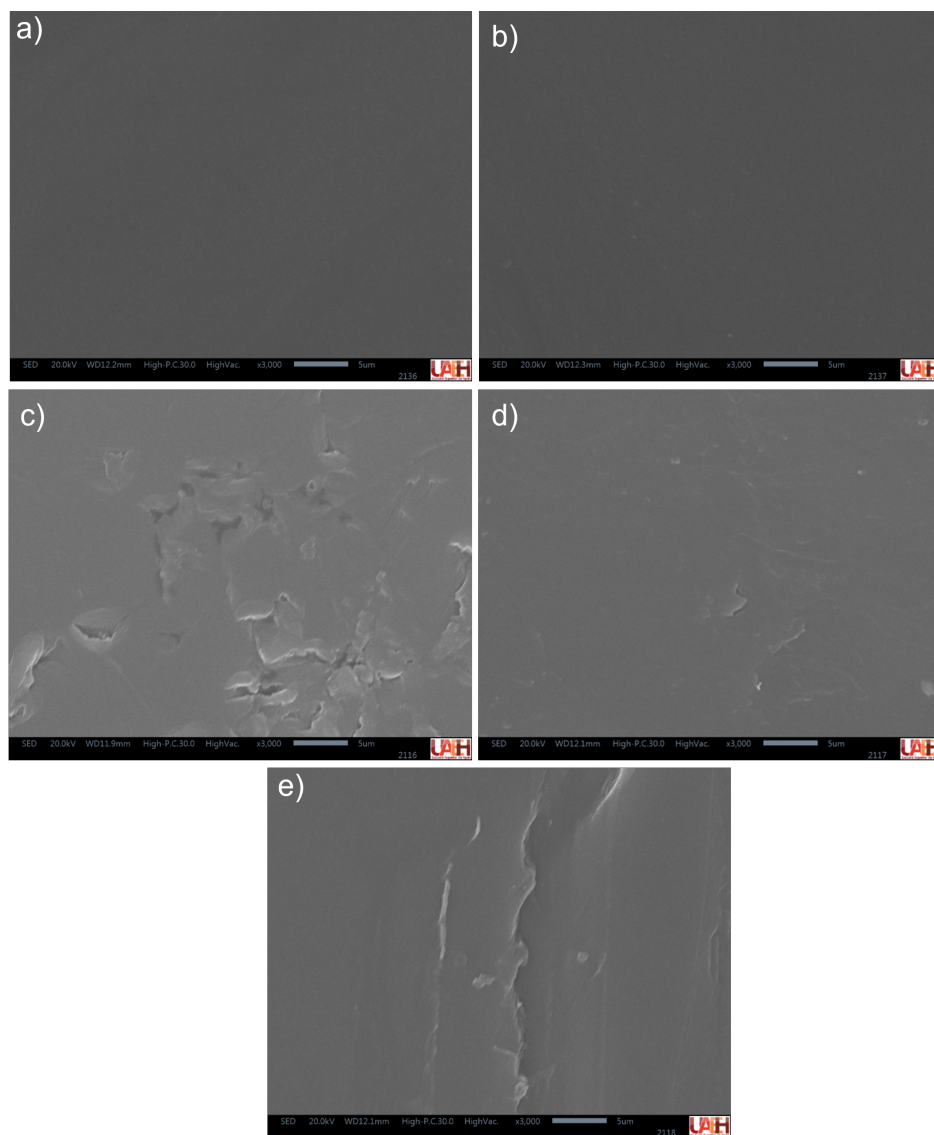


Figura 3.18: Micrografías MEB del sistema CS-PEG: a) 90:10, b) 80:20, c) 70:30, d) 60:40 y e) 50:50.



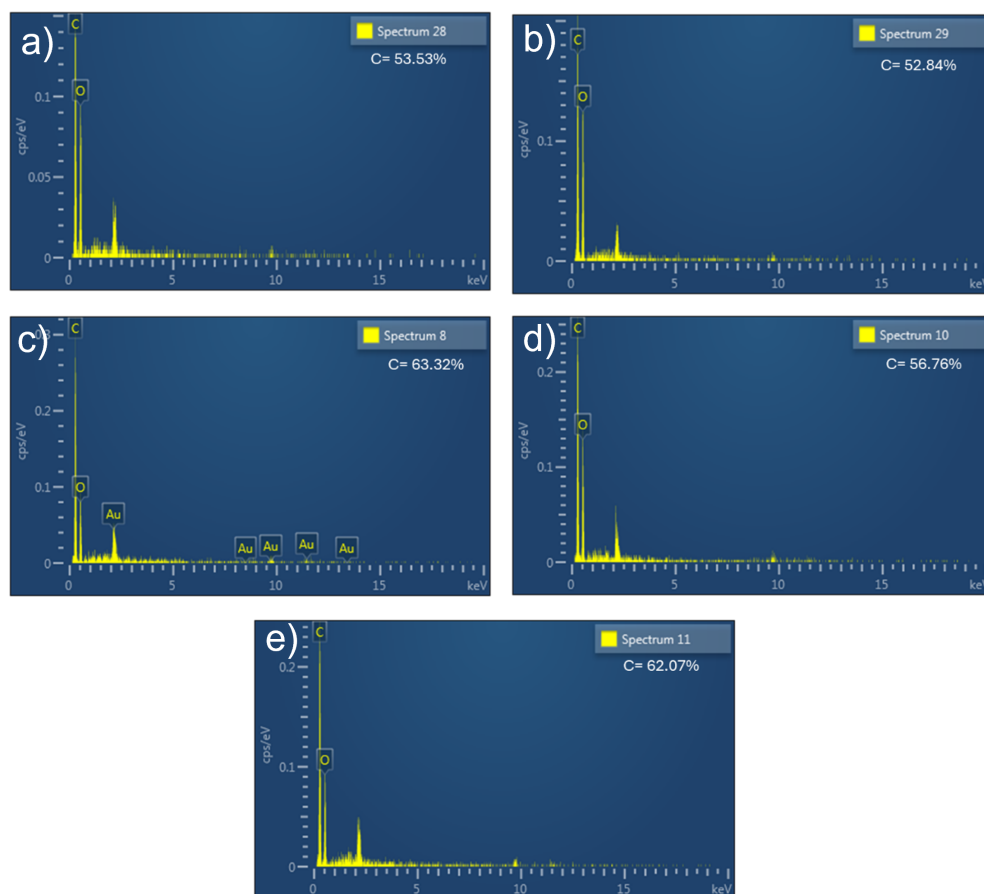


Figura 3.19: Espectros EDS del sistema CS-PEG: a) 90:10, b) 80:20, c) 70:30, d) 60:40 y e) 50:50.

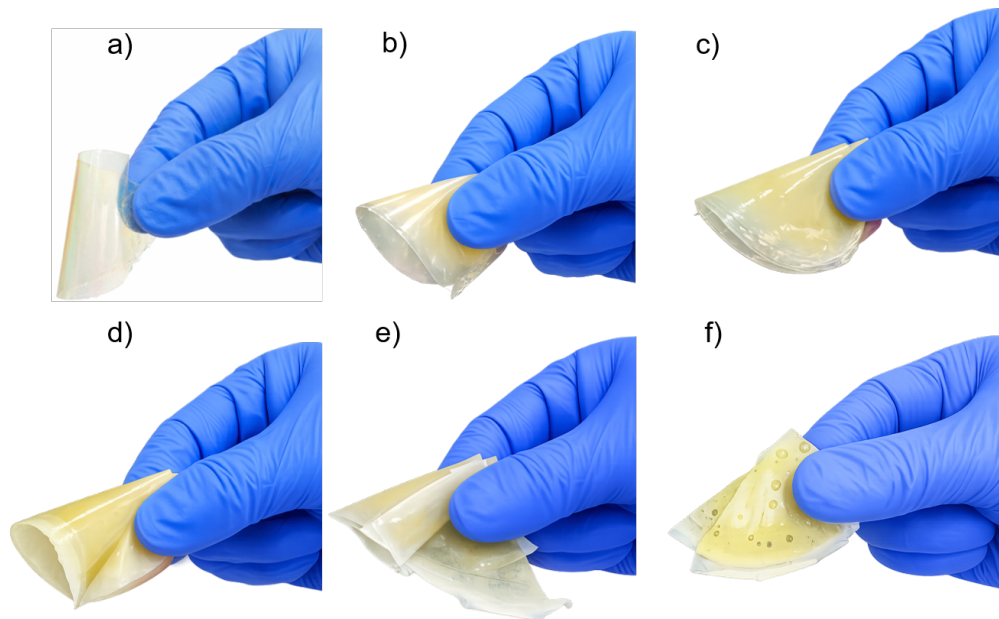


Figura 3.20: Fotografías de películas basadas en CS con distinto contenido de PEG: a) CS puro; b–f) películas CS–PEG con proporciones 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50, respectivamente.

La Figura 3.20 permite observar el efecto de la incorporación de PEG sobre la apariencia y la flexibilidad de las películas. El CS puro (inciso a) presentó una película flexible, translúcida y con tonalidad amarillo claro. En contraste, al incorporar PEG, las películas tendieron a mostrar una coloración más blanca y un cambio del amarillo hacia tonos más oscuros. Las composiciones 90:10 y 80:20 conservaron buena flexibilidad, mientras que en 70:30, 60:40 y 50:50 se evidenció una disminución progresiva de esta propiedad, hasta obtener materiales más frágiles y quebradizos. Estos resultados son consistentes con la Sección 3.3.1, donde se indicó que el aumento de PEG promueve el reordenamiento de las cadenas poliméricas del quitosano y el desarrollo de una estructura con mayor carácter semicristalino, lo que limita la movilidad de las cadenas y favorece un comportamiento más rígido..

### 3.3.3. CS–PEG–TrGO: evidencia física de la incorporación de TrGO

Como parte del desarrollo experimental de la investigación, se evaluó la incorporación de TrGO en una matriz CS–PEG con proporción 90:10, con el propósito de analizar su efecto sobre el comportamiento mecánico del material y sobre la presencia de conductividad superficial. La variación en el comportamiento físico de los compósitos preparados con TrGO se aprecia en la Figura 3.21. En el inciso a) se muestra una estructura con marcada fragilidad y carácter quebradizo, lo cual puede asociarse al mayor contenido de TrGO incorporado en la matriz. Aunque el PEG reduce las interacciones intermoleculares entre las cadenas de CS y favorece una mayor flexibilidad del sistema, la incorporación de una mayor fracción de láminas de TrGO puede contrarrestar ese efecto plastificante al restringir la deformación de la red polimérica y generar zonas de concentración de esfuerzo. Este comportamiento

es consistente con lo reportado en sistemas basados en quitosano y materiales grafénicos, donde el aumento del contenido de la fase carbonosa incrementa la rigidez del material y disminuye la elongación a la rotura, favoreciendo respuestas más frágiles [107]. En contraste, el inciso b) corresponde a una estructura formulada con menor cantidad de TrGO, la cual presentó una mayor estabilidad física. Sin embargo, independientemente de la cantidad de TrGO incorporada, no se observó una conductividad superficial adecuada, lo que podría atribuirse a que la matriz continua de CS-PEG recubrió las láminas de TrGO y dificultó el contacto entre ellas, impidiendo la formación de trayectorias conductoras efectivas [107, 108].

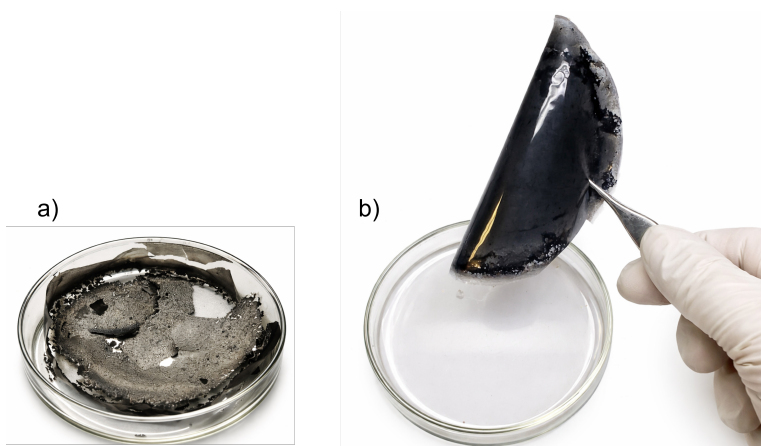


Figura 3.21: Fotografías de compósitos CS-PEG-TrGO con distinto contenido de TrGO: a) estructura quebradiza asociada con mayor contenido de TrGO; b) estructura flexible con menor contenido de TrGO.

Lo anterior resultó crítico, ya que el TrGO debía actuar como material activo para el sensado de temperatura, por lo que era indispensable contar con una superficie conductora capaz de exhibir una respuesta medible y reproducible ante variaciones térmicas. En este sentido, estos resultados permitieron identificar las limitaciones de la incorporación directa de TrGO en la matriz CS-PEG, lo que sustentó posteriormente la elección de la reducción fototérmica inducida por láser como una estrategia más adecuada para generar regiones conductoras superficiales sin comprometer la integridad del material.

#### 3.3.4. CS-PEG-GO: microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS)

La Figura 3.22 presenta la caracterización morfológica y elemental del compósito CS-PEG-GO con relación 90:10:10. En el inciso a) se observa una superficie relativamente lisa, continua y homogénea, lo que sugiere una dispersión adecuada del GO dentro de la matriz polimérica. Por su parte, el inciso b) muestra el espectro EDS correspondiente, en el cual se determinó un contenido de carbono de 62.61 %. Este valor es superior al registrado para la composición CS-PEG 90:10 (53.53 %), discu-

tida en la Sección 3.3.2, lo que confirma que la incorporación de GO modifica de manera apreciable la composición elemental superficial del material.

Desde el punto de vista estructural, este incremento en el contenido de carbono no estuvo acompañado por la aparición de fracturas, escamación marcada ni una morfología quebradiza, como sí se observó en composiciones CS-PEG con mayor proporción de PEG. Por el contrario, el compuesto CS-PEG-GO conservó una superficie compacta y relativamente uniforme. En conjunto, estos resultados sugieren que la adición de GO no solo incrementa la contribución de dominios carbonosos en la superficie, sino que también favorece la obtención de una red polimérica más estable, sin comprometer la continuidad morfológica del material.

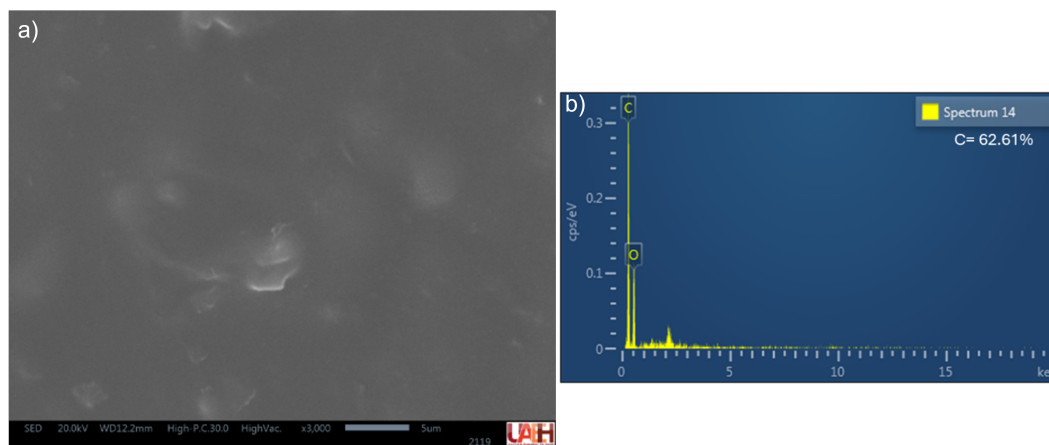


Figura 3.22: Caracterización del compuesto CS-PEG-GO (90:10:10): a) micrografía MEB y b) espectro EDS.

### 3.3.5. CS-PEG-LrGO: análisis superficial por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS)

La Figura 3.23 muestra la influencia de la potencia del láser y la velocidad de barrido sobre la microestructura superficial de la red polimérica CS-PEG-GO durante el proceso de reducción fototérmica inducida por láser, mediante el cual el GO se transforma localmente en LrGO. En el inciso a), correspondiente a una potencia del láser de 10 % y una velocidad de barrido de  $90 \text{ mm s}^{-1}$ , se observan regiones con modificación superficial limitada, lo que sugiere que la energía suministrada no fue suficiente para promover una reducción homogénea del GO en toda la superficie irradiada. En el inciso b), obtenido con una potencia del láser de 20 % y una velocidad de barrido de  $210 \text{ mm s}^{-1}$ , la superficie presenta una morfología más escamosa, indicativa de una transformación estructural más pronunciada. Finalmente, en el inciso c), correspondiente a una potencia del láser de 30 % y una velocidad de barrido de  $340 \text{ mm s}^{-1}$ , se aprecia una escamación más extendida y definida, lo que es consistente con una reducción fototérmica más efectiva y con una mayor reorganización superficial del material.

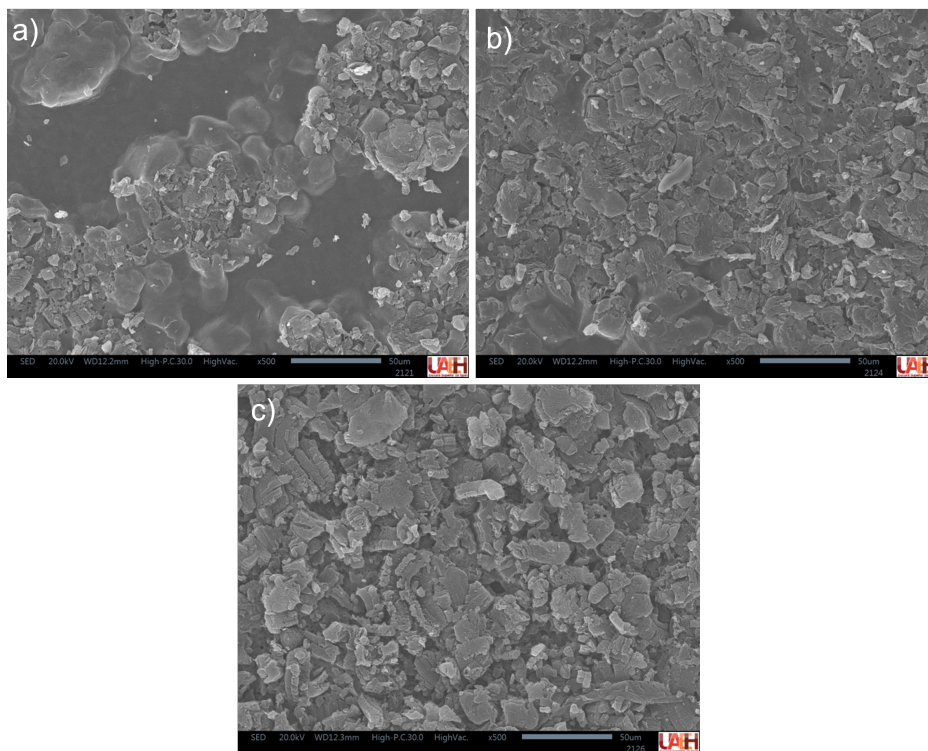


Figura 3.23: Micrografías MEB del sistema CS-PEG-LrGO obtenidas a diferentes condiciones de irradiación láser: a) 10 % de potencia y  $90 \text{ mm s}^{-1}$ , b) 20 % de potencia y  $210 \text{ mm s}^{-1}$ , y c) 30 % de potencia y  $340 \text{ mm s}^{-1}$ .

De manera complementaria, la Figura 3.24 presenta los espectros EDS obtenidos en dos regiones distintas de cada muestra irradiada. Para la condición del inciso a), los contenidos de carbono fueron 61.23 % y 52.48 %; para el inciso b), 38.70 % y 64.48 %; y para el inciso c), 65.85 % y 71.77 %. Estos resultados evidencian heterogeneidad superficial en la composición elemental, particularmente en las condiciones de menor potencia del láser, donde la reducción fototérmica del GO parece ocurrir de manera menos uniforme. En contraste, al aumentar la potencia del láser y la velocidad de barrido, los valores de carbono tienden a incrementarse y a concentrarse en un intervalo más alto, lo que sugiere una eliminación más efectiva de grupos oxigenados y, en consecuencia, un mayor enriquecimiento relativo en carbono.

Al comparar estos resultados con los del compuesto CS-PEG-GO discutidos en la Sección 3.3.4, donde se reportó un contenido de carbono de 62.61 %, se observa que la condición del inciso a) presenta valores cercanos, aunque con variabilidad importante entre las regiones analizadas. En el inciso b), uno de los valores de carbono desciende hasta 38.70 %, lo que indica una superficie químicamente heterogénea y sugiere que la transformación inducida por láser todavía no es uniforme en toda la muestra. En cambio, la condición del inciso c) supera claramente el contenido de carbono del sistema CS-PEG-GO, alcanzando 65.85 % y 71.77 %, lo que respalda que esta condición favorece con mayor eficacia la reducción fototérmica del GO y la formación de regiones con mayor carácter carbonoso. En conjunto, el análisis por MEB/EDS indica que el incremento en la potencia del láser y la velocidad de

barrido promueve una transformación superficial más marcada, reflejada tanto en la morfología escamosa como en el aumento del contenido de carbono, características compatibles con la formación de zonas más reducidas dentro de la red polimérica.

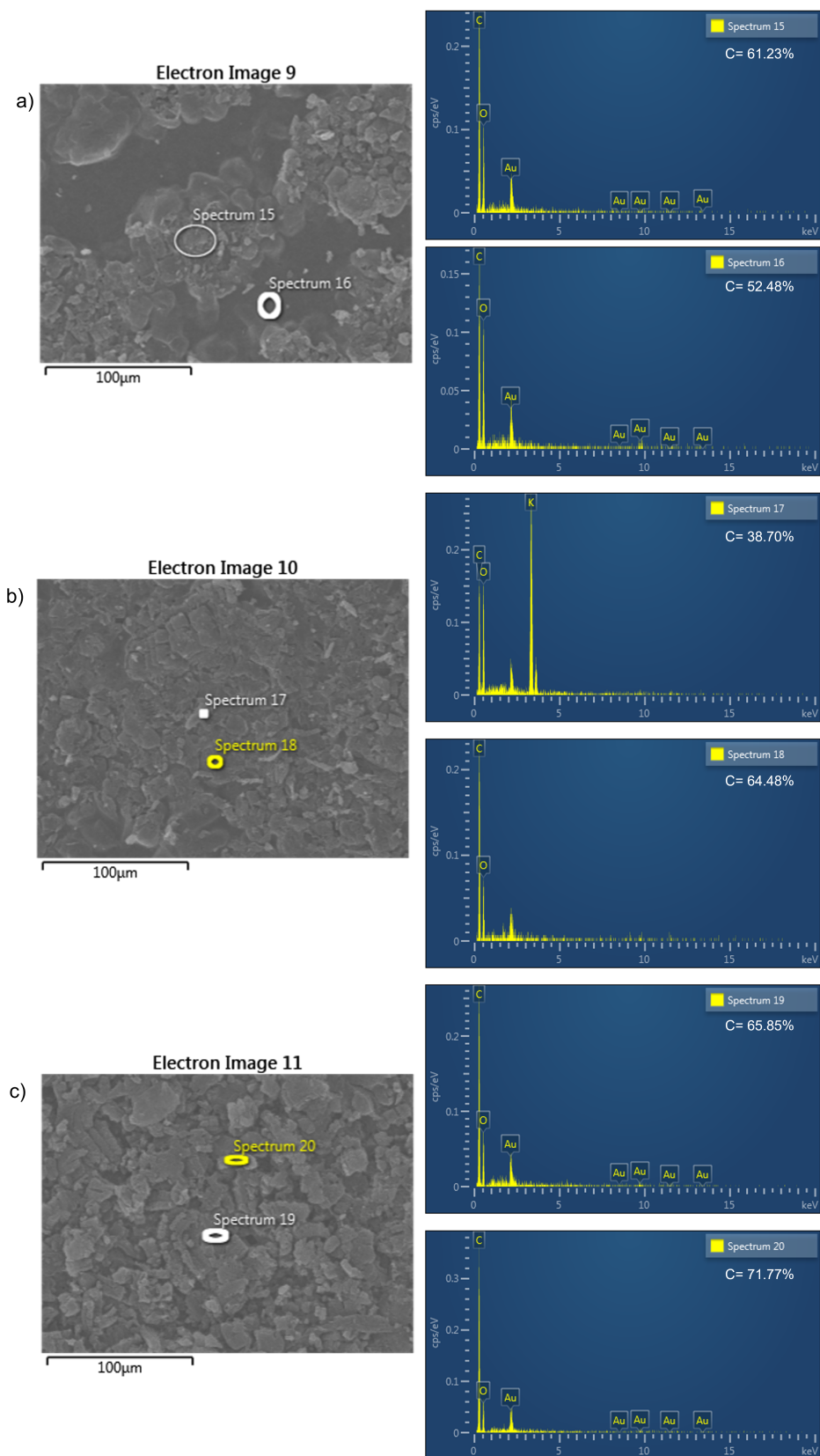


Figura 3.24: Espectros EDS del sistema CS-PEG-LrGO obtenidos en dos regiones superficiales para cada condición de irradiación láser: a) 10 % de potencia y  $90 \text{ mm s}^{-1}$ , b) 20 % de potencia y  $210 \text{ mm s}^{-1}$ , y c) 30 % de potencia y  $340 \text{ mm s}^{-1}$ .



### 3.3.6. CS–PEG–LrGO: análisis lateral por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS)

La Figura 3.25 muestra la morfología lateral del compuesto CS–PEG–LrGO obtenida mediante tres métodos de corte. En el inciso a) se presenta la vista lateral de la muestra seccionada con láser; en el inciso b), la correspondiente al corte con tijeras; y en el inciso c), la del corte manual. Estas imágenes permiten comparar el efecto del método de seccionamiento sobre la integridad morfológica del borde y la uniformidad del perfil lateral del material.

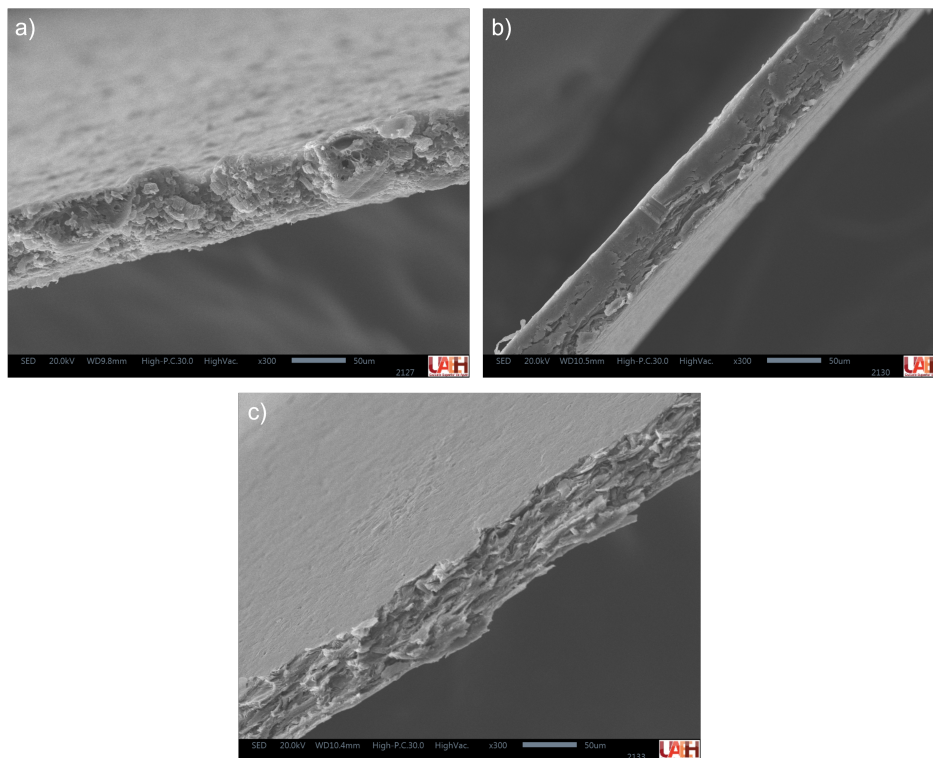


Figura 3.25: Micrografías MEB laterales del compuesto CS–PEG–LrGO obtenidas mediante diferentes métodos de corte: a) corte con láser, b) corte con tijeras y c) corte manual.

En el inciso a), el corte realizado con láser genera un borde lateral bien definido, con una superficie más compacta y continua. En el inciso b), el corte con tijeras produce una sección lateral menos regular, con mayor deformación local del borde. Por su parte, en el inciso c), el corte manual da lugar a una morfología más irregular, con un perfil menos uniforme que los anteriores. En conjunto, estas diferencias indican que el método de corte influye directamente en la apariencia morfológica de la sección transversal y en el grado de alteración mecánica del borde del compuesto.

La Figura 3.26 muestra los espectros EDS obtenidos en la sección lateral expuesta del compuesto CS–PEG–LrGO después de aplicar distintos métodos de corte. Para la muestra del inciso a), correspondiente al corte con láser, se realizó una medición en la región lateral, obteniéndose un contenido de carbono de 58.56 %. En el inciso b), asociado al corte con tijeras, se efectuaron dos mediciones en dife-



rentes zonas de la sección lateral, con valores de 57.84 % y 59.24 %. Para el inciso c), correspondiente al corte manual, se registró un contenido de carbono de 55.78 % en la región lateral analizada.

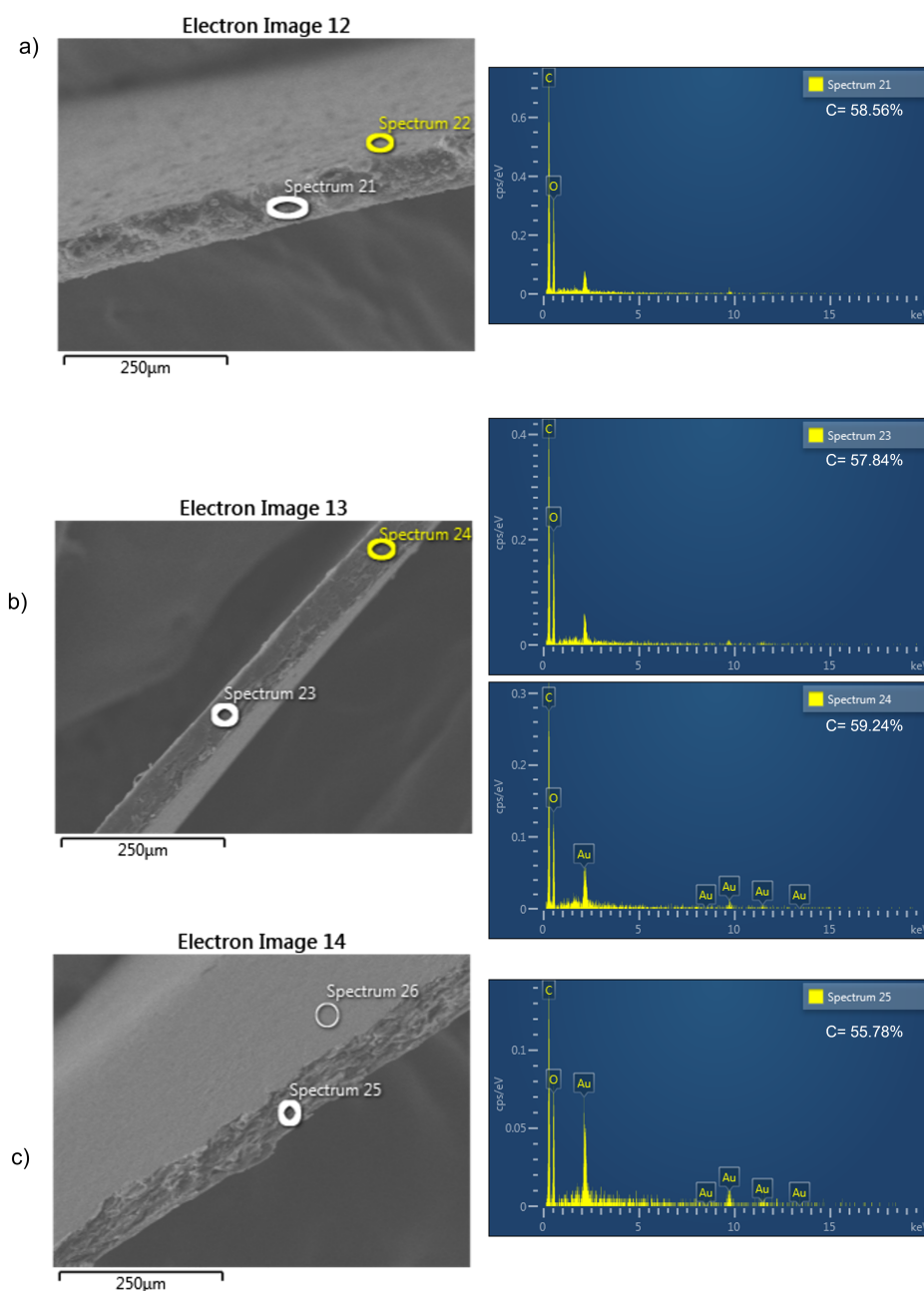


Figura 3.26: Espectros EDS obtenidos en la región lateral del compuesto CS-PEG-LrGO para diferentes métodos de corte: a) corte con láser, b) corte con tijeras y c) corte manual.

Los resultados muestran que la sección lateral obtenida mediante corte con láser presentó un contenido de carbono de 58.56 %, valor cercano al promedio del corte con tijeras ( $\sim 58.54$  %). No obstante, esta similitud numérica no significa que ambas regiones correspondan al mismo estado químico. En el corte con láser, la irradiación no solo produce la sección lateral, sino que además induce la reducción

fototérmica local del sistema CS-PEG-GO, transformando la región expuesta en CS-PEG-LrGO. Sin embargo, el porcentaje de carbono obtenido por EDS corresponde al promedio de la zona analizada y no constituye una medida directa del grado de reducción. A ello se suma que la matriz continua CS-PEG también contiene una fracción elevada de carbono, como se mostró en la Sección 3.3.2, por lo que la conversión local del GO a LrGO no necesariamente se refleja en un aumento abrupto del contenido total de carbono detectado.

En el corte con tijeras, la diferencia entre las dos mediciones EDS del contenido de carbono fue pequeña, lo que indica una variación limitada entre las zonas laterales analizadas. En este caso, al igual que en el corte manual, no ocurre la conversión de GO a LrGO; por ello, la respuesta elemental depende principalmente de la distribución local del GO dentro de la matriz continua de CS-PEG. Dado que el GO constituye la fase dispersa del sistema, regiones con mayor concentración superficial de esta fase pueden mostrar contenidos de carbono relativamente altos, incluso cercanos a los registrados en la muestra seccionada con láser. Por tanto, la proximidad entre el valor de carbono del inciso a) (58.56 %) y los obtenidos en el inciso b) (57.84 % y 59.24 %) no implica equivalencia química entre ambas superficies. En el inciso a) se analiza una región transformada localmente por irradiación láser, mientras que en el inciso b) se evalúa la composición original del compuesto, influida por la dispersión local del GO.

El corte manual presentó el menor contenido de carbono (55.78 %), por debajo del valor obtenido con láser y del promedio registrado para el corte con tijeras. Este comportamiento puede relacionarse con una mayor alteración local de la sección expuesta, causada por deformación mecánica, arrastre de material o exposición no uniforme de las fases del compuesto. En conjunto, el análisis por EDS indica que el método de corte influye no solo en la morfología lateral, sino también en la naturaleza química de la superficie expuesta. Mientras que los cortes con tijeras y manual reflejan la composición lateral del sistema original CS-PEG-GO, afectada por la heterogeneidad en la dispersión del GO, el corte con láser genera una región transformada localmente a CS-PEG-LrGO, lo que confirma que el láser actúa tanto como herramienta de seccionamiento como agente de reducción fototérmica.

## **3.4. Fabricación y validación del sensor CS-PEG-LrGO**

### **3.4.1. Optimización de parámetros de escritura láser**

Los parámetros de potencia y velocidad del láser determinan la eficiencia de reducción del GO y la integridad de la matriz polimérica. Para identificar condiciones óptimas se construyó una matriz experimental variando la velocidad de escaneo ( $10\text{--}500\text{ mm s}^{-1}$ ) a potencia constante (10 %, 20 % y 30 %). Las Figuras 3.27–3.29 muestran las matrices; los puntos amarillo y rojo indican el inicio del recorrido (interpretación en sentido horario).

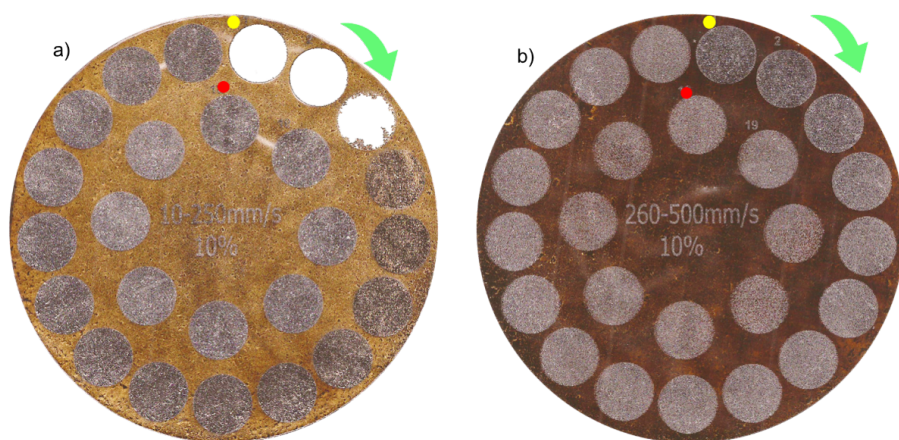


Figura 3.27: Matriz de velocidades con potencia constante de 10 %: a) 10–250 mm s<sup>-1</sup> y b) 260–500 mm s<sup>-1</sup>.

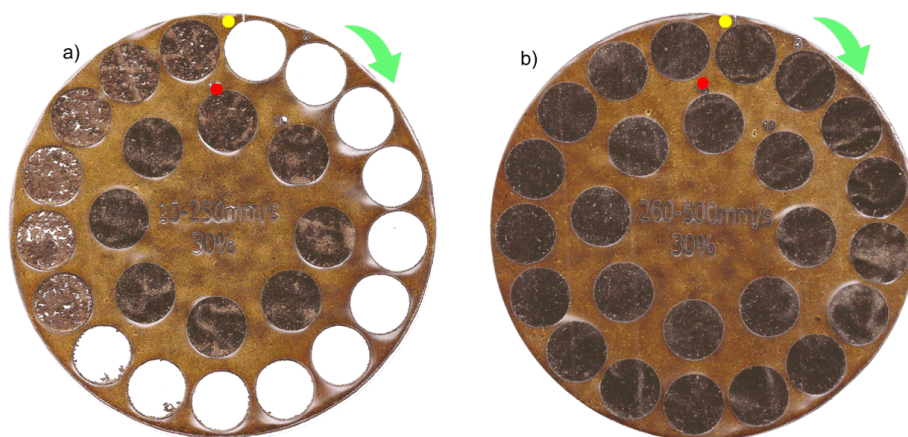


Figura 3.28: Matriz de velocidades con potencia constante de 20 %: a) 10–250 mm s<sup>-1</sup> y b) 260–500 mm s<sup>-1</sup>.

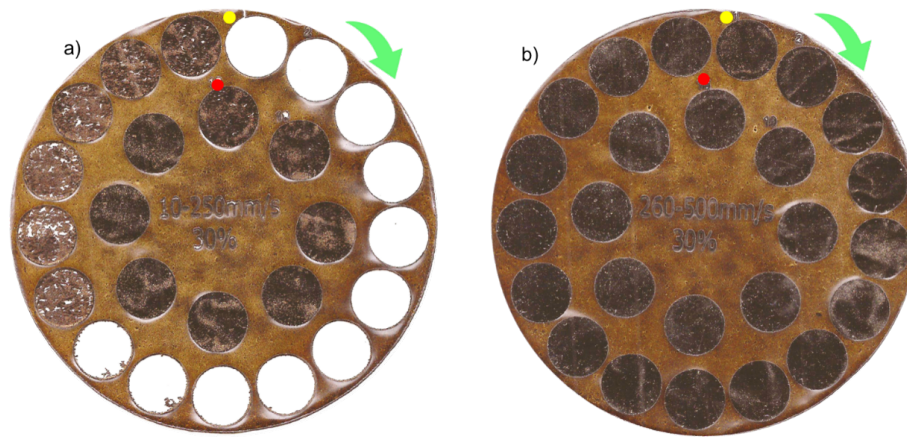


Figura 3.29: Matriz de velocidades con potencia constante de 30 %: a) 10–250 mm s<sup>-1</sup> y b) 260–500 mm s<sup>-1</sup>.

El análisis mostró que velocidades muy bajas generan sobreexposición y daño, mientras que velocidades muy altas producen reducción incompleta. Se identificaron condiciones de compromiso: 90 mm s<sup>-1</sup>, 210 mm s<sup>-1</sup> y 340 mm s<sup>-1</sup>, según la potencia evaluada.

### 3.4.2. Diseño de la huella conductiva

El diseño vectorial de la huella se realizó en CORELDRAW (Figura 3.30). La separación final de 1.0 mm se seleccionó por limitaciones de resolución (Figura 3.31); el diseño final se muestra en la Figura 3.32. Los parámetros de fabricación se fijaron en 30 % de potencia y 340 mm s<sup>-1</sup>, con base en la sección 3.4.1.

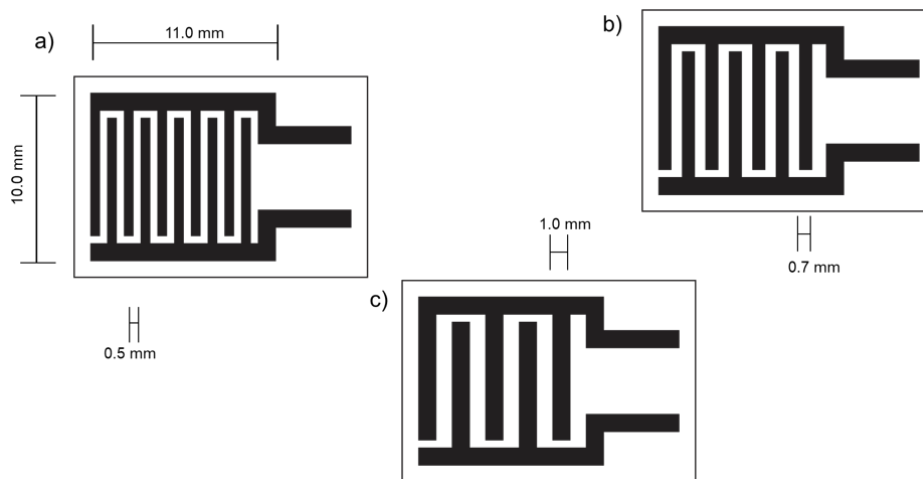


Figura 3.30: Diseño de la huella conductiva: separaciones a) 0.5 mm, b) 0.7 mm y c) 1.0 mm.

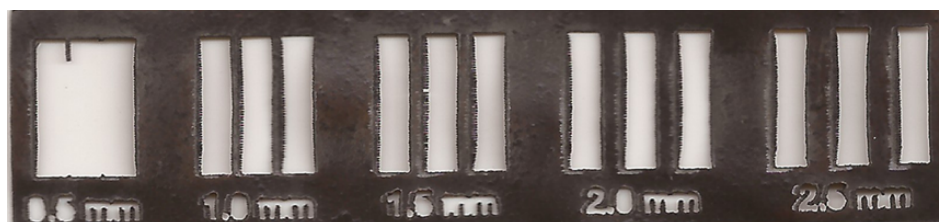


Figura 3.31: Regla de resolución del láser.

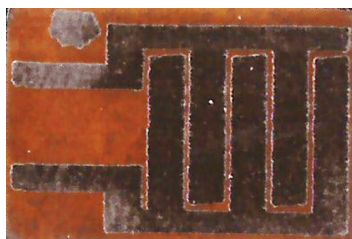
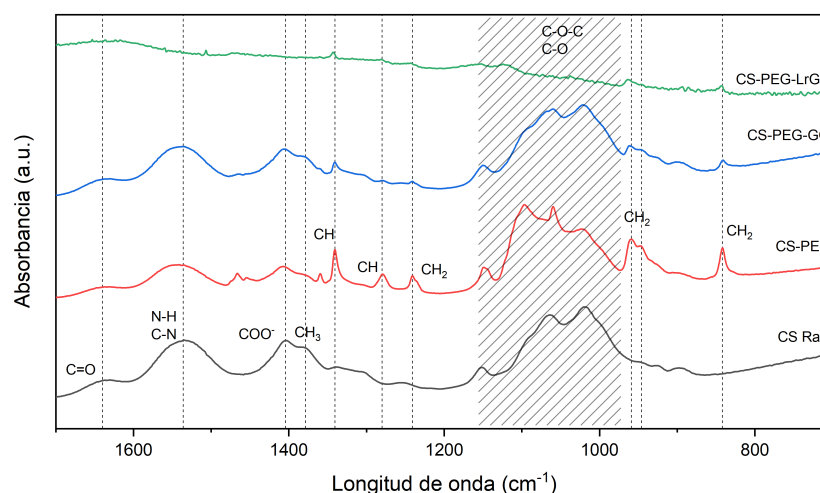


Figura 3.32: Diseño final de la huella conductiva del sensor.

### 3.4.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros comparativos de FTIR de los materiales en cada etapa de tratamiento, centrados en la región de huella digital ( $1750\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ), revelan la evolución de la estructura química a lo largo de la secuencia de procesamiento (Figura 3.33). El análisis del quitosano sin modificar (CS raw) confirma la presencia de grupos funcionales característicos y una estructura parcialmente acetilada. Se identifican bandas en  $1640\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento  $\text{C=O}$  de amida I),  $1536\text{ cm}^{-1}$  (flexión  $\text{N-H}$  acoplada con estiramiento  $\text{C-N}$  de amida II),  $1405\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento simétrico de  $\text{COO}^-$ ) y  $1379\text{ cm}^{-1}$  (flexión simétrica  $\text{C-H}$  del grupo metilo). Además, la señal a  $1150\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento asimétrico del puente  $\text{C-O-C}$  de  $\beta(1,4)$ , confirmando la integridad del anillo glucosídico [109].

Figura 3.33: Espectros FTIR de los materiales CS raw, CS-PEG, CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO en el intervalo  $1700\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ .



Tras la incorporación de polietilenglicol (CS-PEG), el espectro exhibe cambios marcados. Emergen bandas características asociadas al PEG, relacionadas con su conformación cristalina, como las vibraciones de balanceo (rocking) de  $\text{CH}_2$  ( $960$ ,  $947$  y  $841\text{ cm}^{-1}$ ) y las bandas de deformación C-H ( $1340$ ,  $1279$  y  $1240\text{ cm}^{-1}$ ) [110]. Estas nuevas señales confirman la formación exitosa de la mezcla polimérica. La adición de óxido de grafeno (CS-PEG-GO) introduce rasgos espectrales adicionales característicos del GO, incluyendo bandas anchas provenientes de grupos oxigenados: vibraciones de estiramiento C-O (alcoxi) cerca de  $1050\text{ cm}^{-1}$  y componentes de epóxido (C-O-C) alrededor de  $957\text{ cm}^{-1}$ . La formación del compuesto se corrobora mediante ligeros desplazamientos y cambios de intensidad en los picos característicos de CS y PEG, lo que sugiere el establecimiento de interacciones por puente de hidrógeno entre los componentes [111].

El material después de la reducción fototérmica por láser (CS-PEG-LrGO) presenta una degradación selectiva en la que desaparecen las bandas características del quitosano (N-H, C-N,  $\text{COO}^-$  y  $\text{CH}_3$ ) y la banda C=O se atenúa, lo que indica la destrucción de la matriz de quitosano. Cabe destacar que las bandas del PEG en  $1340$ ,  $959$  y  $840\text{ cm}^{-1}$  persisten, aunque con menor intensidad, lo que demuestra su mayor resistencia a la degradación térmica en comparación con el quitosano. Esta diferencia en estabilidad térmica se vuelve particularmente evidente en la región crítica entre  $1150$  y  $970\text{ cm}^{-1}$ , donde se solapan las vibraciones C-O y C-O-C de todos los componentes. Antes de la ablación láser, esta región mostraba una señal intensa y ensanchada principalmente debido a la contribución del óxido de grafeno (GO) y sus numerosos grupos que contienen oxígeno. La presencia de estos grupos funcionales fue crucial, ya que introdujeron dominios  $\text{sp}^3$  que interrumpieron la red de carbono  $\text{sp}^2$ , reduciendo significativamente la conductividad eléctrica del nanocompuesto [112, 113]. Tras la reducción por láser, la intensidad en esta región crítica disminuye drásticamente, confirmando la eliminación efectiva de la contribución combinada de los grupos C-O y C-O-C (originados en CS, PEG y GO). Esta eliminación de grupos oxigenados permite la restauración de la red de carbono  $\text{sp}^2$ , incrementando así de manera sustancial la conductividad del material [114, 115].

#### 3.4.4. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se empleó para investigar la química superficial de las muestras de CS, CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO. Esta técnica, sensible a la superficie, proporciona información detallada sobre la composición elemental y los estados químicos presentes en las capas más externas de las muestras.

Como se observa en la Figura 3.34, los espectros XPS de las tres muestras exhiben tres picos intensos en  $283\text{ eV}$ ,  $398\text{ eV}$  y  $531\text{ eV}$ , correspondientes a las señales características de C 1s, N 1s y O 1s, respectivamente [116]. Esto confirma la presencia de carbono, nitrógeno y oxígeno en la superficie de todas las muestras. La presencia de la señal N 1s en CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO, además de la observada en el CS, corrobora la incorporación de este biopolímero en los materiales compuestos.

Además de los elementos principales, se detectaron trazas de otros elementos en los espectros XPS. En particular, se observaron señales atribuibles a Si, S 2p y Na 1s, asociadas a contaminación

superficial. No fue posible cuantificar con precisión estas especies debido a la baja intensidad de sus picos.

La razón atómica  $O 1s/C 1s$  proporciona información sobre el grado de oxigenación de las muestras. En el CS, dicha razón es 0.196, lo que corresponde a un porcentaje atómico de oxígeno de 19.79 %. Tras la adición de óxido de grafeno, la razón  $O 1s/C 1s$  aumenta a 0.325, atribuible a la presencia de grupos oxigenados en el GO. Finalmente, después de la ablación láser, la razón  $O 1s/C 1s$  en CS-PEG-LrGO disminuye a 0.173. Esta disminución confirma la reducción del óxido de grafeno, indicando la eliminación de grupos funcionales oxigenados durante la ablación y, por lo tanto, un aumento relativo del contenido de carbono [117].

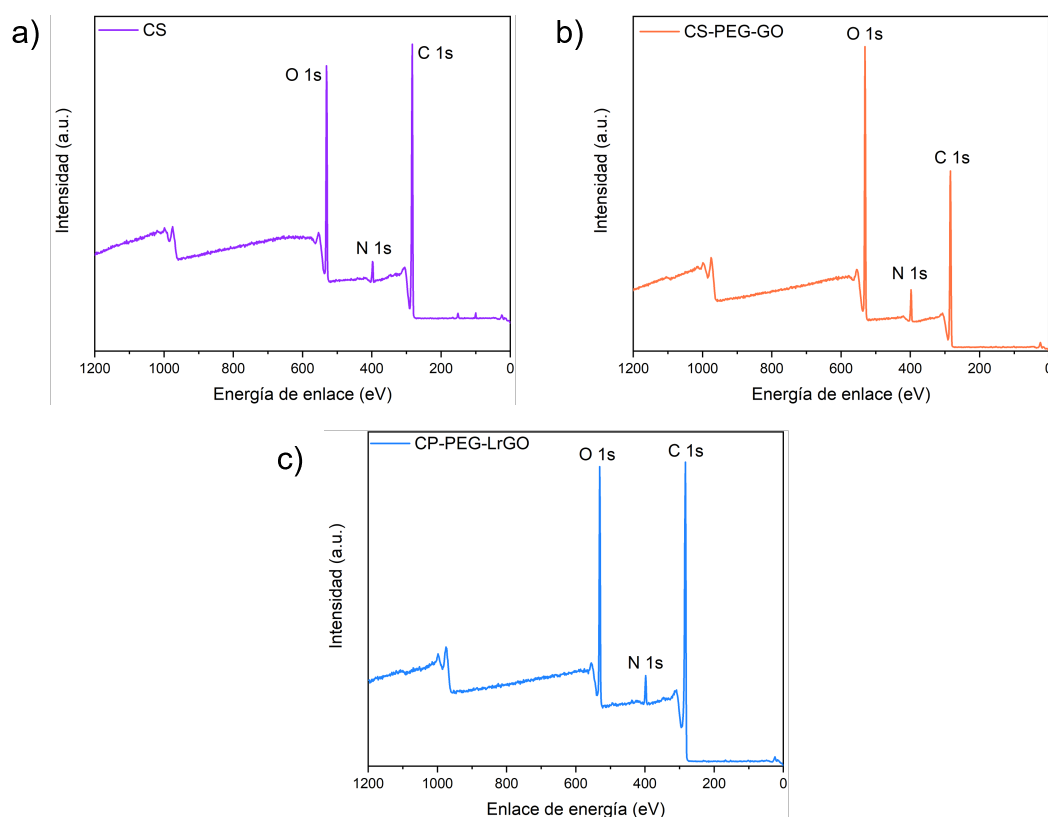


Figura 3.34: Espectros XPS generales de a) CS, b) CS-PEG-GO y c) CS-PEG-LrGO.

El análisis de los espectros  $C 1s$ , mostrado en la Figura 3.35, permite comparar la naturaleza de los enlaces de carbono en las tres muestras. La disminución de la energía del enlace  $C-O/C-S$  en el CS-PEG-GO (286.1 eV) en comparación con el CS (286.2 eV) sugiere una interacción entre los grupos funcionales oxigenados del GO y el CS, posiblemente mediante enlaces de hidrógeno [118]. La posterior reducción a CS-PEG-LrGO incrementa la energía de dicho enlace (286.3 eV), lo que indica reducción de grupos funcionales e incluso la formación de enlaces  $C-C$  entre el grafeno reducido y el quitosano [119].

El ligero aumento de la energía del enlace  $C-N$  en el CS-PEG-GO (284.9 eV) con respecto al CS (284.7 eV) y su retorno al valor original en el CS-PEG-LrGO sugiere una interacción débil entre el

grupo amino del CS y el GO, la cual se ve afectada por la reducción del GO [120]. La disminución de la energía del enlace C–C/C–H en el CS-PEG-LrGO (282.6 eV) comparado con el CS (283.2 eV) y el CS-PEG-GO (283.2 eV) apunta a un aumento en la densidad electrónica alrededor de estos enlaces; esto puede ser resultado de la transferencia de electrones desde el grafeno reducido hacia el quitosano, confirmando la existencia de interacciones electrónicas entre ambos materiales [121].

Finalmente, el aumento en la energía del enlace C–C/C=C en el CS-PEG-GO (284.5 eV) comparado con el CS (283.9 eV) y su posterior disminución en el CS-PEG-LrGO (283.0 eV) sugiere que la incorporación del GO perturba los enlaces C=C del CS, posiblemente debido a interacciones  $\pi-\pi$ . La reducción del GO parece restaurar parcialmente el entorno electrónico de estos enlaces, aunque no completamente, lo que indica una posible funcionalización del grafeno reducido.

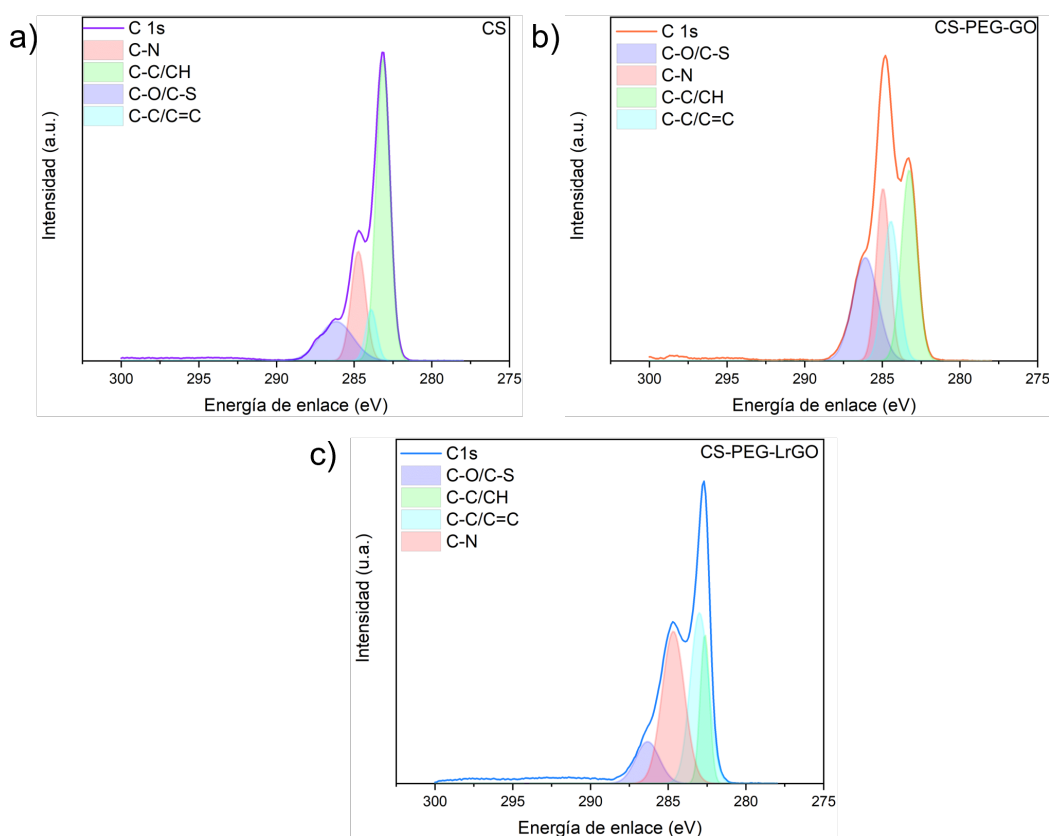


Figura 3.35: Espectros XPS en alta resolución C1s de a) CS, b) CS-PEG-GO y c) CS-PEG-LrGO.

El análisis de los espectros N 1s mostrado en la Figura 3.36 revela una interacción significativa entre el óxido de grafeno y los grupos amina o amida libres de las cadenas de CS, afectando su entorno químico y, por ende, las propiedades del material compuesto [118]. El desplazamiento del pico C–N–C/NH<sub>2</sub> de 398.0 eV a 398.2 eV, al añadir GO, indica una perturbación en la densidad electrónica del nitrógeno debida a la formación de enlaces, lo que podría modificar el comportamiento químico del grupo amino. La disminución del pico NH<sub>3</sub><sup>+</sup> de 400.0 eV a 399.8 eV sugiere una reducción en la protonación del grupo amino, probablemente por interacciones electrostáticas o formación de enlaces



de hidrógeno con grupos oxigenados del GO [120].

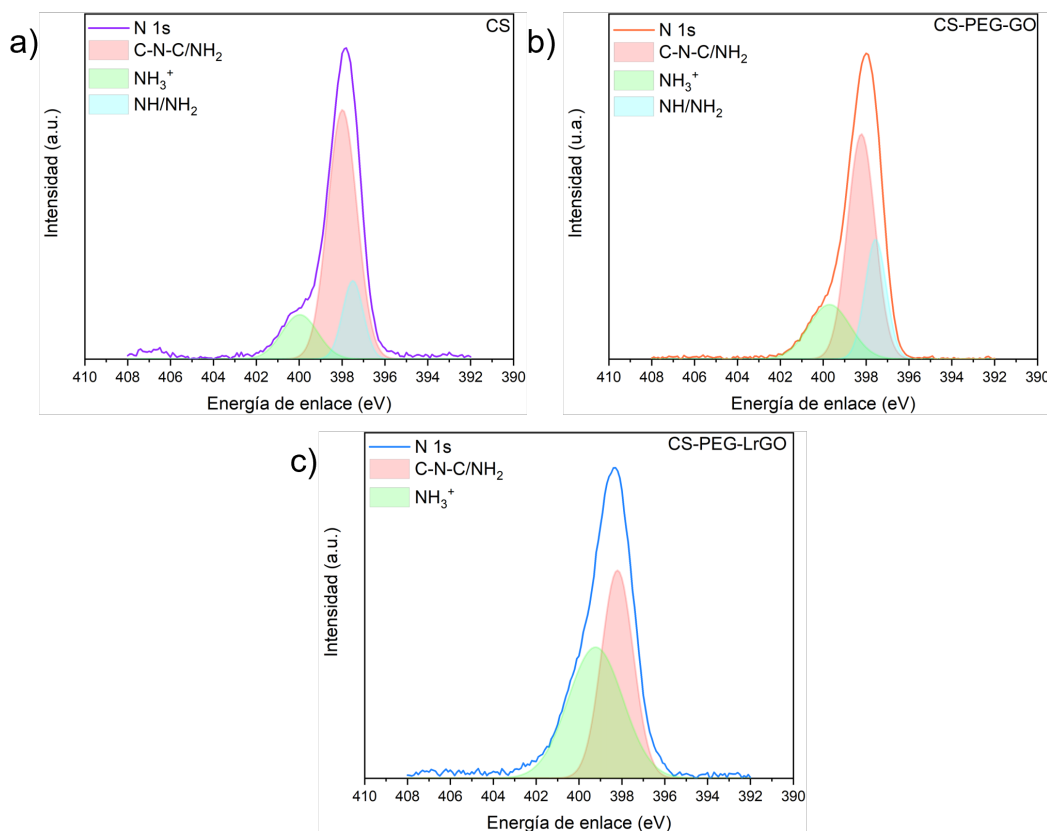


Figura 3.36: Espectros XPS en alta resolución N1s de a) CS, b) CS-PEG-GO y c) CS-PEG-LrGO.

Si bien la reducción de CS-PEG-GO a CS-PEG-LrGO no elimina por completo la interacción, sí la modifica: tanto el pico C–N–C/NH<sub>2</sub> como el NH<sub>3</sub><sup>+</sup> se desplazan a una posición intermedia, alrededor de 399.2 eV, lo que sugiere un equilibrio entre la interacción con el grafeno y la protonación del grupo amino. La desaparición del pico NH/NH<sub>2</sub> (397.5 eV) en CS-PEG-LrGO es particularmente relevante, pues apunta a una interacción más fuerte entre el grupo amino y la superficie del grafeno reducido, posiblemente mediante enlaces de hidrógeno más robustos o incluso la formación de enlaces covalentes C–N durante el proceso de reducción.

### 3.4.5. Espectroscopia Raman

La Figura 3.37 muestra los espectros Raman de CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO. En el espectro de CS-PEG-GO se observan dos señales principales: la banda G, localizada en  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la vibración en el plano de átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$ , y la banda D, ubicada en  $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con defectos estructurales, bordes y discontinuidades en la red carbonosa. No se observó la banda 2D en el espectro de CS-PEG-GO. Esta ausencia es consistente con el alto grado de oxidación y desorden estructural del GO, ya que la incorporación de grupos oxigenados interrumpe la red conjugada de carbono, incrementa la fracción de carbono  $\text{sp}^3$  y reduce la extensión

de los dominios  $sp^2$ . A ello se suma que el GO se encuentra embebido en la matriz CS-PEG, donde el quitosano aporta un entorno predominantemente amorfo y el PEG modifica el empaquetamiento local del sistema, aumentando la heterogeneidad estructural y dificultando aún más la observación de la banda 2D [122].

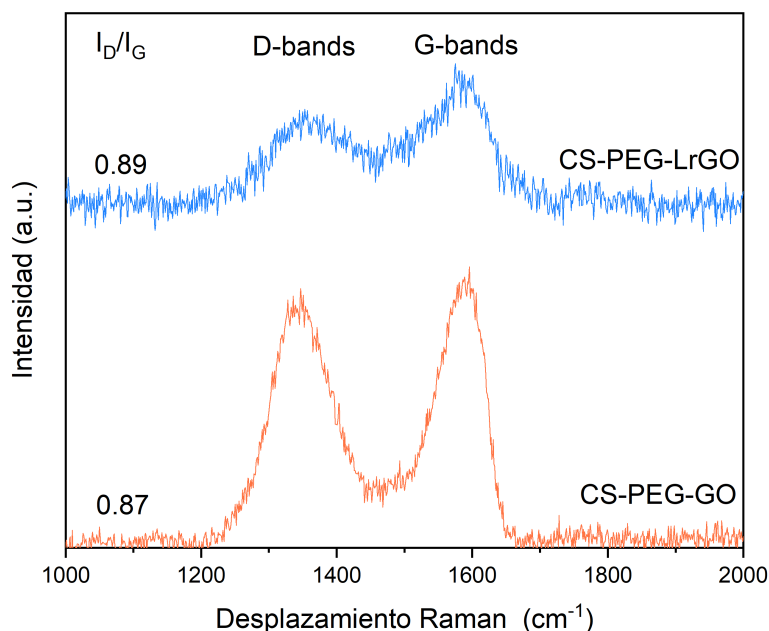


Figura 3.37: Espectros Raman en orden ascendente de CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO.

La relación de intensidades entre las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) aumenta en CS-PEG-LrGO respecto a CS-PEG-GO. Este cambio indica que el tratamiento láser modifica la organización de la red carbonosa. En particular, la reducción favorece la remoción de grupos oxigenados y la restauración parcial de dominios  $sp^2$ ; sin embargo, dicha restauración no conduce a una estructura gráfica completamente ordenada, sino a una red con dominios  $sp^2$  más pequeños y con defectos remanentes. Este comportamiento es consistente con una reconfiguración estructural inducida por el láser, más que con la formación de una red gráfica ideal.

#### 3.4.6. Análisis del coeficiente de temperatura de la resistencia (TCR)

Los resultados obtenidos del análisis del comportamiento térmico del material se presentan en la Figura 3.38, la cual ilustra el comportamiento del TCR durante los procesos de calentamiento y enfriamiento para distintos valores de temperatura. A bajas temperaturas ( $30^\circ\text{C}$ ), el sensor exhibe una resistencia estable.

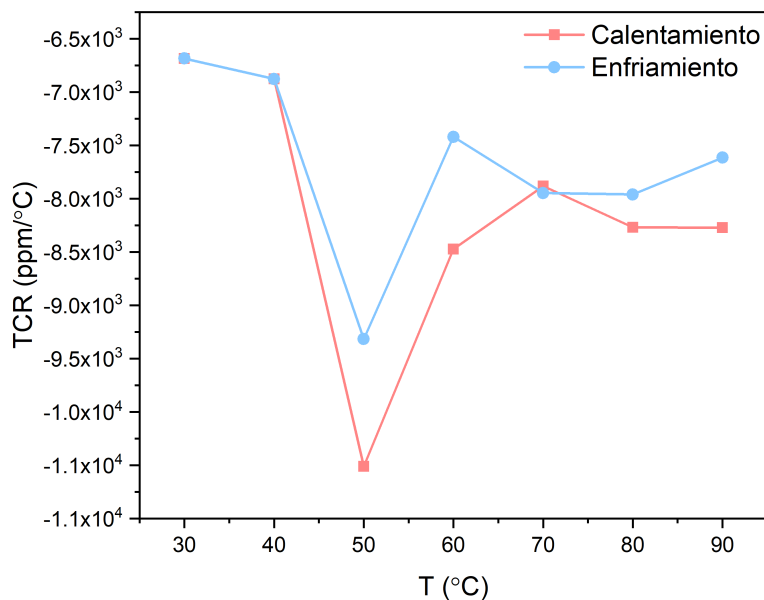


Figura 3.38: Comportamiento del TCR del compuesto CS-PEG-LrGO en función de la temperatura.

A medida que la temperatura aumenta, particularmente entre 50 °C y 60 °C, se observa una disminución de la resistencia eléctrica. Este comportamiento es consistente con compuestos conductores basados en polímeros cargados con LrGO, donde la expansión térmica del polímero induce distorsiones en la matriz, afectando el flujo de electrones [123].

En contraste, en el intervalo de 60 °C a 90 °C, el TCR muestra una estabilización relativa tanto durante el calentamiento como durante el enfriamiento, manteniéndose negativo. Esto sugiere que las interacciones entre la matriz polimérica y el LrGO limitan la variación de resistencia frente a fluctuaciones de temperatura. Además, los resultados revelan una histéresis térmica baja (véase la Figura 3.40b), ya que las curvas de conductividad para los procesos de calentamiento y enfriamiento son casi idénticas. Este comportamiento resalta la respuesta térmica fiable del sensor. Por último, el valor promedio de TCR calculado,  $-1.174\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  ( $R^2 = 0.98$ ), demuestra la idoneidad del sensor para aplicaciones que requieren un monitoreo preciso de cambios de temperatura dentro del rango de temperatura del cuerpo humano, incluso bajo condiciones térmicas fluctuantes [124].

Tabla 3.3: Resumen de los parámetros clave de desempeño y la biocompatibilidad de sensores de temperatura basados en LrGO.

| Materiales                           | Método de reducción de GO | TCR (%/°C) | Rango (°C) | Sensibilidad ( $\Omega/^\circ\text{C}$ ) | Respuesta / Recuperación (s) | Ciclos de flexión | Biocompat. (%) | Ref.            |
|--------------------------------------|---------------------------|------------|------------|------------------------------------------|------------------------------|-------------------|----------------|-----------------|
| PET (polyethylene terephthalate)-rGO | UV laser                  | -0.373     | 30–100     | —                                        | 0.196 / 9.7                  | 500–1000          | —              | [125]           |
| SiO <sub>2</sub> -Si-rGO             | Haz de electrones (15 kV) | -1.180     | 30–80      | —                                        | 0.17 / —                     | —                 | —              | [60]            |
| PI (polyimide)-rGO                   | CO <sub>2</sub> laser     | -1.560     | 25–45      | —                                        | 13.5 / 26.2                  | —                 | —              | [126]           |
| CS-PEG-LrGO                          | infrarrojo laser          | -1.174     | 30–90      | -1457                                    | 43 / 355                     | 200               | > 90           | En este trabajo |

La Tabla 3.3 resume los principales parámetros de desempeño de sensores de temperatura basados en LrGO fabricados por láser. En estos sistemas, el coeficiente de temperatura de la resistencia (TCR) es la métrica primaria de sensibilidad: valores absolutos mayores (en %/°C) indican una respuesta térmica más intensa, mientras que el rango de operación define la ventana práctica de temperatura del dispositivo. Reportes previos muestran tendencias claras: los dispositivos PET-rGO ofrecen un rango de medición amplio pero un TCR relativamente bajo; los sensores SiO<sub>2</sub>-Si-rGO exhiben algunos de los TCR más altos, aunque están integrados sobre sustratos rígidos; y las plataformas PI-rGO combinan un TCR alto con una ventana de temperatura más estrecha y no proporcionan información sobre biocompatibilidad ni desempeño en contacto con ambientes biológicos.

En este contexto, el sensor CS-PEG-LrGO desarrollado en este trabajo reúne varias ventajas concurrentes. Su TCR de  $-1.174\text{ \%/}^\circ\text{C}$  es aproximadamente tres veces mayor en magnitud que el de dispositivos PET-rGO, es comparable a los valores más altos reportados para sensores SiO<sub>2</sub>-Si-rGO y es solo ligeramente inferior al de plataformas PI-rGO (TCR  $\approx -1.56\text{ \%/}^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, en nuestro caso este nivel de sensibilidad se logra manteniendo un rango de operación más amplio de 30–90 °C. En cuanto al comportamiento dinámico, los sensores SiO<sub>2</sub>-Si y PET-rGO presentan tiempos de respuesta muy rápidos (desde fracciones de segundo hasta algunos segundos), adecuados para configuraciones rígidas. Para CS-PEG-LrGO, los tiempos de respuesta y recuperación de aproximadamente 43 s y 355 s bajo un escalón térmico 30–60–30 °C son consistentes con aplicaciones de monitoreo de temperatura en piel, donde los cambios térmicos ocurren más lentamente, y se acompañan de transitorios reproducibles, baja histéresis térmica y desempeño estable bajo ciclos térmicos repetidos. Además, la matriz CS-PEG proporciona flexibilidad mecánica, permitiendo que el dispositivo soporte ciclos de flexión (hasta 200 ciclos) sin pérdida de funcionalidad. Algunos dispositivos LrGO sobre PET permanecen operativos después de 500–1000 ciclos de flexión; sin embargo, su TCR es relativamente bajo y se considera que su respuesta es térmicamente estable, por lo que no son adecuados para monitoreo de temperatura corporal, y no se reportan datos de biocompatibilidad para esas arquitecturas. De manera única entre los sistemas comparados, CS-PEG-LrGO exhibe alta biocompatibilidad (viabilidad celular  $> 90\%$ ), lo que permite su uso seguro en contacto directo con la piel. En conjunto, la combinación de sensibilidad térmica, tiempos de respuesta adecuados para la escala

temporal de los cambios fisiológicos de temperatura, amplio rango de operación, flexibilidad mecánica y biocompatibilidad demostrada posiciona a CS-PEG-LrGO como una plataforma particularmente competitiva frente a sensores de temperatura convencionales basados en LrGO.

### 3.4.7. Análisis del transporte de carga mediante saltos de rango variable de Mott

El mecanismo de transporte en las membranas de hidrogel CS-PEG-LrGO se analizó sistemáticamente mediante el modelo de salto variable con la temperatura (VRH). Los datos de conductividad se ajustaron mejor al modelo de Mott para sistemas desordenados tridimensionales, es decir,  $\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right]$ . Esto confirma que el transporte de carga ocurre por saltos entre estados localizados dentro de una red tridimensional de vías conductoras. Los parámetros extraídos,  $T_0$  y  $\sigma_0$ , mostraron tendencias decreciente y creciente, respectivamente, con el aumento de la dimensionalidad, en concordancia con el comportamiento esperado para el transporte VRH (véase la Figura 3.39(b-d)).

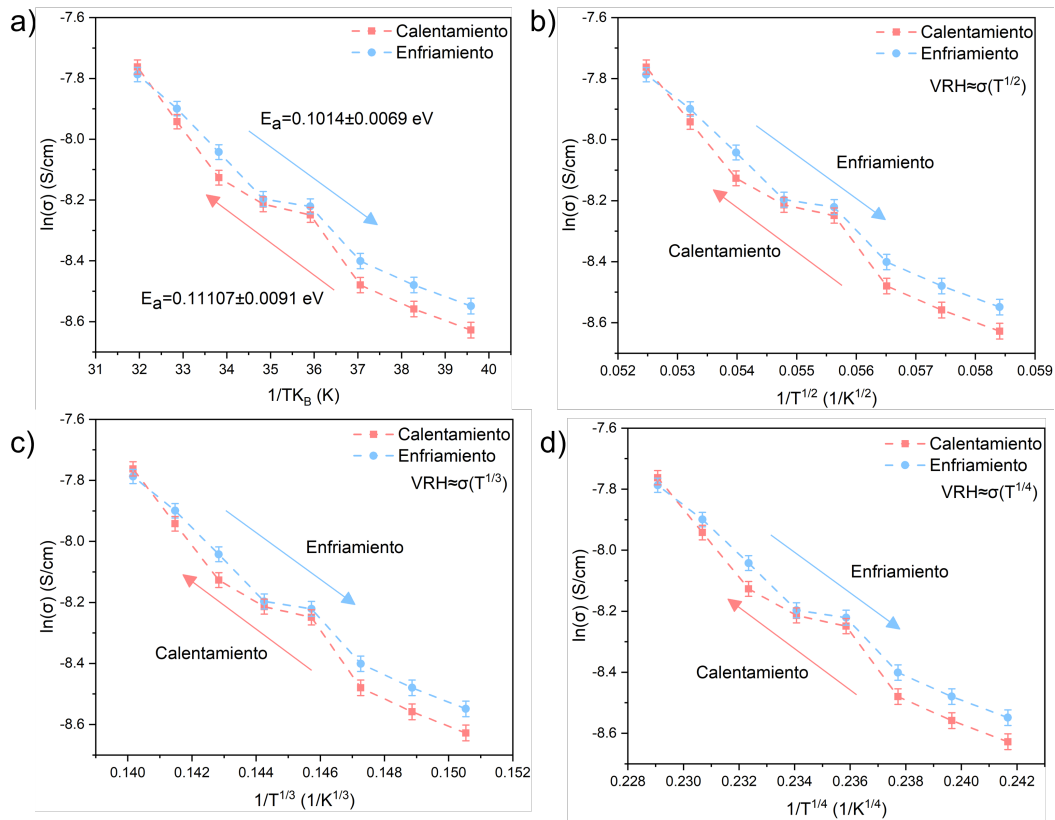


Figura 3.39: a) Relación entre la conductividad eléctrica y la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, b) Conducción por salto variable (VRH):  $\sigma(T^{1/2})$ ,  $\sigma(T^{1/3})$  y  $\sigma(T^{1/4})$ .

La Tabla 3.4 resume los parámetros obtenidos en el procedimiento de ajuste. El mejor ajuste se logró con un exponente de  $\frac{1}{4}$ , característico del modelo VRH en sistemas tridimensionales (véase la Figura 3.39d). La tendencia observada incremento de  $\sigma_0$ , junto con la disminución de  $T_0$  indica que

el material posee una red conductora bien conectada, lo que facilita el transporte de carga mediante saltos. La energía de activación relativamente baja  $E_a = 0.11$  eV (véase la Figura 3.39a) respalda esta conclusión, sugiriendo barreras energéticas moderadas para el desplazamiento de portadores.

La histéresis térmica mínima observada en las mediciones de conductividad confirma la estabilidad de las vías conductoras, indicando que no ocurren reordenamientos morfológicos significativos en el material durante los ciclos térmicos. Esta característica resulta esencial para aplicaciones en electrónica flexible y sensores de temperatura, donde se requieren respuestas eléctricas consistentes y reproducibles.

Tabla 3.4: Valores de conductividad  $\sigma_0$  en el modelo VRH de Mott.

|               | x   | $\sigma_0$ (S cm <sup>-1</sup> ) | $T_0$ (K)       | $R^2$ |
|---------------|-----|----------------------------------|-----------------|-------|
| Calentamiento | 1/2 | 0.32                             | $143.19 \pm 11$ | 0.965 |
|               | 1/3 | 3.64                             | $81.93 \pm 6$   | 0.966 |
|               | 1/4 | 7.61                             | $67.46 \pm 5$   | 0.966 |
| Enfriamiento  | 1/2 | 0.97                             | $130.65 \pm 8$  | 0.976 |
|               | 1/3 | 2.65                             | $74.75 \pm 5$   | 0.977 |
|               | 1/4 | 6.27                             | $61.55 \pm 4$   | 0.978 |

Dada la conductividad dependiente de la temperatura de las membranas CS-PEG-LrGO, se fabricó un sensor resistivo para evaluar su aplicabilidad en la detección térmica. La estabilidad de la respuesta de conductividad durante ciclos repetidos de calentamiento-enfriamiento confirma la idoneidad del material para mediciones de temperatura precisas y reproducibles. La relación observada entre conductividad y temperatura sugiere una sensibilidad ajustable que puede optimizarse según los requisitos de distintas aplicaciones de sensado.

Las investigaciones futuras deberían centrarse en perfeccionar la red percolativa y optimizar las interacciones polímero-grafeno para mejorar aún más la eficiencia del transporte de carga. En conjunto, estos hallazgos subrayan la compleja interacción entre desorden, dimensionalidad y mecanismos de transporte de carga en compuestos polímero-grafeno. Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) respaldan estos resultados, al revelar una morfología homogénea y una disposición laminar bien organizada entre la matriz polimérica y las láminas de grafeno. Esta configuración estructural favorece la formación de vías conductoras eficientes, lo que mejora el transporte de carga y refuerza el carácter percolativo de la red.

### 3.4.8. Desempeño y fiabilidad del sensor vestible de temperatura

La respuesta de impedancia de las configuraciones resistiva y capacitiva se evaluó en un rango de frecuencias de 50 Hz a 50 kHz, analizando su sensibilidad térmica y estabilidad. La Figura 3.40a muestra el comportamiento a 500 Hz, la frecuencia en la que el sensor resistivo presenta el mejor desempeño. A 500 Hz, el sensor resistivo exhibe una excelente linealidad ( $R^2 = 0.996$ ) y una alta

sensibilidad térmica de  $(-1457 \pm 54) \Omega/^{\circ}\text{C}$ . En contraste, el sensor capacitivo muestra solo una pequeña variación de impedancia ( $50.2 \text{ k}\Omega$ ) con baja sensibilidad térmica en la misma ventana de temperatura, lo que confirma su idoneidad limitada para el sensado de temperatura. La Figura 3.40b presenta los ciclos secuenciales de calentamiento y enfriamiento entre 30 y  $90^{\circ}\text{C}$ , donde se observa la baja dispersión entre ciclos (por debajo de 1.1 %) con histéresis despreciable entre las trayectorias de ida y vuelta (siendo la histéresis máxima de 1.06 % a  $45^{\circ}\text{C}$ ). Los perfiles impedancia–temperatura permanecen casi inalterados durante tres ciclos consecutivos, lo que indica la ausencia de fatiga o deriva medibles, y sugiere que el sensor conductor no se ve afectado de manera significativa por la expansión y contracción térmica repetidas del compuesto. Esta respuesta altamente reproducible en todo el intervalo de temperatura demuestra la excelente estabilidad cíclica del sensor CS–PEG–LrGO bajo esfuerzo térmico.

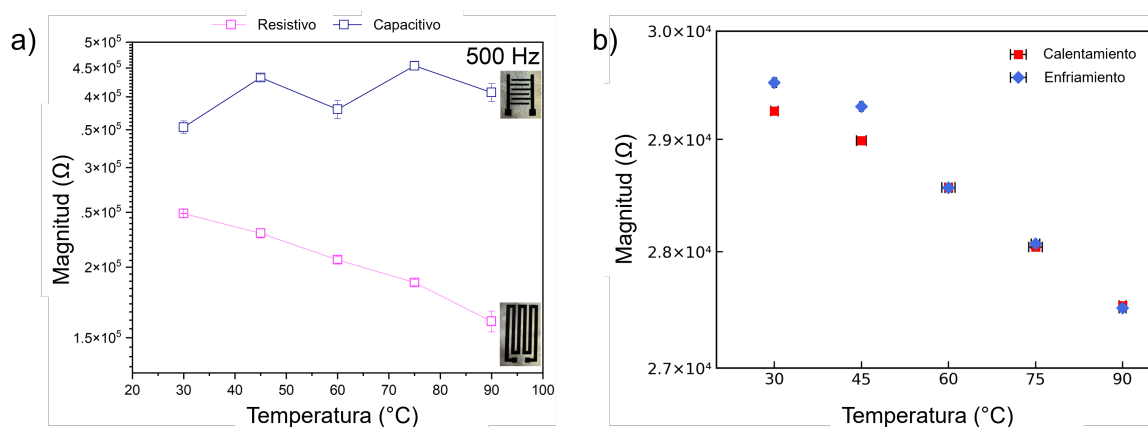


Figura 3.40: Respuesta de impedancia a 500 Hz de a) configuraciones de sensado capacitiva y resistiva en el intervalo 30–90  $^{\circ}\text{C}$  y b) el sensor resistivo durante ciclos secuenciales de calentamiento y enfriamiento.

La Tabla 3.5 resume la respuesta de impedancia del sensor resistivo en todas las frecuencias ensayadas, confirmando su linealidad consistentemente alta ( $R^2 > 0.99$ ) y su sensibilidad térmica negativa significativa desde 50 Hz hasta 5 kHz. Estos resultados indican que las frecuencias bajas proporcionan el balance óptimo entre sensibilidad, linealidad y reproducibilidad para este tipo de sensor.

Tabla 3.5: Características del sensor a partir de la respuesta en magnitud en el intervalo de temperatura estudiado

| Frecuencia (kHz) | $R^2$ | Sensibilidad ( $\Omega/^{\circ}\text{C}$ ) |
|------------------|-------|--------------------------------------------|
| 0.05             | 0.995 | $-1491.72 \pm 57$                          |
| 0.5              | 0.996 | $-1457.02 \pm 54$                          |
| 5                | 0.994 | $-1009.42 \pm 46$                          |
| 50               | 0.899 | $75.14 \pm 15$                             |

Evidencia adicional del mejor desempeño de la configuración resistiva proviene de su ángulo de

fase, el cual se mantiene cercano a  $0^\circ$  en todo el intervalo de temperatura, lo que confirma un comportamiento predominantemente óhmico. En contraste, la configuración capacitiva presenta variaciones de fase más pronunciadas, consistentes con una respuesta dieléctrica dependiente de la frecuencia y con una contribución reactiva mayor que la observada en el modo resistivo. Asimismo, la evaluación frente a cambios de humedad relativa indica una respuesta prácticamente nula tanto en la arquitectura resistiva como en la capacitiva; por ello, bajo las condiciones estudiadas no se requiere una capa de encapsulamiento para obtener mediciones de temperatura confiables.

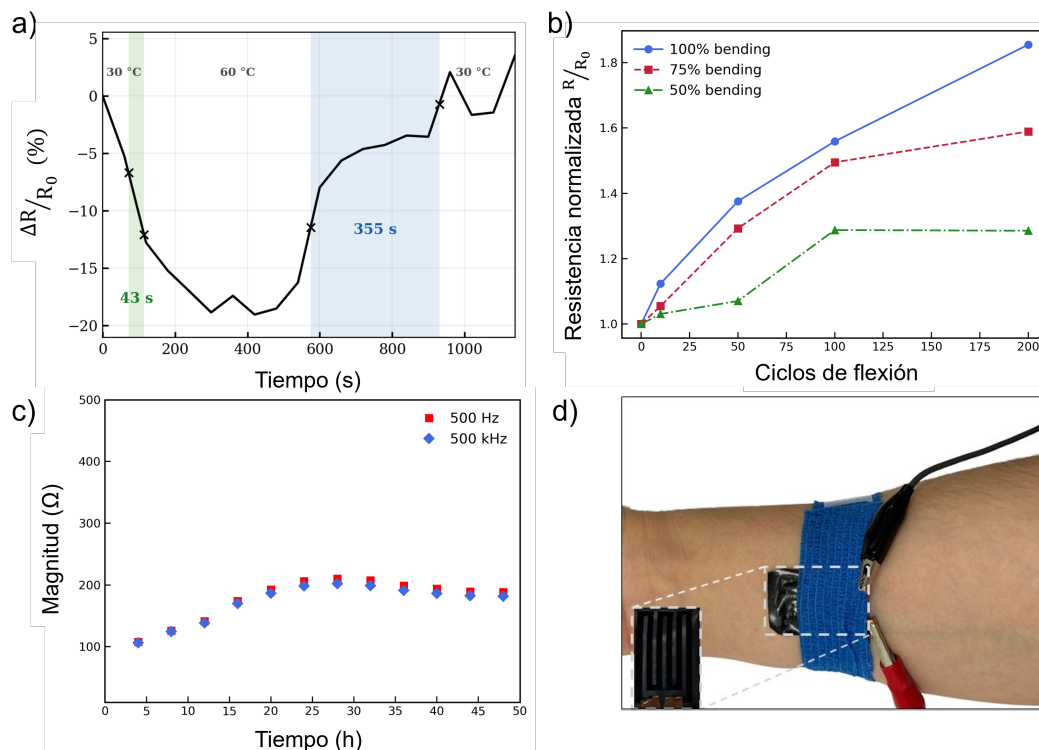


Figura 3.41: a) Tiempo de respuesta y recuperación del sensor resistivo de temperatura durante un ciclo 30–60–30 °C, b) cambio en la resistencia normalizada de conductores CS–PEG–LrGO bajo flexión cíclica a 50 %, 75 % y 100 % de deformación, c) estabilidad de la resistencia a largo plazo del sensor durante 48 h, d) demostración de prueba de concepto de monitoreo de temperatura en el cuerpo con un sensor CS–PEG–LrGO montado en el antebrazo.

En la Figura 3.41a, se evalúa la respuesta transitoria bajo un escalón 30–60–30 °C a 30 %RH. El dispositivo CS–PEG–LrGO muestra un cambio pronunciado y completamente reversible en  $\Delta R/R_0$ , con un tiempo de respuesta de 43 s durante el calentamiento (de 30 °C a 60 °C) y un tiempo de recuperación mayor de 355 s durante el enfriamiento (de 60 °C a 30 °C). Esta asimetría se atribuye a la relajación térmica más lenta de la matriz polimérica durante el enfriamiento [127, 128]. Tres ciclos secuenciales de calentamiento–enfriamiento producen transitorios casi idénticos, lo que confirma que la respuesta del sensor es altamente reproducible y no se ve afectada por fatiga o deriva asociadas al ciclado térmico.



En cuanto a la robustez mecánica de los conductores mostrados en la Figura 3.41b, se estudió la resistencia normalizada ( $R/R_0$ ) de pistas CS-PEG-LrGO bajo flexión cíclica a 50 %, 75 % y 100 % de deformación nominal. En todos los casos,  $R/R_0$  aumenta gradualmente con el número de ciclos, reflejando fatiga mecánica acumulativa en los conductores. La dependencia con la deformación es clara: después de 200 ciclos de flexión,  $R/R_0$  alcanza aproximadamente 1.36 y 1.58 para 50 % y 75 % de deformación, respectivamente, y alrededor de 1.88 a 100 % de deformación. Esta degradación limitada, incluso bajo deformaciones severas y repetidas, resalta la excelente integridad mecánico-eléctrica del compuesto CS-PEG-LrGO y, por lo tanto, su idoneidad para aplicaciones vestibles. La resistencia observada es comparable a la reportada para electrodos de malla metálica pentagonal asimétrica sobre sustratos de PET [129], que presentan incrementos fraccionales de resistencia hasta  $R/R_0 \approx 1.8$  después de 200 ciclos de flexión, y confirma que la matriz mecánicamente flexible CS-PEG-LrGO acomoda la deformación preservando una trayectoria continua de percolación.

Respecto a la durabilidad a largo plazo mostrada en la Figura 3.41c, la impedancia del sensor CS-PEG-LrGO se monitoreó continuamente a 36 °C y 55 %RH durante 48 h en el rango de frecuencias estudiado. Durante las primeras 24 h, la impedancia aumentó gradualmente, lo cual se atribuye a la absorción de agua y a la relajación estructural del sensor CS-PEG-LrGO, correspondientes a una etapa de acondicionamiento del material. Tras este periodo de equilibración, la respuesta se estabiliza, con una variación inferior al 10 % durante 24 h para todas las frecuencias. Este comportamiento indica que, una vez acondicionados, los sensores presentan buena estabilidad eléctrica a largo plazo bajo operación continua. Como prueba de concepto para el monitoreo vestible de la temperatura corporal, la Figura 3.41d muestra un experimento sobre piel en el que el sensor CS-PEG-LrGO se opera en el antebrazo. A temperatura ambiente (22 °C), el dispositivo presenta una resistencia inicial de 38 k $\Omega$ . Cuando el mismo sensor se fija sobre el antebrazo, donde la temperatura local de la piel es 35.3 °C, la resistencia disminuye gradualmente hasta estabilizarse en 29.5 k $\Omega$ , lo que corresponde a un cambio relativo de aproximadamente 22 %. La diferencia clara y estable entre los estados fuera del cuerpo (ambiente) y sobre el cuerpo (piel) demuestra la capacidad del dispositivo CS-PEG-LrGO para funcionar como sensor vestible de temperatura para el monitoreo en el cuerpo humano.

### 3.4.9. Evaluación de la interacción celular del material compuesto

Las imágenes representativas de microscopía de fluorescencia (Figura 3.42a) muestran una reducción en la adhesión celular sobre los sustratos CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO en comparación con el control (vidrio) tras 24 h de cultivo, tal como se evidencia en los datos cuantitativos de la Figura 3.42b. La tinción con Hoechst-33342 (azul) revela un menor número de células adheridas en CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO respecto al control. No obstante, la tinción con FDA (fluorescencia verde generada por la conversión de FDA a fluoresceína mediante esterasa) indica que, pese a la menor adhesión, una alta proporción de células permanece metabólicamente activa y viable en todos los sustratos (Figura 3.42c). La conservación de la viabilidad celular sugiere que la biocompatibilidad de CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO es adecuada, siendo ligeramente superior en LrGO frente a GO.

De forma más detallada, la Figura 3.42b muestra que el grupo control presenta la mayor densidad celular ( $\sim 500\text{--}600$  células/mm<sup>2</sup>), mientras que CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO exhiben una adhesión inferior ( $\sim 300$  células/mm<sup>2</sup>,  $p < 0.01$ ). Esta disminución sugiere que las modificaciones basadas en grafeno influyen en las propiedades del sustrato, afectando potencialmente la adsorción de proteínas y las interacciones celulares. Cabe destacar que CS-PEG-LrGO presenta una ligera mejora en la adhesión respecto a CS-PEG-GO, lo que indica que la reducción de GO a LrGO puede mitigar algunos efectos inhibidores sobre la fijación celular.

La viabilidad celular del hidrogel CS-PEG-rGO se atribuye principalmente a la presencia de grupos funcionales clave y a su marcada hidrofilia, que facilita el intercambio de nutrientes y promueve la proliferación celular [130]. El quitosano, un polisacárido de origen natural, aporta grupos amina ( $-\text{NH}_2$ ) e hidroxilo ( $-\text{OH}$ ), mejorando la adhesión celular y la biointegración, a la vez que mantiene un microambiente favorable para la viabilidad celular [131]. Por su parte, el PEG, reconocido por su biocompatibilidad, introduce enlaces éter ( $-\text{O}-$ ) que aumentan la capacidad de retención de agua del hidrogel, previniendo la desecación y garantizando un medio estable para la actividad celular [132, 133]. Además, la incorporación de rGO en la matriz polimérica atenúa la posible citotoxicidad asociada a los derivados de grafeno, ya que su proceso de reducción controlado y la interacción con quitosano-PEG estabilizan su química superficial [134]. La red hidrofílica del hidrogel no solo asegura un transporte iónico eficiente, sino que también facilita la difusión de biomoléculas esenciales, cruciales para mantener la homeostasis y las funciones metabólicas celulares [135]. Esta propiedad, junto con la ausencia de subproductos de degradación tóxicos, respalda la viabilidad celular observada y valida la idoneidad del hidrogel CS-PEG-rGO para aplicaciones biomédicas.

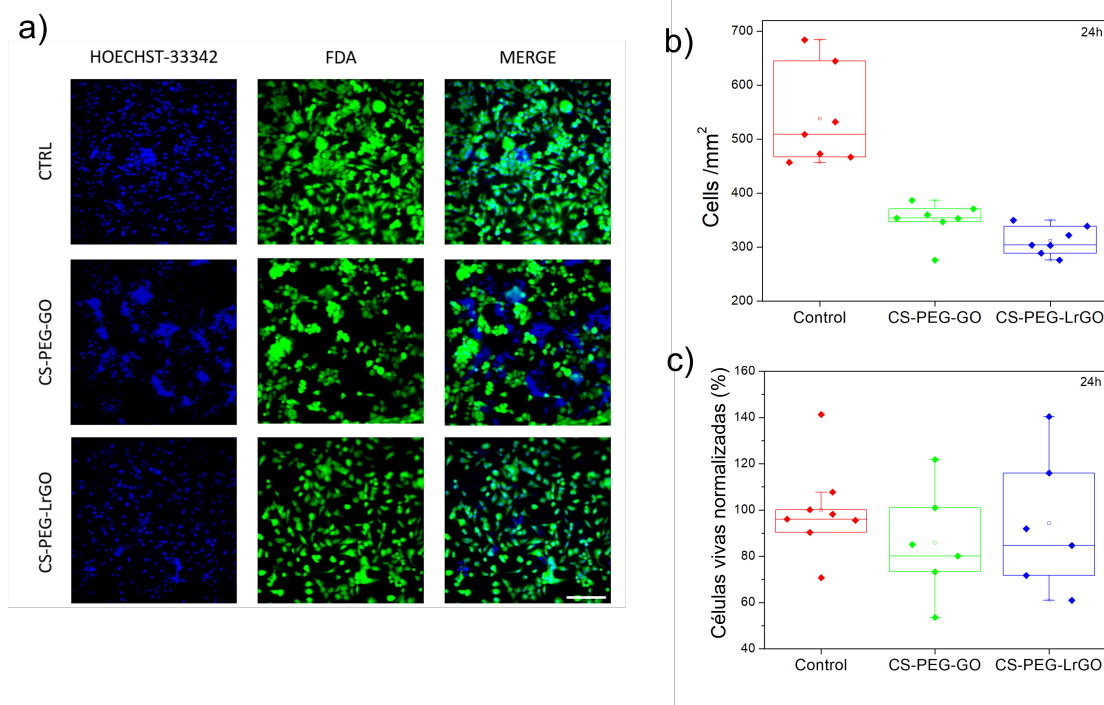


Figura 3.42: a) Imágenes representativas de microscopía de fluorescencia de células U87-MG cultivadas sobre vidrio (Ctrl), CS-PEG-GO y CS-PEG-LrGO. Hoechst-33342 tiñe los núcleos celulares (azul), mientras que el acetato de fluoresceína (FDA) indica las células viables (verde), b) Análisis cuantitativo de la densidad celular de U87-MG en los mismos sustratos, expresado como células/mm<sup>2</sup>, c) Porcentaje de viabilidad celular medido como la proporción de células FDA-positivas respecto al número total de células

Las transformaciones estructurales, químicas y electrónicas inducidas por la reducción láser en las membranas CS-PEG-GO ofrecen una comprensión integral de la relación entre la composición del material y su funcionalidad. El paso de CS-PEG-GO a CS-PEG-LrGO se caracteriza por una disminución significativa de los grupos oxigenados, un carácter  $sp^2$  más pronunciado y una redistribución de las funcionalidades nitrogenadas, todo lo cual contribuye a mejorar la conductividad eléctrica y a modular las interacciones superficiales. La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) confirmó que la reducción láser elimina eficazmente las funcionalidades oxigenadas, incrementando la naturaleza gráfica del material, mientras que la espectroscopía Raman mostró una reducción en la relación  $I_D/I_G$ , lo que indica menos defectos y una mejor deslocalización de carga. La mayor conductividad y el transporte de carga eficiente se respaldan además con análisis SEM y con el modelo de salto variable de Mott, que sugieren un mecanismo de transporte tridimensional.

Uno de los hallazgos más relevantes es la viabilidad celular del 90 %, lo que posiciona a CS-PEG-LrGO como un material viable para ciertas aplicaciones biomédicas. La presencia de quitosano (CS) y polietilenglicol (PEG) no solo fomenta la biocompatibilidad, sino que también proporciona flexibilidad mecánica, haciendo al material adecuado para sensores portátiles, interfaces neuronales y dispositivos electrónicos implantables. La posibilidad de ajustar las interacciones superficiales, dictada por el grado

de reducción, permite personalizar el material para funciones específicas, como liberación controlada de fármacos y biosensado.

Estos resultados allanan el camino para el diseño racional de materiales bioelectrónicos avanzados con química superficial optimizada, mayor orden estructural y propiedades electrónicas adaptadas a una amplia gama de aplicaciones. La escalabilidad y versatilidad de la reducción inducida por láser convierten a este material en un candidato promisorio para numerosas tecnologías de vanguardia.

## Conclusiones

1. La síntesis de óxido de grafeno (GO) mediante el método modificado de Hummers fue confirmada por la evolución coherente de las técnicas de caracterización estructural, química y óptica. En DRX, el desplazamiento del pico característico del grafito desde  $2\theta \approx 26.4^\circ$  hacia  $2\theta \approx 11.0^\circ$ , junto con el incremento de la distancia interplanar, evidenció la oxidación e intercalación de especies oxigenadas entre las capas gráficas. En FTIR, la aparición e intensificación de bandas asociadas a grupos O–H, C=O y C–O corroboró la funcionalización química de la red carbonosa. Asimismo, en UV–Vis, el máximo de absorción en  $\sim 232$  nm y el hombro en  $\sim 297$  nm confirmaron la presencia de transiciones  $\pi-\pi^*$  y  $n-\pi^*$ , características de una estructura grafénica oxidada. Estos resultados establecen al GO como una plataforma estructuralmente modificable para inducir cambios posteriores en sus propiedades electrónicas.
2. La reducción térmica del GO produjo una desoxigenación progresiva y una recuperación parcial del carácter gráfico, evidenciando la relación directa entre modificación estructural y propiedades electrónicas. En DRX, la desaparición o corrimiento del pico característico del GO hacia ángulos mayores indicó la eliminación de especies interlaminares y el reacomodo de las láminas reducidas. En FTIR, la atenuación de las bandas asociadas a enlaces C=O y C–O confirmó la disminución de grupos funcionales oxigenados con el incremento de la temperatura. En UV–Vis, el corrimiento del máximo de absorción hacia  $\sim 280$  nm y la supresión del hombro cercano a  $\sim 297$  nm evidenciaron el aumento de la conjugación  $\pi$  y la restauración parcial de dominios  $sp^2$ . De manera complementaria, la disminución de la banda prohibida  $E_g$  confirmó que la reducción favorece la generación de estados electrónicos más accesibles, lo cual constituye una base fundamental para mejorar la conectividad conductora del material.
3. La caracterización de las matrices poliméricas permitió definir su función estructural dentro de los compósitos. El quitosano presentó una naturaleza predominantemente amorfa, mientras que el PEG conservó rasgos cristalinos definidos. Al formar mezclas CS–PEG, los difractogramas y las micrografías mostraron que la fracción de PEG modula el grado de ordenamiento, la morfología superficial y la integridad mecánica de la matriz. Las formulaciones con mayor contenido de PEG favorecieron una transición hacia estados semicristalinos y una mayor fragilidad, mientras que proporciones intermedias ofrecieron un equilibrio más adecuado entre flexibilidad, estabilidad estructural y capacidad de integración con fases grafénicas. Esta selección de matriz fue

determinante para obtener un soporte polimérico funcional, compatible con procesos posteriores de reducción y fabricación de dispositivos.

4. La incorporación de GO y de material reducido en la matriz CS-PEG generó compósitos con interacciones físico-químicas relevantes entre la fase polimérica y las láminas gráficas. En FTIR, la persistencia de bandas características de CS y PEG, junto con desplazamientos y variaciones de intensidad, indicó interacciones dominadas principalmente por enlaces de hidrógeno y efectos de confinamiento o intercalación. En MEB, la morfología reveló una distribución compatible con una fase laminar dispersa, capaz de modificar la textura superficial, la rugosidad y la continuidad estructural del hidrogel. Estos cambios confirman que la matriz no actúa únicamente como soporte, sino como un medio activo que influye en la dispersión, estabilidad y conectividad potencial de la fase conductora.
5. La reducción fototérmica inducida por láser sobre el compósito CS-PEG-GO permitió obtener regiones conductoras CS-PEG-LrGO con control espacial, estableciendo una relación directa entre los parámetros de procesamiento, la modificación estructural y la respuesta funcional del material. La optimización de parámetros en el intervalo de 10–30 % de potencia y 10–500 mm s<sup>-1</sup> de velocidad permitió definir ventanas de operación reproducibles, en las cuales la reducción fue efectiva sin provocar degradación excesiva de la matriz polimérica. La evaluación morfológica por MEB mostró una transición hacia superficies más escamosas conforme se intensificó el tratamiento, lo cual es consistente con una reducción más marcada del GO y con la formación de dominios gráficas más conectados. La resolución práctica alcanzable para la geometría de las trazas se estableció en  $\sim 1.0$  mm, limitada por la resolución del sistema óptico y por la dinámica local de ablación/reducción.
6. La evidencia espectroscópica superficial confirmó la desoxigenación inducida por láser y permitió profundizar en el mecanismo estructural asociado a la mejora eléctrica. La disminución de la razón O 1s/C 1s obtenida por XPS confirmó la eliminación de grupos oxigenados después del tratamiento, en concordancia con la atenuación de señales asociadas a C–O y C–O–C en FTIR. Por su parte, la espectroscopía Raman mostró un incremento de la relación  $I_D/I_G$  en el material reducido, lo que sugiere una reconfiguración de defectos y la formación de dominios gráficas de menor tamaño. Este comportamiento no contradice la recuperación de la conductividad, sino que indica que la reducción láser promueve simultáneamente la restauración parcial de regiones sp<sup>2</sup> y la reorganización de sitios defectuosos, favoreciendo rutas de transporte electrónico dentro de una red estructuralmente desordenada.
7. El transporte eléctrico de las membranas CS-PEG-LrGO fue descrito adecuadamente mediante el modelo de salto de rango variable tridimensional de Mott,  $\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right]$ , al presentar el mejor ajuste con el exponente 1/4. La tendencia de  $\sigma_0$  creciente y  $T_0$  decreciente, junto con una energía de activación del orden de 0.11 eV, indicó la formación de una red percolativa más conectada y la disminución de las barreras energéticas para el transporte por

salto. Este resultado constituye una contribución científica relevante, ya que permite explicar el mecanismo de conducción en un sistema híbrido CS-PEG-LrGO, donde la conductividad no depende de una red cristalina continua, sino de la conectividad progresiva entre dominios grafénicos reducidos embebidos en una matriz polimérica.

8. La fabricación y evaluación del sensor basado en CS-PEG-LrGO demostraron que la modificación estructural inducida por láser impacta directamente las propiedades eléctricas y, en consecuencia, el desempeño térmico del dispositivo. El sensor presentó un coeficiente térmico de resistencia negativo, baja histéresis durante ciclos de calentamiento-enfriamiento y un valor promedio de  $TCR \approx -1.174 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , con  $R^2 \approx 0.98$  en el intervalo evaluado. En el dominio de impedancia, la configuración resistiva mostró alta linealidad a bajas frecuencias y una sensibilidad térmica superior respecto a la configuración capacitiva. Estos resultados confirman que la red CS-PEG-LrGO funciona como una arquitectura conductora sensible a la temperatura, en la cual la reorganización estructural del GO reducido se traduce en una respuesta eléctrica estable y útil para detección térmica.
9. En términos de biocompatibilidad, los ensayos celulares mostraron una disminución de la adhesión respecto al control, sin comprometer la viabilidad celular, la cual se mantuvo alta, cercana al  $\sim 90 \%$  a 24 h. Este comportamiento se asocia con la hidrofilia del hidrogel y con la química superficial estabilizada por la presencia de quitosano y PEG. La combinación de viabilidad celular, flexibilidad estructural y funcionalidad eléctrica posiciona al material como un candidato viable para aplicaciones vestibles y bioelectrónicas, donde se requiere compatibilidad biológica junto con capacidad de transducción eléctrica.
10. Desde el punto de vista científico, este trabajo aporta evidencia sobre cómo la reducción térmica y, de manera más versátil, la reducción fototérmica inducida por láser modifican la estructura química y electrónica del GO dentro de una matriz CS-PEG. La contribución central radica en establecer la relación estructura-propiedad-desempeño: la desoxigenación y reconfiguración de dominios  $\text{sp}^2$  generan una red percolativa más conectada; dicha red mejora el transporte eléctrico mediante mecanismos de salto en un sistema desordenado tridimensional; y esta modificación se traduce en una respuesta térmica resistiva estable, reproducible y sensible.
11. Desde el punto de vista tecnológico, la investigación demuestra una ruta de fabricación directa de patrones conductores sobre un sustrato polimérico flexible, biocompatible y procesable mediante láser. Esta estrategia permite integrar regiones CS-PEG-LrGO con control espacial, sin requerir procesos litográficos complejos ni etapas adicionales de deposición metálica. En consecuencia, el sistema desarrollado representa una alternativa escalable para el diseño de sensores térmicos flexibles, dispositivos vestibles y plataformas de bioelectrónica, en las cuales la funcionalidad eléctrica se obtiene a partir de la modificación localizada de un compósito polimérico-grafénico.

En conjunto, los resultados demuestran que la reducción controlada del GO en matrices CS-PEG permite transformar un hidrogel polimérico funcionalizado en un material conductor con respuesta tér-

mica aprovechable. La principal fortaleza del trabajo reside en articular la modificación estructural inducida por reducción, la mejora de las propiedades eléctricas y el desempeño térmico del dispositivo final. Así, el estudio no solo presenta un material aplicable a sensores flexibles, sino que también aporta comprensión científica sobre los mecanismos que gobiernan el transporte eléctrico y la respuesta térmica en compósitos CS-PEG-LrGO.



# Productos académicos

Este apartado reúne los productos académicos generados a lo largo de esta investigación. Para mostrar claramente el impacto del trabajo, la sección se ha organizado en dos partes: en primer lugar, se enlistan los proyectos que actualmente están en desarrollo (como artículos en preparación y tesis en codirección); en segundo lugar, se presentan los trabajos ya finalizados y publicados, cuyos documentos originales se adjuntan en las páginas siguientes.

## Productos en proceso

A continuación, se detallan los artículos científicos que se encuentran en preparación para su futuro envío y evaluación, así como las codirecciones de tesis que están próximas a concluirse:

### ■ Artículos científicos en preparación:

- Green synthesis of silver nanoparticles in ethylene glycol using dehydrated peels of Inga sp. and Opuntia ficus-indica: a comparative study.
- Synthesis of reduced graphene oxide (rGO) via controlled deoxygenation: Design of control instrumentation using a PID controller and RS485 protocol.

### ■ Tesis en codirección (por titularse):

- Tesis de licenciatura titulada: “Fabricación y caracterización de tinta conductora a base de AgNSs y rGO para aplicaciones electrónicas”.
- Tesis de licenciatura titulada: “Sistema de control térmico bajo vacío con comunicación RS-485 e interfaz en Python para la reducción térmica de óxido de grafeno”.
- Tesis de licenciatura titulada: “Diseño e implementación de un sistema embebido basado en ESP32 para la trituración automatizada de PET con control de masa y granulometría”.
- Tesis de licenciatura titulada: “Evaluación de recubrimientos basados en nanohojas de plata (AgNSs) para el blindaje electromagnético de señales RFID”.
- Tesis de licenciatura titulada: “Efecto de la potencia y velocidad de irradiación láser en la síntesis de LIG sobre sustratos de poliimida para el desarrollo de transductores de presión con procesamiento embebido ESP32”.

- Tesis de licenciatura titulada: “Diseño e instrumentación de una plataforma sensora piezo-resistiva (FSR) con procesamiento de señales mediante ESP32 orientada al monitoreo de la cinemática neonatal”.
- Tesis de licenciatura titulada: “Desarrollo de un sistema autónomo en Raspberry Pi para la remoción de residuos particulados en módulos fotovoltaicos mediante análisis termográfico”.

Productos publicados y constancias

Como producto principal y culminación de este estudio, se incluye el artículo científico indizado en el JCR (*Journal Citation Reports*), el cual fue generado a partir de los resultados y hallazgos obtenidos. Asimismo, se integran la información suplementaria y otros productos complementarios correspondientes.

Índice de documentos adjuntos:

|                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Artículo Científico (JCR): Scalable Wearable and Biocompatible Temperature Sensor: Integrating Laser-Reduced Graphene Oxide on Chitosan-PEG Membranes . . . . . | 97  |
| Información Suplementaria . . . . .                                                                                                                             | 114 |
| Constancias . . . . .                                                                                                                                           | 122 |



# Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

*School of Engineering and Basic Sciences*

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

Mineral de la Reforma, Hgo., a 11 de mayo de 2026

Número de control: ICBI-AACTyM/0802/2025

Asunto: Publicación de artículo.

**MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR UA EH**

Por medio del presente me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que el alumno Jorge Angel Badillo Hernández con número de cuenta 156220, publicó el siguiente artículo:

Badillo-Hernández, J. Á., Mebarek, S., Hernández, L. L., Rivadeneyra, A., Reyes-Valderrama, M. I., Olguín-Iglesias, A., Rodríguez, N., Vazquez-García, R. A., Rodríguez-Lugo, V., Bramini, M., Moraila-Martínez, C. L., & Alemán-Ayala, K. (2026). Scalable wearable and biocompatible temperature sensor: Integrating laser-reduced graphene oxide on chitosan-PEG membranes. *Advanced Materials Technologies*, 11(7), e01249. <https://doi.org/10.1002/admt.202501249>

Como requisito para su titulación de Doctorado en Ciencias de los Materiales.

Sin otro particular por el momento y en espera de verme favorecido en mi solicitud agradezco su atención y apoyo, no sin antes enviarle un afectuoso saludo.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Azdrubal Lobo Guerrero Serrano  
Coordinador del Doctorado  
en Ciencias de los Materiales



ALGS/BO

"Amor, Orden y Progreso"



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo  
Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,  
México. C.P 42184  
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40127, 40130  
[aactym\\_icbi@uaeh.edu.mx](mailto:aactym_icbi@uaeh.edu.mx)

[uaeh.edu.mx](http://uaeh.edu.mx)

## RESEARCH ARTICLE

# Scalable Wearable and Biocompatible Temperature Sensor: Integrating Laser-Reduced Graphene Oxide on Chitosan-PEG Membranes

Jorge Ángel Badillo-Hernández<sup>1</sup> | Siham Mebarek<sup>2</sup> | Lidia Lizbeth Hernández<sup>3</sup> | Almudena Rivadeneyra<sup>2</sup> | María Isabel Reyes-Valderrama<sup>1</sup> | Alejandro Olguín-Iglesias<sup>4</sup> | Noel Rodríguez<sup>2</sup> | Rosa Angeles Vazquez-García<sup>1</sup> | Ventura Rodríguez-Lugo<sup>1</sup> | Mattia Bramini<sup>3</sup> | Carmen Lucía Moraila-Martínez<sup>2,5</sup> | Karina Alemán-Ayala<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Área Académica de Computación y Electrónica, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, México | <sup>2</sup>Department of Electronics and Computer Technology, University of Granada, Granada, Spain | <sup>3</sup>Departamento de Biología, Celular, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Madrid, Spain | <sup>4</sup>Departamento de Formación Básica Disciplinar, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo, Instituto Politécnico Nacional, Distrito de Educación, Salud, Ciencia, Tecnología e Innovación, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo, México | <sup>5</sup>Facultad de Biología, Universidad Autónoma de Sinaloa, Av. de las Américas y Blvd. Universitarios Cd. Universitaria, Culiacán, Sinaloa, México

**Correspondence:** Karina Alemán-Ayala ([karina\\_aleman@uaeh.edu.mx](mailto:karina_aleman@uaeh.edu.mx))

**Received:** 13 June 2025 | **Revised:** 25 November 2025 | **Accepted:** 9 December 2025

**Keywords:** 3D charge transport | biocompatibility | chitosan | electrical properties | LrGO (laser-reduced graphene oxide) | mechanical flexibility | mott variable range hopping | PEG | thermal sensitivity

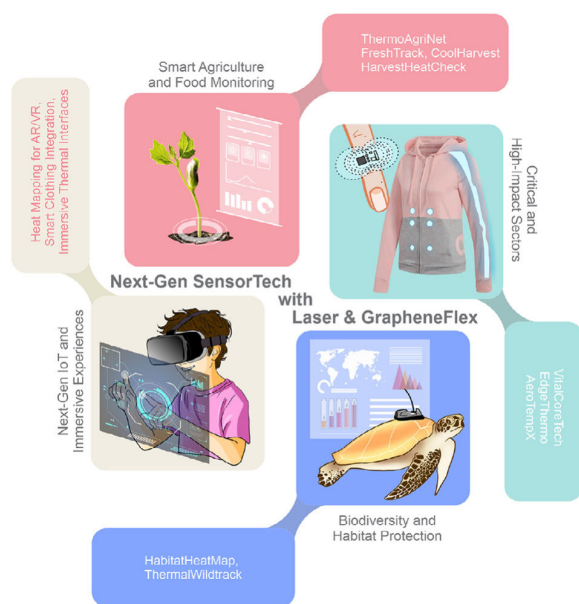
## ABSTRACT

Flexible, cytocompatible, scalable temperature sensors are essential for bioelectronic devices. Here, a flexible sensor is fabricated using a chitosan–poly(ethylene glycol) (CS–PEG) matrix embedded with laser-reduced graphene oxide (LrGO). Laser-assisted reduction enhances conductivity and generates a stratified, porous microstructure that supports efficient percolation while maintaining flexibility. The sensor shows a stable, highly sensitive thermal response, with a temperature coefficient of resistance (TCR) of  $-1.174\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  and a sensitivity of  $-1457.02\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  across  $30^\circ\text{C}$  to  $90^\circ\text{C}$ . Impedance spectroscopy shows that the resistive configuration at 500 Hz yields an almost linear response ( $R^2 = 0.996$ ), while capacitive behavior and humidity variations (30 % to 90 % RH) induce minor impedance changes ( $<15\%$ ). Under a  $30^\circ\text{C}$ – $60^\circ\text{C}$ – $30^\circ\text{C}$  step, the device shows reversible electrical changes, with a response time of 43 s, recovery of 355 s, minimal hysteresis ( $<1.1\%$ ), and stable performance over 48 h. Bending tests up to 100 % strain for 200 cycles produce moderate resistance variation ( $R/R_0 \leq 1.88$ ), confirming mechanical robustness. On-skin measurements from  $22^\circ\text{C}$  to  $35.3^\circ\text{C}$  show a  $\approx 22\%$  resistance decrease. Charge-transport analysis agrees with Mott's hopping model. Cell-culture assays confirm high viability ( $>90\%$ ). The scalable, solvent-free, metal-free fabrication highlights the CS–PEG–LrGO sensor as a promising platform for wearable biosensing.

## 1 | Introduction

Smart, flexible, and environmentally sustainable electronics have rapidly evolved in recent years, enabling new generations of wearable and implantable devices for healthcare, environmental monitoring, and human–machine interfaces, as illustrated in

Figure 1. Although research groups have proposed numerous composite systems based on biopolymers and carbon nanomaterials have been proposed for these applications, the simultaneous integration of biocompatibility, thermal sensitivity, long-term stability, and scalable solvent-free fabrication remains an unmet challenge in the field of wearable temperature sensors [1, 2].



**FIGURE 1** | Core industries benefiting from the flexible temperature sensor: (1) Smart agriculture and food monitoring, enhancing precision farming, cold-chain logistics, and food safety [3, 4]; (2) Critical high-impact sectors, including healthcare, energy, and aerospace, where precise thermal control is essential [5–7]; (3) Biodiversity and habitat protection, enabling real-time environmental monitoring and wildlife conservation [8, 9]; and (4) Next-generation IoT and immersive technologies, integrating thermal sensing into AR/VR (Augmented Reality/Virtual Reality), smart textiles, and space exploration simulations [10–12].

Several studies have reported biopolymer–graphene composites, particularly those incorporating chitosan (CS), polyethylene glycol (PEG), and reduced graphene oxide (rGO), for different sensing applications [13–17]. However, most of these studies rely on toxic solvents, chemically reduced GO, or fabrication techniques that present scalability limitations, reducing their viability for real-world deployment [18]. Furthermore, and despite substantial progress, prior reports seldom evaluate charge-transport behavior, leaving open fundamental questions about how the structural disorder inherent to biopolymer composites affects their electrical response under thermal stimuli. This knowledge gap limits the rational design of the next-generation bioelectronic platforms.

In addition, reported rGO–biopolymer sensors in the literature typically focus on maximizing thermal coefficient of resistance (TCR), yet few works describe devices that couple broad operating temperature ranges with validated cytocompatibility and flexible mechanical performance, a combination essential for prolonged skin contact, biomedical monitoring, and smart textiles. Benchmarking efforts in the literature often omit cytotoxicity and mechanical robustness, hindering fair comparison across materials designed for wearables.

To address these limitations, this work presents a solvent-free, laser reduced graphene oxide (LrGO) temperature sensor embedded in a chitosan–PEG matrix, produced through a scalable and environmentally aligned process. Unlike conventional

chemical reduction, laser processing enables localized restoration of graphenic domains while preserving the biopolymer integrity, allowing the fabrication of continuous conductive pathways directly on a biodegradable and flexible substrate. Beyond performance metrics, we provide a charge transport interpretation based on 3D Mott variable-range hopping (VRH), establishing a clear correlation between the material's structural disorder, DOS distribution, and temperature-dependent conductivity, an aspect largely unexplored in bio-based graphene composites.

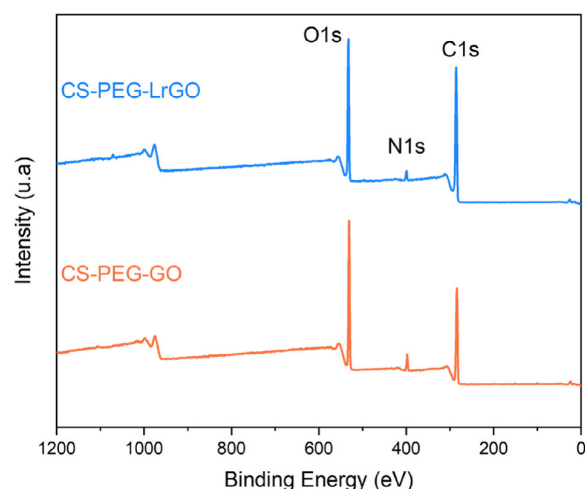
In this framework, the Temperature Coefficient of Resistance (TCR) acts as a diagnostic parameter that helps assess functional integrity and thermal responsiveness, complementing the broader material–device attributes emphasized in wearable bioelectronic systems. High TCR values enhance thermal sensitivity, while low or near-zero values are preferred in applications requiring high electrical stability [19]. In wearable technologies, a high TCR enables the detection of subtle thermal variations, driving the integration of smart materials such as metal oxides, conductive polymers, and graphene derivatives into portable thermal sensing devices.

Previous studies have explored nanocomposites of thermoplastic polylactic acid and reduced graphene oxide (TCR of  $-0.285\%/^{\circ}\text{C}$  and range of  $25\text{--}45^{\circ}\text{C}$ ) [20], carbon nanotubes dispersed in water-based polyurethane (TCR up to  $-5.63\%\text{K}^{-1}$ , range of  $30\text{--}60^{\circ}\text{C}$ ) [21], printed composites based on poly(vinyl butyral) (PVB)/PEG/graphite (Gr)/hexagonal boron nitride (h-BN) (TCR of approximately  $2.48\%/^{\circ}\text{C}$ , range of  $20\text{--}60^{\circ}\text{C}$ ) [22], and thermoplastic elastomers blended with graphene (TCR of  $471.4\%/^{\circ}\text{C}$ , operating range of  $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$ ) [23]. Despite achieving exceptionally high sensitivities, most of these devices face significant limitations in terms of biocompatibility, long-term stability, and, critically, manufacturing methods [21]. Obtaining such extreme performance values, like the  $471.4\%/^{\circ}\text{C}$  TCR, often requires the use of toxic solvents or complex synthesis processes [21], severely hindering their scalability and sustainability [23].

To overcome these critical process and toxicity limitations, this work presents a flexible temperature sensor composed of CS–PEG and LrGO. This design is distinguished by its simple and sustainable manufacturing approach [21, 24], which is solvent-free and compatible with the circular economy. The main contribution of this work is that, by employing this significant simpler and greener process, the sensor exhibits a wide temperature operating range, high linearity, and competitive high sensitivity. Furthermore, their validated cell viability confirms its suitability for large-scale manufacturing and long-term use in biomedical applications.

Due to the inherently disordered structure of the composite formed by CS, PEG, and LrGO (CS–PEG–LrGO), the electrical properties of the material are governed by its structural arrangement. In particular, the availability and distribution of its Density of States (DOS) directly influence charge transport and, consequently, the overall conductivity [25]. To obtain further understanding of its electrical behavior, the charge-transport mechanism was analyzed using the Mott–VRH model.





**FIGURE 2** | XPS spectra corresponding to the CS-PEG-LrGO and CS-PEG-GO composites.

The demonstrated combination of biocompatibility and temperature-dependent conductivity response opens new opportunities for various studies, such as cellular stimulation through the controlled application of electric currents [26–29].

## 2 | Results and Discussion

### 2.1 | Chemical Composition and Bonding States

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed to analyze the surface composition and chemical states of the membranes. Two related materials were compared: the CS-PEG-GO sample, consisting of a chitosan–PEG matrix containing GO, and its derivative CS-PEG-LrGO, obtained by subjecting the former to laser reduction. The analysis focused on the C 1s, O 1s, and N 1s core-level regions (Figure 2), enabling an assessment of the chemical changes induced by the laser treatment.

The survey spectra of the CS-PEG-GO sample reveal a highly functionalized surface, with three dominant peaks at 284.0 eV (C 1s), 394.0 eV (N 1s), and 531.0 eV (O 1s), indicative of the presence of chitosan, PEG, and GO. The pronounced oxygen-associated signal correlates with the low C/O ratio (2.31) observed for CS-PEG-GO. After laser reduction, the spectra of CS-PEG-LrGO display discernible shifts in those regions, reflecting deoxygenation of the system; consequently, the C/O ratio increases to 4.36, accompanied by a relative increase in the C 1s contribution, consistent with the expansion of  $sp^2$  carbon domains and enhanced ordering of the graphenic network [30, 31].

High-resolution C1s spectra for CS-PEG-GO revealed five major components: C–C/CH at  $(283.3 \pm 0.2)$  eV, C–C/C=C at  $(284.2 \pm 0.2)$  eV, C–N at  $(284.8 \pm 0.1)$  eV, C–N/C–S at  $(286.0 \pm 0.1)$  eV, and C–N/C–O at  $(286.5 \pm 0.1)$  eV. These features confirm an abundance of heteroatom-containing groups (O and N) associated with chitosan, PEG, and GO. Notably [32, 33], the intense signals around 286.0–286.5 eV point to polar functionalities capable of forming hydrogen bonds. In CS-PEG-LrGO, however, a new dominant component appeared

near  $286.7 \pm 0.2$  eV, indicative of an increased  $sp^2$  carbon bond character upon GO reduction [32, 34]. Concurrently, the C–C/CH signal shifted to 284.6 eV, and the C–N/C–O peak at 286.5 eV practically disappeared, corroborating the effective removal of oxygenated moieties and, consequently, fewer polar bonds [35, 36]. The corresponding high-resolution N1s spectra are provided in Figure S2.

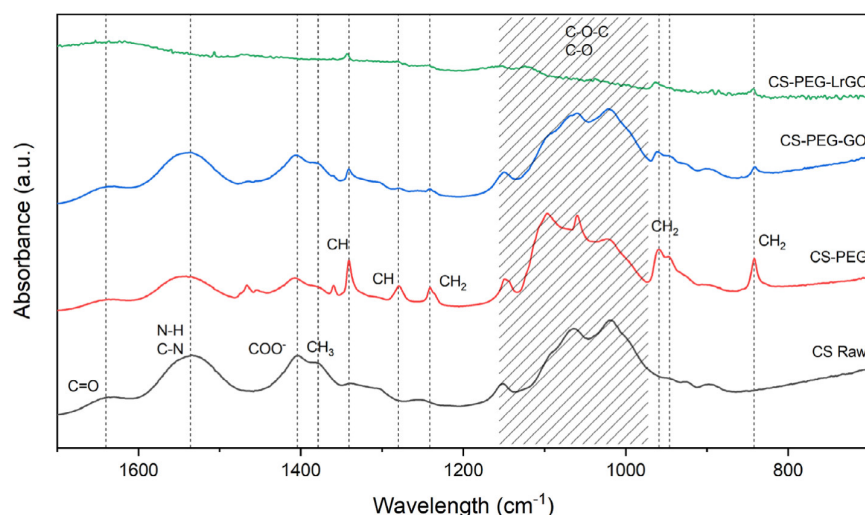
The detailed examination of the N1s spectral region provided further conclusive support for these observations by revealing the specific nitrogen functionalities present in the composites. In CS-PEG-GO, three nitrogen-based species were identified at 398.0 eV (C–N–C/NH<sub>2</sub>), 399.9 eV (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), and 397.6 eV (NH/NH<sub>2</sub>), which correspond to free amino, protonated amino, and amide groups in chitosan that facilitate hydrogen bonding with GO's oxygen-containing sites [37]. After the reduction process, CS-PEG-LrGO exhibited a shift of the C–N–C/NH<sub>2</sub> peak to 400.1 eV along with a decrease in its intensity, while the (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) peak shifted to 400.6 eV and showed a marked reduction in area, suggesting diminished protonation of amino groups. Additionally, the disappearance of the NH/NH<sub>2</sub> peak at 397.6 eV indicated a substantial reorganization of the nitrogen environment, possibly due to stronger interactions with graphitic domains or the formation of covalent bonds involving the reduced graphene oxide (rGO) [38]. The corresponding high-resolution N1s spectra are provided in Figure S2.

Overall, these results demonstrate that CS-PEG-GO features a surface rich in polar functionalities and N–H bonds, while CS-PEG-LrGO displays a more graphitic character with reduced oxygen content and a significant electronic rearrangement. The decrease in oxygenated groups observed in the C1s and O1s signals, combined with the shifts in the N1s region, confirms the effectiveness of laser-induced reduction in tailoring the surface chemistry of CS-PEG-GO-based materials. This transition from a material dominated by polar bonding and strong hydrogen-bonding capacity to one with extensive  $sp^2$  domains and lower hydrophilicity could be advantageous in applications demanding controlled conductivity and specific surface interactions.

### 2.2 | Functional Group Analysis and Molecular Interactions

The comparative FTIR spectra of the materials at each treatment stage, focused on the fingerprint region ( $1750$ – $700$  cm<sup>−1</sup>), reveal the evolution of the chemical structure throughout the processing sequence (Figure 3). The analysis of the unmodified chitosan (CS raw) confirms the presence of characteristic functional groups and a partially acetylated structure. Bands are identified at  $1640$  cm<sup>−1</sup> (C=O stretching of amide I),  $1536$  cm<sup>−1</sup> (N–H bending coupled with C–N stretching of amide II),  $1405$  cm<sup>−1</sup> (symmetric COO<sup>−</sup> stretching), and  $1379$  cm<sup>−1</sup> (symmetric C–H bending of the methyl group). In addition, the signal at  $1150$  cm<sup>−1</sup> corresponds to the asymmetric stretching of the  $\beta(1,4)$  C–O–C bridge, confirming the integrity of the glycosidic ring [39].

Upon incorporation of polyethylene glycol (CS-PEG), the spectrum exhibits marked changes. Characteristic PEG-related bands emerge, associated with its crystalline conformation, such as CH<sub>2</sub> rocking vibrations ( $960$ ,  $947$ , and  $841$  cm<sup>−1</sup>) and C–H deformation



**FIGURE 3** | FTIR spectra of the CS raw, CS-PEG, CS-PEG-GO, and CS-PEG-LrGO materials in the range 1700–700  $\text{cm}^{-1}$ . The full spectrum (3750–700  $\text{cm}^{-1}$ ), highlighting the O–H and C–H bands, is provided in the Figure S3.

bands (1340, 1279, and 1240  $\text{cm}^{-1}$ ) [40]. These new signals confirm the successful formation of the polymer blend. The addition of graphene oxide (CS-PEG-GO) introduces additional spectral features characteristic of GO, including broad bands from oxygenated groups: C–O (alkoxy) stretching vibrations near 1050  $\text{cm}^{-1}$  and epoxide (C–O–C) components around 957  $\text{cm}^{-1}$ . The formation of the composite is corroborated by slight shifts and intensity changes in the characteristic peaks of CS and PEG, suggesting the establishment of hydrogen-bonding interactions among the components [41].

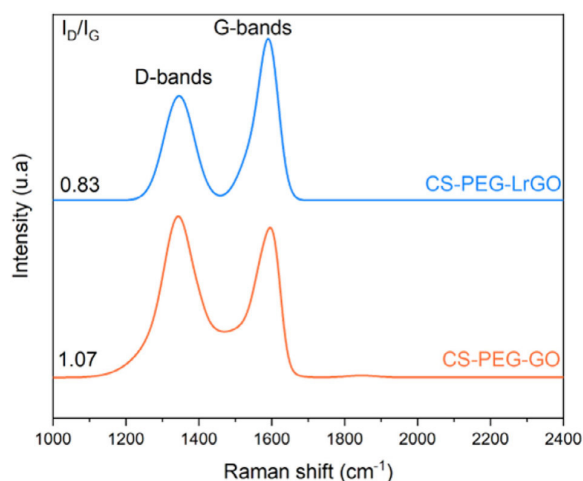
The material after photothermal laser reduction (CS-PEG-LrGO) exhibits a selective degradation in which the characteristic chitosan bands (N–H, C–N,  $\text{COO}^-$ , and  $\text{CH}_3$ ) disappear and the C=O band is attenuated, indicating the destruction of the chitosan matrix. Notably, the PEG bands at 1340, 959, and 840  $\text{cm}^{-1}$  persist, although with reduced intensity, demonstrating its higher resistance to thermal degradation compared to chitosan. This difference in thermal stability becomes particularly evident in the critical region between 1150 and 970  $\text{cm}^{-1}$ , where the C–O and C–O–C vibrations of all components overlap. Before laser ablation, this region displayed an intense and broadened signal mainly due to the contribution of graphene oxide (GO) and its numerous oxygen-containing groups. The presence of these functional groups was crucial, as they introduced  $\text{sp}^3$  domains that disrupted the  $\text{sp}^2$  carbon network, significantly reducing the electrical conductivity of the nanocomposite [42, 43]. After laser-enabled reduction, the intensity in this critical region decreases drastically, confirming the effective removal of the combined contribution of C–O and C–O–C groups (originating from CS, PEG, and GO). This removal of oxygenated groups enables the restoration of the  $\text{sp}^2$  carbon network, thereby substantially enhancing the conductivity of the material [44, 45].

### 2.3 | Structural and Molecular Insights

Raman Spectroscopy analysis focused on the two main scattering bands, referred to as the D-band and G-band, located near

1345  $\text{cm}^{-1}$  and 1590  $\text{cm}^{-1}$ , respectively (see Figure 4) [46]. The G-band is attributed to the collective  $E_{2g}$  stretching vibration of the C=C bonds, while the D-band is associated with chemical or structural disorder, or the confinement of graphene layers, such as at the edges [47]. Structural defects may include vacancies,  $\text{sp}^3$  or  $\text{sp}$  carbon atoms, free radicals, and distortions in planarity, among others.

In the CS-PEG-GO sample, the Raman spectrum exhibits an  $I_D/I_G$  ratio of 1.07, indicating a significant degree of structural disorder in the graphene oxide layers resulting from the incorporation of chitosan and PEG. These components can introduce defects or functional groups into the graphene oxide structure, as evidenced by the intensity of the D-band observed at 1345  $\text{cm}^{-1}$ . Such disorder arises from interactions between the functional groups of these compounds and graphene oxide, consequently disrupting its ideal crystalline structure [48].



**FIGURE 4** | Raman spectra of CS-PEG-GO ( $I_D/I_G = 1.07$ ) and CS-PEG-LrGO ( $I_D/I_G = 0.83$ ) composites.

On the other hand, in the CS-PEG-LrGO sample, treated via laser-induced reduction, a decrease in the  $I_D/I_G$  ratio to 0.83 is observed. This change suggests a structural reorganization towards a more ordered and graphitic system, characteristic of reduced graphene oxide (rGO) [49]. While the positions of the D and G bands remain at  $1345\text{ cm}^{-1}$  and  $1590\text{ cm}^{-1}$ , respectively, the decrease in the  $I_D/I_G$  ratio reflects a reduction in structural disorder induced by the reduction treatment. This change can be attributed to improved alignment and quality of the rGO layers within the composite matrix, resulting in a more stable and ordered structure.

The laser-treated CS-PEG-LrGO sample exhibits a reduced  $I_D/I_G$  ratio of 0.83, indicating a lower defect density and an expansion of  $\text{sp}^2$ -hybridized carbon domains. Although the D and G bands remain centered at  $1345\text{ cm}^{-1}$  and  $1590\text{ cm}^{-1}$ , respectively, the decreased  $I_D/I_G$  ratio evidences an increase in structural ordering. This improvement arises from the partial restoration of the conjugated network and the more uniform stacking of rGO sheets within the chitosan-PEG matrix. These Raman results are consistent with the XPS and FTIR analyses, collectively confirming the material's structural transformation.

These results confirm that laser reduction treatment modifies not only the surface chemistry of the samples but also structurally stabilizes the rGO layers within the matrix [50, 51]. The reduction in structural disorder favors a surface with more homogeneous electronic and structural characteristics, approaching the ideal properties of graphene, which potentially enhances its conductive properties [52].

A mechanism of interaction is proposed based on the results from XPS, Raman, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analyses, as illustrated in Figure 5. These techniques collectively provide evidence for the nature and evolution of chemical bonds during the synthesis and reduction processes, supporting the hypothesis of synergistic interactions between the components, which predominantly involve hydrogen bonding and directly influence the macroscopic flexibility, biocompatibility, and electrical behavior of the membranes. The FTIR analysis, which further supports this mechanism. Specifically, the chemical interaction among chitosan, PEG, and GO arises from the formation of hydrogen bonds driven by the disparity in electronegativities within their functional groups. Chitosan, bearing amino ( $-\text{NH}_2$ ) and hydroxyl ( $-\text{OH}$ ) groups, contains nitrogen and oxygen atoms with lone electron pairs (partial negative charge,  $\delta^-$ ), while the hydrogen atoms attached to these sites carry a partial positive charge ( $\delta^+$ ). PEG, composed of repeating ethylene glycol units ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), features oxygen atoms that act as hydrogen-bond acceptors ( $\delta^-$ ) and may also include terminal  $-\text{OH}$  groups capable of donating hydrogen ( $\delta^+$ ). Meanwhile, graphene oxide incorporates hydroxyl ( $-\text{OH}$ ) and epoxide ( $-\text{O}-$ ) functionalities, whose oxygen atoms possess partial negative charges ( $\delta^-$ ), and in the case of  $-\text{OH}$ , hydrogen atoms that serve as donors ( $\delta^+$ ). This complementarity of partial charges enables the establishment of multiple hydrogen bonds among all three components, culminating in a stable supramolecular network that preserves the softness and mechanical flexibility of the polymeric matrix, maintains the inherently biocompatible environment provided by chitosan and PEG, and—after laser reduction—promotes the formation

of interconnected  $\text{sp}^2$ -carbon domains that facilitate efficient electron transport. This supramolecular organization therefore explains the enhanced properties observed in the final material.

## 2.4 | Surface Morphology Analysis

Scanning Electron Microscopy (SEM) demonstrates the structural transformation induced by the laser treatment in the CS-PEG-LrGO composite (Figure 6a–d), with direct implications for its electrical conductivity. In Figure 6a, which offers a top view of the sample, a marked contrast is observed between the non-irradiated region, characterized by a more compact morphology and dispersed pores, and the laser-exposed area, exhibiting higher roughness and porosity. This change is associated with the removal of oxygen-containing functional groups and the exfoliation of graphene sheets, thereby fostering the formation of conductive networks. Meanwhile, Figure 6b, focusing on the interface between these two regions, reveals microfractures and cavities indicative of a pronounced structural rearrangement resulting from localized thermal reduction.

In Figure 6c, corresponding to a cross-sectional view, it becomes evident that laser irradiation penetrates to a depth of approximately  $50\text{ }\mu\text{m}$ , progressively transforming the upper portion of the material into a more porous and fractured zone. This phenomenon is attributed to the release of internal stresses and the partial reduction of oxygenated groups, which leads to the separation of graphene layers [53]. Figure 6d provides an enlarged view of the irradiated region, highlighting stratified layers with varying degrees of exfoliation, along with folds and voids that suggest a reduction process not fully uniform. Nevertheless, these features enhance interlayer connectivity by partially restoring the conjugated graphene network.

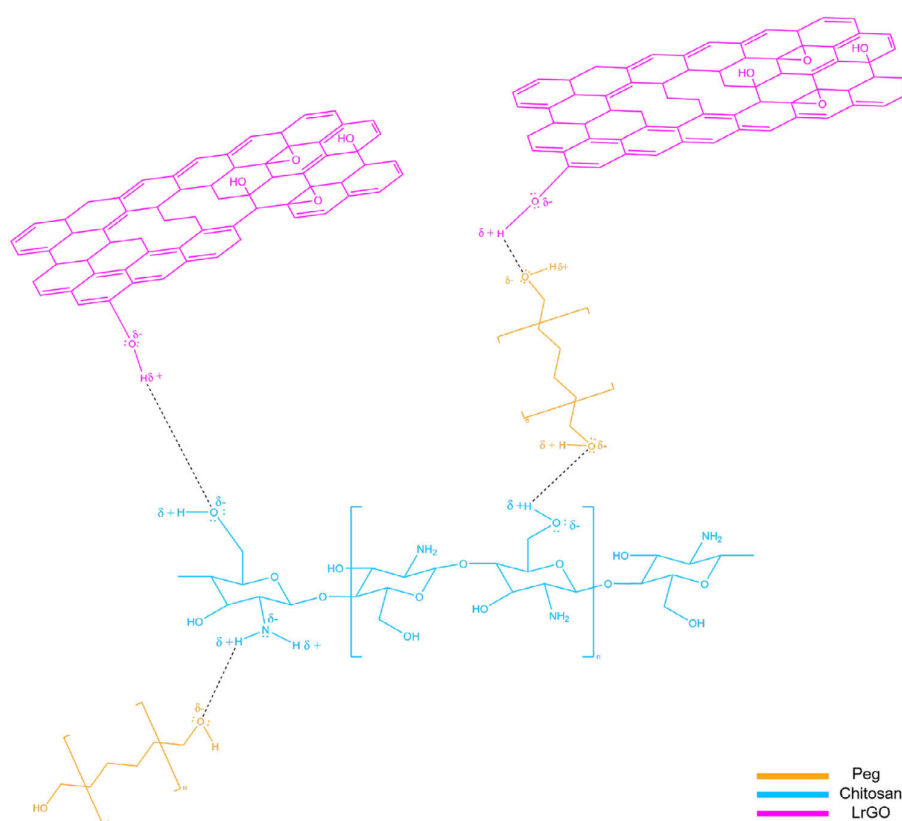
Overall, the observations gathered from Figure 6(a–d) confirm that laser treatment triggers a substantial reorganization within the CS-PEG-GO composite, manifested by the emergence of fractures as well as increased porosity and roughness. These modifications promote the development of conductive networks and thereby substantially improve the material's electrical performance.

## 2.5 | Temperature Coefficient of Resistance Analysis

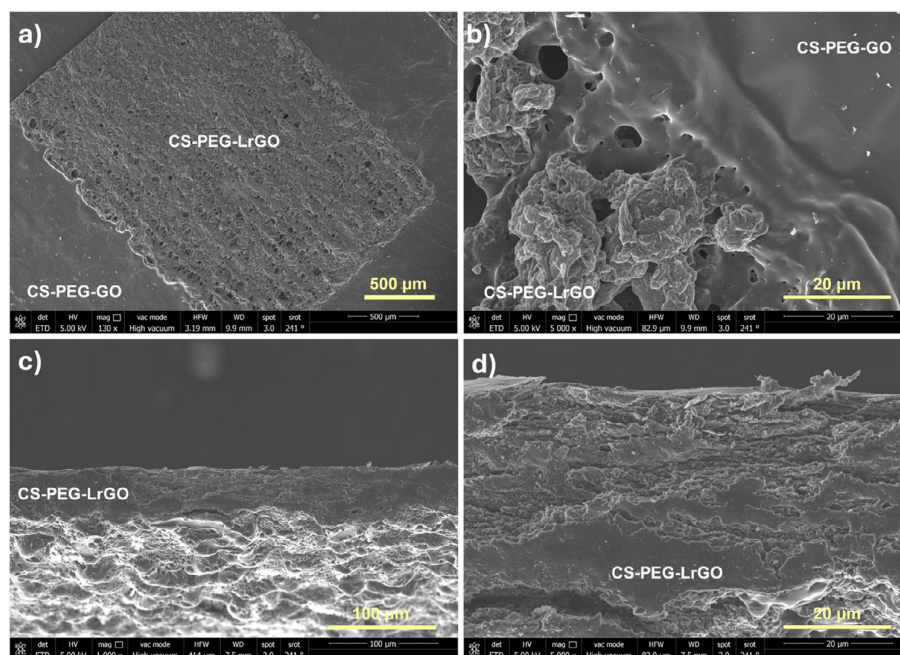
The results obtained from the thermal behavior analysis of the material are presented in Figure 7, which illustrates TCR behavior during both heating (TCR Heating) and cooling (TCR Cooling) processes across various temperature values. At low temperatures ( $30^\circ\text{C}$ ), the sensor exhibits stable resistance. The  $I$ – $V$  curves presented in Figure 8a,b corroborate that the interactions among the chitosan, PEG, and LrGO phases have established a cohesive structure capable of maintaining its integrity in the  $30^\circ\text{C}$  to  $40^\circ\text{C}$  range.

As the temperature increases, particularly between  $50^\circ\text{C}$  and  $60^\circ\text{C}$ , a decrease in the electrical resistance is observed. This behavior is consistent with conductive composites based on polymers filled with rGO, where thermal expansion of the

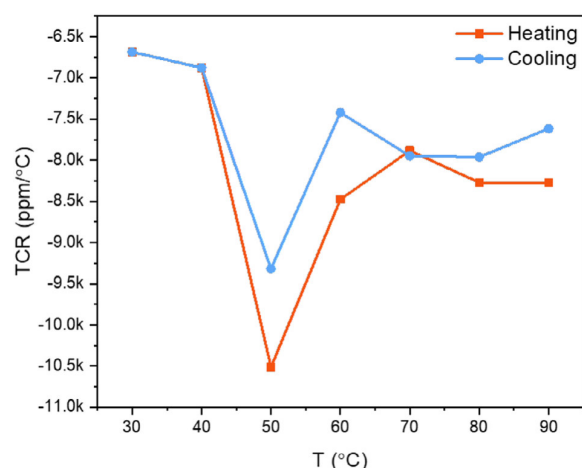




**FIGURE 5** | Proposed molecular interaction mechanism for the CS-PEG-LrGO composite.



**FIGURE 6** | SEM micrographs of CS-PEG-GO (non-irradiated) and CS-PEG-LrGO (laser-treated) membranes. (a) Top-view image highlighting the laser-irradiated area patterned on the surrounding non-irradiated matrix. (b) Higher-magnification view of the boundary between both regions, emphasizing the change in surface morphology. (c) Cross-sectional view showing the depth reached by the laser, of approximately 50  $\mu\text{m}$ . (d) Magnified view of the region at this depth indicated in (c), revealing in greater detail the rough and interconnected microstructure of the reduced zone.



**FIGURE 7** | Temperature-dependent TCR behavior of the CS-PEG-LrGO composite.

polymer induces distortions in the matrix, affecting electron flow [54].

In contrast, within the 60°C to 90°C range, the TCR shows relative stabilization during both heating and cooling processes, remaining negative. This suggests that the interactions between the polymer matrix and the rGO limit the resistance variation with respect to temperature fluctuations. Moreover, the results reveal a low thermal hysteresis (see Figure 9b), as the conductivity curves for both the heating and cooling processes are nearly identical. This behavior highlights the reliable thermal response of the sensor. Lastly, the average TCR value calculated,  $-1.174^{\circ}\text{C}^{-1}$  ( $R^2 = 0.98$ ), demonstrates the sensors suitability for applications requiring precise monitoring of temperature changes within the human body temperature range, even under fluctuating thermal conditions [55].

Table 1 summarizes the main performance parameters of laser-fabricated LrGO-based temperature sensors. In these systems, the temperature coefficient of resistance (TCR) is the primary sensitivity metric: larger absolute values ( $\text{in}/^{\circ}\text{C}$ ) indicate a stronger thermal response, while the operating range defines the practical temperature window of the device. Previous reports show clear trends: PET-rGO devices offer a wide measurement range but a relatively low TCR;  $\text{SiO}_2$ -Si-rGO sensors exhibit some of the highest TCR values, although they are integrated on rigid substrates; and PI-rGO platforms combine a high TCR with a narrower temperature window and do not provide information on biocompatibility or performance in contact with biological environments.

In this context, the CS-PEG-LrGO sensor developed in this work brings together several concurrent advantages. Its TCR of  $-1.174/^{\circ}\text{C}$  is approximately three times larger in magnitude than that of PET-rGO devices, is comparable to the highest values reported for  $\text{SiO}_2$ -Si-rGO sensors, and is only slightly lower than that of PI-rGO platforms ( $\text{TCR} \approx -1.56/^{\circ}\text{C}$ ). However, in our case this level of sensitivity is achieved while maintaining a broader operating range of 30–90°C. Regarding the dynamic behavior,  $\text{SiO}_2$ -Si and PET-LrGO sensors exhibit

very fast response times (from fractions of a second to a few seconds), which are suitable for rigid configurations. For CS-PEG-LrGO, the response and recovery times of approximately 43 and 355 s under a 30–60–30°C temperature step are consistent with skin-temperature monitoring applications, where thermal changes occur more slowly, and are accompanied by reproducible transients, low thermal hysteresis, and stable performance over repeated thermal cycles. In addition, the CS-PEG matrix provides mechanical flexibility, allowing the device to withstand bending cycles (up to 200 cycles) without loss of functionality. Some LrGO-on-PET devices remain operational after 500–1000 bending cycles; however, their TCR is relatively low and their response is considered thermally stable, so they are not suitable for body-temperature monitoring, and biocompatibility data are not reported for these architectures. Uniquely among the systems compared, CS-PEG-LrGO exhibits high biocompatibility (cell viability > 90%), enabling its safe use in direct contact with the skin. Overall, the combination of thermal sensitivity, response times that are appropriate for the timescale of physiological temperature changes, wide operating range, mechanical flexibility, and demonstrated biocompatibility positions CS-PEG-LrGO as a particularly competitive platform when compared with conventional rGO/LrGO-based temperature sensors.

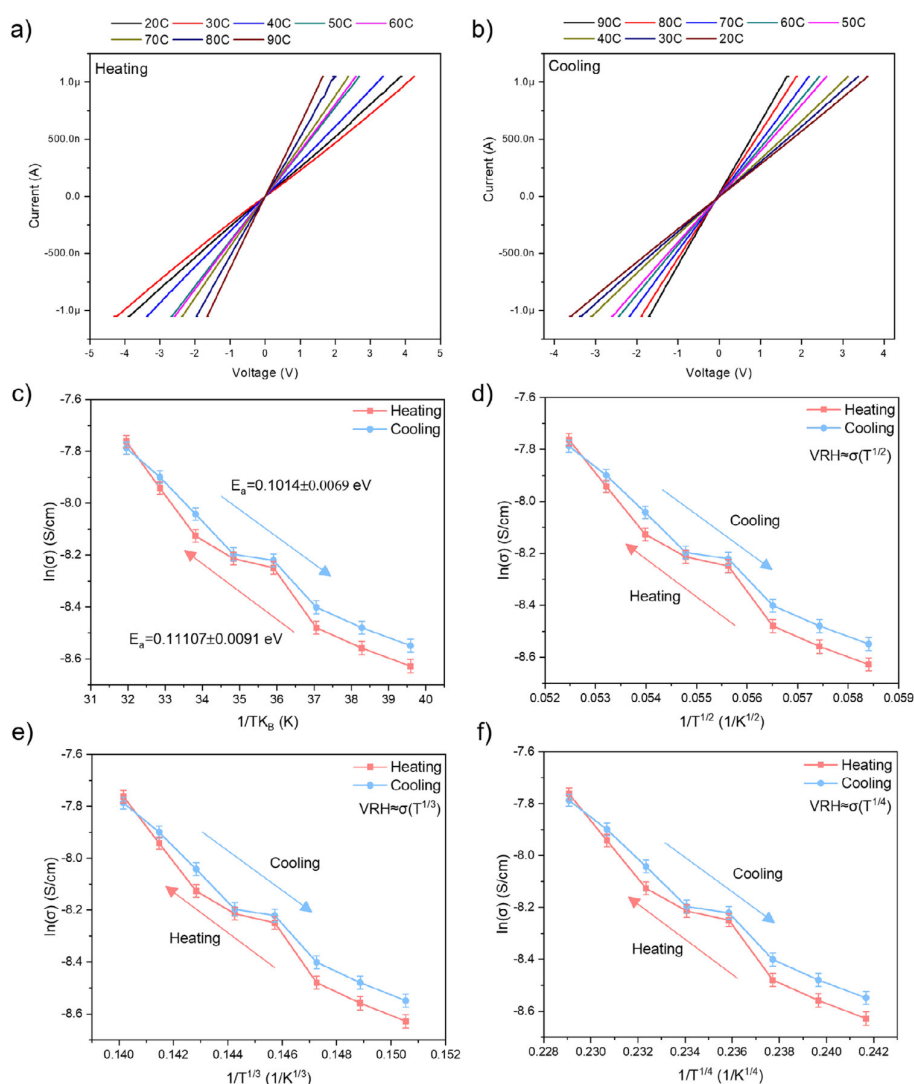
## 2.6 | Analysis of Charge Transport Via Mott Variable Range Hopping

The electrical transport properties of the CS-PEG-LrGO material are summarized in Figure 8a–f. Figure 8a,b presents the current–voltage  $I$ - $V$  characteristics measured during the heating (20–90°C) and cooling (90–20°C) cycles, respectively, obtained from DC voltage sweeps while recording the current at each temperature, following the measurement and data-processing protocol described in Figure S1.

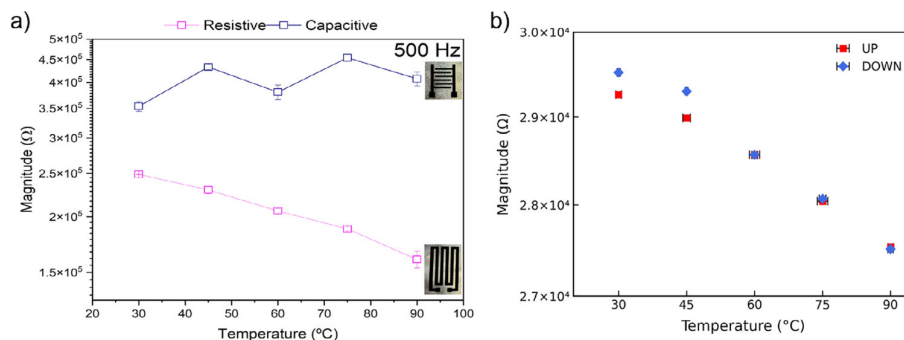
Minimal thermal hysteresis in conductivity measurements confirms the stability of the conductive pathways, indicating that no significant morphological rearrangements occur within the material during thermal cycling [58]. This feature is essential for applications in flexible electronics and temperature sensors, where consistent and reproducible electrical responses are required.

Based on the temperature-dependent electrical response obtained from the  $I$ - $V$  measurements, it was necessary to evaluate charge-transport models appropriate for hybrid and partially disordered carbon-polymer systems. Given that the CS-PEG-LrGO membrane combines soft biopolymeric phases with localized  $\text{sp}^2$ -carbon domains—conditions under which band-like transport is typically suppressed—models based on thermally activated hopping were considered most physically relevant [59–61].

Understanding charge transport in hybrid, partially disordered, and mechanically compliant materials is essential for predicting their performance in wearable electronics, as the transport mechanism governs temperature response, stability, and signal reproducibility [62, 63]. To evaluate this behavior, as shown in Figure 8c–f, transport models commonly applied to disordered carbon systems—Arrhenius nearest-neighbor



**FIGURE 8** | (a) Current-voltage ( $I$ - $V$ ) curves measured during the heating cycle over the 20–90°C range, (b) Current-voltage ( $I$ - $V$ ) curves measured during the cooling cycle from 90 to 20°C, (c) Relation between electrical conductivity and temperature according to the Arrhenius equation, (d) VRH  $\approx \sigma(T^{1/2})$ , (e) VRH  $\approx \sigma(T^{1/3})$ , (f) VRH  $\approx \sigma(T^{1/4})$ . All plots correspond to the CS-PEG-LrGO material.



**FIGURE 9** | Impedance response at 500 Hz of (a) capacitive and resistive sensing configurations over the 30–90°C range and (b) the resistive sensor during sequential heating and cooling cycles.

**TABLE 1** | Summary of key performance parameters and biocompatibility of LrGO-based temperature sensors.

| Materials                            | Reduction method of GO | TCR (%/°C) | Range (°C) | Sensitivity (Ω/°C) | Response/    | Bending cycles | Biocompat. (%) | Refs.        |
|--------------------------------------|------------------------|------------|------------|--------------------|--------------|----------------|----------------|--------------|
|                                      |                        |            |            |                    | Recovery (s) |                |                |              |
| PET (polyethylene terephthalate)-rGO | UV laser               | −0.373     | 30–100     | —                  | 0.196/9.7    | 500–1000       | —              | [56]         |
| SiO <sub>2</sub> -Si-rGO             | Electron beam (15 kV)  | −1.180     | 30–80      | —                  | 0.17/—       | —              | —              | [57]         |
| PI (polyimide)-rGO                   | CO <sub>2</sub> laser  | −1.560     | 25–45      | —                  | 13.5/26.2    | —              | —              | [24]         |
| CS-PEG-LrGO                          | Infrared laser         | −1.174     | 30–90      | −1457              | 43/355       | 200            | > 90           | In this work |

hopping, Efros-Shklovskii VRH, and Mott VRH—were considered [60, 64–66]. The temperature dependence of the conductivity was best described by the 3D Mott–VRH expression,  $\sigma(T) \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\beta\right]$ , with an exponent  $\beta = 1/4$ . This model yields an excellent fit ( $R^2 = 0.978$ ), indicating phonon-assisted hopping between spatially localized states within a 3D disordered network [60, 64, 65]. The main charge-transport parameters extracted from the analysis of these models are summarized in Table 2.

Using the Mott relation  $R(T) = \xi (T_0/T)^{1/4}$  and localization lengths  $\xi \approx 1$ –5 nm reported for partially reduced graphene oxide embedded in polymers [59, 61, 63], the hopping distance at room temperature is estimated to be  $R(T) \approx 0.7$ –2.0 nm. On the other hand the effective hopping energy  $W(T)$ , calculated using the expression  $W(T) = k_B T (T_0/T)^{1/4}$ , where  $k_B$  is the Boltzmann constant ( $k_B \approx 8.617 \times 10^{-5}$  eV K<sup>−1</sup>), falls in the range 0.017–0.02 eV for 293–373 K [64, 65]. These small  $R(T)$  and  $W(T)$  values are consistent with frequent, short-range hops between closely spaced localized states, which is compatible with a Mott–VRH-type conduction mechanism [60, 61].

In support of this, spectroscopic and morphological analyses provide the structural basis for this mechanism. FTIR and XPS show that laser reduction removes oxygenated groups (C–O, C–O–C, C=O), suppresses heteroatom-related contributions (C–N, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), and restores larger sp<sup>2</sup> graphenic domains, increasing the C/O ratio from 2.31 to 4.36 [67–70]. These changes indicate the formation of conductive but localized graphenic clusters separated by thin insulating polymer regions—an architecture that inherently supports VRH transport [60, 61]. SEM observations further reveal

a laminar and partially percolated morphology, consistent with a 3D network of microdomains connected through variable tunneling distances [59, 63, 69].

The combined experimental parameters ( $\sigma_0$ ,  $T_0$ ,  $E_a$ ) and calculated quantities  $R(T)$ ,  $W(T)$ , together with the spectroscopic and morphological evidence, indicate that charge transport in CS-PEG-LrGO membranes is consistent with a 3D Mott–VRH mechanism [60, 61, 64, 65]. Importantly, the short hopping distances and low tunneling barriers imply a transport network that remains functional under mechanical deformation, microstructural perturbations, and thermal fluctuations—attributes essential for reliable wearable sensing [62, 63, 70]. The conduction regime identified through the Mott–VRH method clarifies the temperature-dependent electrical behavior of the membranes and highlights their potential as a robust material platform for future wearable thermal-monitoring devices [63, 69, 70].

## 2.7 | Performance and Reliability of CS-PEG-LrGO Wearable Temperature Sensors

The impedance response of the resistive and capacitive configurations was evaluated over a frequency range of 50 to 50 kHz, analyzing their thermal sensitivity and stability. Figure 9a shows the behavior at 500 Hz, the frequency at which the resistive sensor exhibits the best performance. At 500 Hz, the resistive sensor displays excellent linearity ( $R^2 = 0.996$ ) and a high thermal sensitivity of  $(-1457 \pm 54)$  Ω/°C. In contrast, the capacitive sensor shows only a small impedance variation (50.2 k Ω) with a low thermal sensitivity over the same temperature window, confirming its limited suitability for temperature sensing. Figure 9b presents the sequential heating and cooling cycles between 30 and 90°C, where it can be seen the low dispersion among cycles (below 1.1%) with negligible hysteresis between the forward and reverse trajectories (being the maximum hysteresis of 1.06% at 45°C). The impedance–temperature profiles remain almost unchanged over three consecutive cycles, indicating the absence of measurable fatigue or drift, suggesting that the conductive sensor is not significantly affected by repeated thermal expansion and contraction of the composite. This highly reproducible response across the entire temperature range demonstrates the excellent cycling stability of the CS-PEG-LrGO sensor under thermal stress.

**TABLE 2** | Values of Conductivity ( $\sigma_0$ ) in Mott's VRH Models.

| Processes | Exponent $\beta$ | $\sigma_0$ [Scm <sup>−1</sup> ] | $T_0$ [K]   | $R^2$ |
|-----------|------------------|---------------------------------|-------------|-------|
| Heating   | 1/2              | 0.32                            | 143.19 ± 11 | 0.965 |
|           | 1/3              | 3.64                            | 81.93 ± 6   | 0.966 |
|           | 1/4              | 7.61                            | 67.46 ± 5   | 0.967 |
| Cooling   | 1/2              | 0.97                            | 130.65 ± 8  | 0.976 |
|           | 1/3              | 2.65                            | 74.75 ± 5   | 0.977 |
|           | 1/4              | 6.27                            | 61.55 ± 4   | 0.978 |



**TABLE 3** | Sensor Characteristics from Magnitude Response in the studied temperature range.

| Frequency [kHz] | $R^2$ | Sensitivity [ $\Omega/^\circ\text{C}$ ] |
|-----------------|-------|-----------------------------------------|
| 0.05            | 0.995 | $-1491.72 \pm 57$                       |
| 0.5             | 0.996 | $-1457.02 \pm 54$                       |
| 5               | 0.994 | $-1009.42 \pm 46$                       |
| 50              | 0.899 | $75.14 \pm 15$                          |

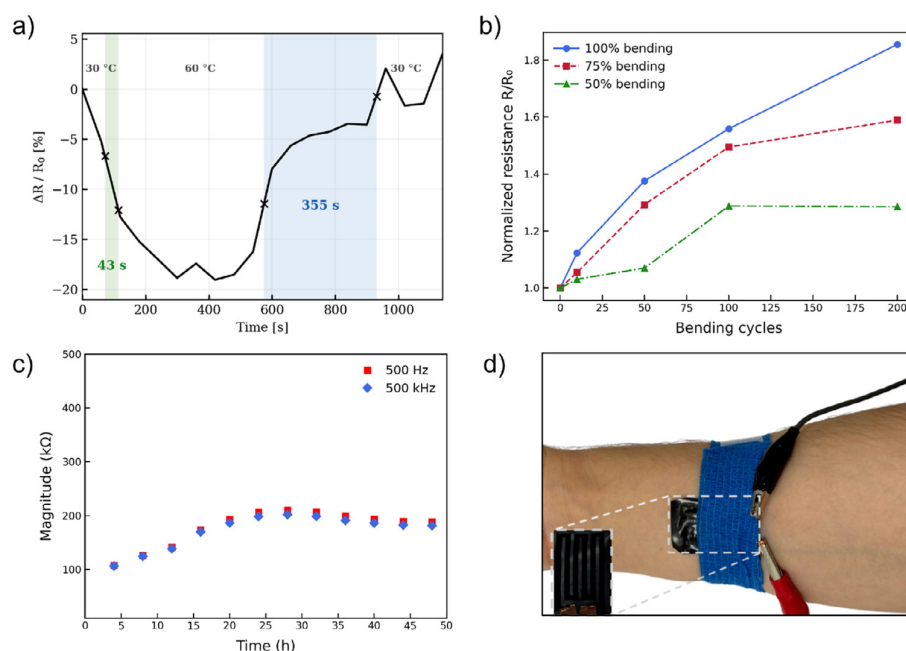
Table 3 summarizes the impedance response of the resistive sensor across all tested frequencies, confirming its consistently strong linearity ( $R^2 > 0.99$ ) and significant negative thermal sensitivity from 50 to 5 kHz. These findings indicate that lower frequencies provide the optimal balance of sensitivity, linearity, and reproducibility for this type of sensor.

Further evidence of the superior performance of the resistive sensor is provided by its phase angle, which remains close to  $0^\circ$  throughout the temperature range, confirming its predominantly ohmic behavior. Detailed impedance and phase responses of the resistive sensor across the studied frequency range are shown in Figure S4. This behavior is clearly observed in its equivalent circuit, as detailed in Figure S6. The capacitive sensor exhibited larger phase variations, suggesting a frequency-dependent dielectric response rather than a purely resistive mechanism. The response of the sensors to relative humidity (both capacitive and resistive structures) is shown in Figure S5, where it can be seen that there is virtually no response, and therefore no encapsulation layer is required to extract an accurate temperature value.

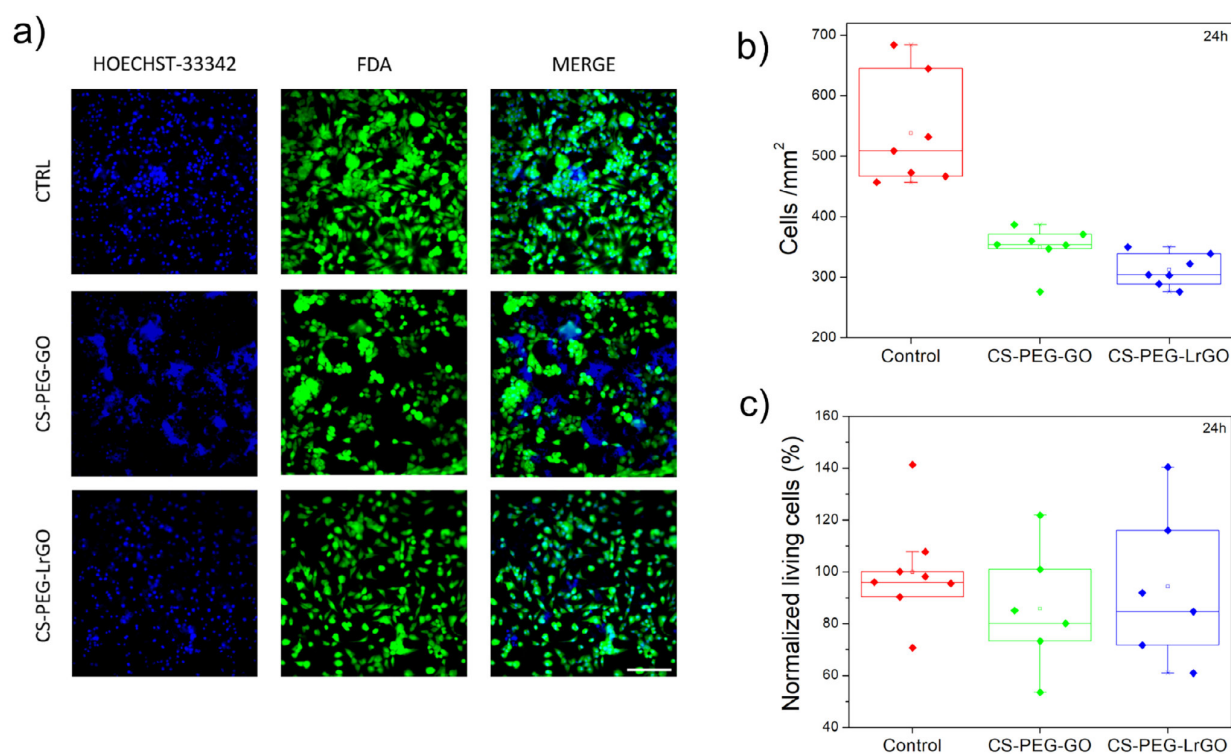
In Figure 10a, the transient response is evaluated under a 30–60–30°C step at 30%RH. The CS-PEG-LrGO device displays a pronounced and fully reversible change in  $\Delta R/R_0$ , with a response time of 43 s for the heating (from 30°C to 60°C) stage and a longer recovery time of 355 s during cooling (from 60°C to 30°C). This asymmetry is attributed to the slower thermal relaxation of the polymer matrix during cooling [71, 72]. Three sequential heating-cooling cycles yield nearly identical transients, confirming that the sensor response is highly reproducible and not affected by thermal cycling fatigue or drift.

Regarding the mechanical robustness of the conductors shown in Figure 10b, we studied the normalized resistance ( $R/R_0$ ) of CS-PEG-LrGO tracks under cyclic bending at 50%, 75%, and 100% nominal deformation. In all cases,  $R/R_0$  increases gradually with the number of cycles, reflecting cumulative mechanical fatigue in the conductors. The strain dependence is clear: after 200 bending cycles,  $R/R_0$  reaches approximately 1.36 and 1.58 for 50% and 75% strain, respectively, and about 1.88 at 100% strain. This limited degradation, even under severe and repeated deformation, highlights the excellent mechanical-electrical integrity of the CS-PEG-LrGO composite and, therefore, its suitability for wearable applications. The observed endurance is comparable to that reported for asymmetric pentagonal metal-mesh electrodes on PET substrates [73], which exhibit fractional resistance increases up to  $R/R_0 \approx 1.8$  after 200 bending cycles, and confirms that the mechanically compliant CS-PEG-LrGO matrix effectively accommodates strain while preserving a continuous percolation pathway.

With respect to the long-term durability depicted in Figure 10c, the impedance of the CS-PEG-LrGO sensor was continuously monitored at 36°C and 55%RH for 48 h over the studied frequency



**FIGURE 10** | (a) Response and recovery time of the resistive temperature sensor during a 30–60–30°C cycle; (b) change in normalized resistance of CS-PEG-LrGO conductors under cyclic bending at 50%, 75%, and 100% strain; (c) long-term resistance stability of the sensor over 48 h; (d) proof-of-concept on-body temperature monitoring with a CS-PEG-LrGO sensor mounted on the forearm.



**FIGURE 11** | Differential adhesion and viability of U87-MG cells. (a) Representative fluorescence microscopy images of U87-MG cells cultured on glass (Control), CS-PEG-GO, and CS-PEG-LrGO substrates. Hoechst-33342 stains the cell nuclei (blue), while fluorescein diacetate (FDA) identifies viable cells (green). (b) Quantitative analysis of U87-MG cell density on the same substrates, expressed as cells  $\text{mm}^{-2}$ . (c) Percentage of cell viability measured as FDA-positive cells over the total amount of cells.

range. During the first 24 h, the impedance gradually increased, which is attributed to water uptake and structural relaxation of the CS-PEG-LrGO sensor, corresponding to a conditioning stage of the material. After this equilibration period, the response becomes stable: with a variation below 10% over 24 h for all the frequencies. This behavior indicates that, once conditioned, the sensors exhibit good long-term electrical stability under continuous operation. As a proof-of-concept for wearable body temperature monitoring, Figure 10d shows an on-skin experiment in which the CS-PEG-LrGO sensor is operated on the forearm. At room temperature ( $22^{\circ}\text{C}$ ), the device exhibits an initial resistance of 38 k  $\Omega$ . When the same sensor is fixed onto the forearm, where the local skin temperature is  $35.3^{\circ}\text{C}$ , the resistance gradually decreases stabilizing at 29.5 k  $\Omega$ , corresponding to a relative change of about 22%. The clear and stable difference between the off-body (room) and on-body (skin) states demonstrates the capability of the CS-PEG-LrGO device to function as a wearable temperature sensor for human-body monitoring.

## 2.8 | Assessment of the Composite Cellular Interaction

Representative fluorescence microscopy images (Figure 11a) illustrate a reduction in cell adhesion on CS-PEG-GO and CS-PEG-LrGO substrates compared to the control (glass) after 24 h of culture, as reflected by the quantitative data displayed in Figure 11b). Hoechst-33342 staining (blue) reveals a lower number

of adhered cells on CS-PEG-GO and CS-PEG-LrGO compared to the control. However, FDA staining (green fluorescence via esterase conversion of FDA to fluorescein) indicates that despite reduced adhesion, a high proportion of cells remain metabolically active and viable on all substrates (Figure 11c). The preservation of cell viability suggests that the biocompatibility of CS-PEG-GO and CS-PEG-LrGO remains adequate, with LrGO exhibiting slightly enhanced biocompatibility compared to GO.

In detail, Figure 11b shows that the control group exhibits the highest cell density (approximately  $500\text{--}600\text{ cells mm}^{-2}$ ), whereas both CS-PEG-GO and CS-PEG-LrGO display lower adhesion (around  $300\text{ cells mm}^{-2}$ ,  $p < 0.01$ ). This reduction suggests that graphene-based modifications influence substrate properties, potentially affecting protein adsorption and cellular interactions. Notably, CS-PEG-LrGO shows a slight improvement in adhesion compared to CS-PEG-GO, indicating that the reduction of GO to LrGO may mitigate some inhibitory effects on cell attachment.

The cell viability of the CS-PEG-LrGO hydrogel is primarily attributed to the presence of key functional groups and its highly hydrophilic nature, which facilitates nutrient exchange and promotes cell proliferation [74]. Chitosan, a naturally derived polysaccharide, provides amine ( $-\text{NH}_2$ ) and hydroxyl ( $-\text{OH}$ ) groups, enhancing cellular adhesion and biointegration while maintaining a favorable microenvironment for cell viability [75]. On the other hand, PEG, known for its biocompatibility, introduces ether ( $-\text{O}-$ ) linkages that increase the hydrogel's

water retention capacity, preventing desiccation and ensuring a stable medium for cellular activity [76, 77]. Moreover, the incorporation of rGO within the polymeric matrix mitigates the potential cytotoxicity associated with graphene derivatives, as its controlled reduction process and interaction with chitosan-PEG stabilize its surface chemistry [78]. The hydrophilic network of the hydrogel not only ensures effective ion transport but also facilitates the diffusion of essential biomolecules, crucial for maintaining cellular homeostasis and metabolic functions [79]. This property, combined with the absence of toxic degradation byproducts, supports the observed cell viability, validating the suitability of the CS-PEG-LrGO hydrogel for biomedical applications.

The structural, chemical, and electronic transformations induced by laser reduction in CS-PEG-GO membranes offer a comprehensive understanding of the interplay between material composition and functionality. The transition from CS-PEG-GO to CS-PEG-LrGO is characterized by a significant decrease in oxygenated functional groups, a more pronounced  $sp^2$  character, and a redistribution of nitrogen functionalities, all of which contribute to enhanced electrical conductivity and tunable surface interactions. XPS confirmed that laser reduction effectively eliminates oxygenated functionalities, increasing the graphitic nature of the material, while Raman spectroscopy showed a reduction in the  $I_D/I_G$  ratio, indicating fewer defects and improved charge delocalization. The enhanced conductivity and efficient charge transport are further supported by SEM analysis and the Mott Variable Range Hopping model, which suggest a 3D charge transport mechanism. One of the most impactful findings is the 90% cell viability, which positions CS-PEG-LrGO as a viable material for some biomedical applications. The presence of CS and PEG not only promotes biocompatibility but also provides mechanical flexibility, making the material suitable for wearable sensors, neural interfaces, and implantable electronics. The tunability of surface interactions, dictated by the degree of reduction, enables the customization of the material for specific functionalities such as controlled drug release and biosensing. These results pave the way for the rational design of advanced bioelectronic materials with optimized surface chemistry, structural order, and electronic properties for diverse applications. The scalability and versatility of laser-induced reduction make this material a promising candidate for a wide range of cutting-edge technologies.

### 3 | Conclusion

Taken together, the experimental results show that the hybrid CS-PEG-LrGO membrane provides a robust platform for the development of flexible temperature sensors. Laser reduction of graphene oxide within the polymer matrix leads to a percolated conducting network with a stratified and porous morphology, as observed by SEM, while preserving mechanical flexibility. Charge-transport analysis based on the temperature-dependent electrical response, together with FTIR and XPS characterization, is consistent with a 3D Mott variable range hopping (VRH) mechanism, which supports the stable and reproducible thermal behavior of the device. In line with this model, the sensor exhibits high thermal sensitivity over a wide temperature range, a predominantly temperature-driven

impedance response with low thermal hysteresis, and well-defined response and recovery characteristics under step-like temperature changes. In addition, it maintains its performance under repeated thermal cycling and cyclic bending, and shows a clear and sustained change in resistance when operated in direct contact with the skin, confirming its suitability for body-temperature monitoring in wearable configurations.

From a biological and technological perspective, the CS-PEG-LrGO composite combines high cell viability in *in vitro* assays with a scalable, solvent-free, and metal-free fabrication route based on laser reduction, which reduces environmental impact and facilitates its integration into compact electronic platforms. Overall, these findings indicate that the CS-PEG-LrGO system meets the key requirements of sensitivity, mechanical compliance, biocompatibility, and operational stability, positioning it as a strong candidate for the next generation of flexible temperature sensors for bioelectronic and physiological monitoring applications.

## 4 | Experimental Section

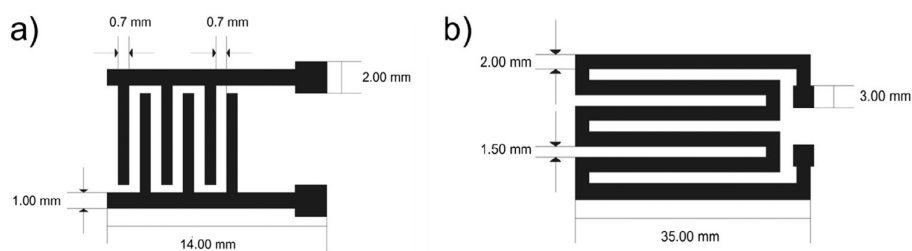
### 4.1 | Preparation of Chitosan-Based Composite Membranes with PEG and GO

All chemical reagents used in this study were of analytical grade and utilized without further purification. Acetic acid ( $\geq 99.0\%$  purity, Sigma-Aldrich, USA), chitosan (medium molecular weight, Sigma-Aldrich), and polyethylene glycol (BioUltra,  $M_w = 8000$ , Sigma-Aldrich) were used as received. Graphene oxide was obtained from Graphenea as an aqueous dispersion (0.4 wt.%), with a monolayer content exceeding 95%. Distilled water was used as the solvent in all experiments.

The composite membranes were prepared by dissolving 1 g of chitosan in a 1% (v/v) acetic acid solution under continuous stirring for 24 h at room temperature [80]. Then, 1 g of PEG and GO were added, adjusting the GO concentration to a final 16 wt.% in the solution. The mixture was stirred for 3 h at room temperature to ensure homogeneous dispersion before casting onto Petri dishes. The membranes were dried at 47°C for 15 h, resulting in a final average thickness of 70  $\mu\text{m}$ , as measured using a digital micrometer (Mitutoyo).

### 4.2 | Laser-Induced Reduction of CS-PEG-GO Composites for Sensor Fabrication

Photothermal reduction was used to convert GO to LrGO, enabling the fabrication of sensor patterns for both resistive and capacitive designs. The laser engraving process was performed using the LaserPecker four laser (Shenzhen Hingin Technology Co., Ltd.), a dual-laser engraving machine. In this study, an infrared laser (1064 nm, maximum optical power: 2 W) was selected for the engraving process. This study was conducted to optimize the process parameters for maximum electrical conductivity while preserving the structural integrity of the composite. The optimized conditions allowed the fabrication of conductive



**FIGURE 12** | Schematic representation of the sensor electrode patterns, showing the geometries of the capacitive (a) and resistive (b) configurations, with corresponding dimensions.

patterns using a single-pass engraving process, where a low power setting ( $0.46 \text{ W}$ ) and a scanning speed of  $170 \text{ mm s}^{-1}$  were found to achieve precise and consistent reduction. The sensor design and corresponding dimensions are presented in Figure 12. The electrode patterns were carefully structured to establish a uniform and well-defined conductive network, ensuring optimal electrical performance.

### 4.3 | Electrical Conductivity and Charge Transport Mechanism

The electrical conductivity of CS-PEG-LrGO membranes was evaluated as a function of temperature through current–voltage ( $I$ – $V$ ) measurements. All measurements were conducted inside a climate chamber (Weiss Technik, LabEvent L C/34/70/5, Reiskirchen-Lindenstruth, Germany) under controlled conditions, maintaining a constant relative humidity (RH) of 55% throughout the experiment.

To ensure uniform electrical contact, two conductive electrodes were fabricated on both sides of the membrane using Bare Conductive electrical paint (London, U.K.). Current–voltage ( $I$ – $V$ ) data were recorded using a Keithley 2450 source meter, as shown in Figure S1. The temperature varied from  $20^\circ\text{C}$  to  $90^\circ\text{C}$  in  $10^\circ\text{C}$  increments, followed by a cooling cycle back to  $20^\circ\text{C}$ . At each step, a voltage range of  $-5$  to  $5 \text{ V}$  was applied, and electrical resistance was extracted from the  $I$ – $V$  curves. Measurements were performed on three different sections of the membranes from separate samples to ensure reproducibility and minimize sample variability.

To characterize the temperature-dependent electrical behavior of the material, two key parameters were determined: TCR and the Thermal Hysteresis ( $H_{\text{th}}\%$ ). The TCR quantifies the relative change in resistance per unit temperature, providing insight into the thermal sensitivity of the material, while the hysteresis percentage ( $H_{\text{th}}\%$ ) evaluates the stability of the electrical response under repeated thermal processes, a crucial factor for sensor reliability [57].

The charge transport mechanism in CS-PEG-LrGO membranes was analyzed through two conduction models commonly used for disordered materials: the Arrhenius model and the Mott VRH model. The Arrhenius model describes the activation energy required for charge transport, assuming a thermally

activated conduction process [81]. The Mott VRH model accounts for charge conduction in systems with localized states, where electrons tunnel between hopping sites depending on the temperature [82]. These models were applied to the experimental data to determine the dominant conduction mechanism, providing insights into the electrical performance of CS-PEG-LrGO membranes and their suitability for flexible electronic applications.

### 4.4 | Characterization of the Sensing Performance

For the time-response measurements, the sensor was tested inside the climatic chamber under three sequential heating–cooling cycles from  $30$ – $60$ – $30^\circ\text{C}$  at 30%RH, with a dwell time of 30 min at each temperature step.

The bending fatigue behavior of the CS-PEG-LrGO conductors was evaluated using controlled cyclic bending tests. Conductive lines ( $2.0 \times 0.6 \text{ cm}$ ) were patterned onto CS-PEG-LrGO substrates via single-pass laser engraving, as previously described. Mechanical deformation was applied using a custom-built Arduino-controlled bending platform capable of imposing reproducible displacement profiles.

Three bending amplitudes corresponding to 50%, 75%, and 100% deflection of the total sample length were investigated. Each bending cycle consisted of reaching the desired deflection, holding for 10 s, and returning to the flat position. Fatigue tests were conducted for 0, 10, 50, 100, and 200 cycles at each deformation level. After the specified number of cycles, the current–voltage ( $I$ – $V$ ) characteristics were measured using a source measurement unit (SMU). To ensure reproducibility and statistical significance, each condition was measured in triplicate using independently prepared samples.

For the on-body proof-of-concept test, the CS-PEG-LrGO sensor was first connected to a source-measure unit (SMU), and its resistance was recorded at room temperature in ambient conditions. The ambient and skin temperatures were monitored using an HTI infrared thermal imaging camera (HT-02D). Without changing the electrical configuration, the same sensor was then placed in contact with the forearm skin while the SMU continuously monitored the resistance. The measurement was continued for about 3 min, until the sensor signal reached a stable value, which was taken as the steady-state on-body response.



## 4.5 | Cellular Response and Biocompatibility of the Composite

### 4.5.1 | Preparation of Substrates for Cell Culture

All procedures were performed in a laminar flow hood to maintain sterility. Glass coverslips were used as negative control, while the test substrates included CS-PEG-GO and CS-PEG-LrGO membranes. All substrates were sterilized by three sequential washes with 70% Ethanol(EtOH), followed by three rinses with sterile water. The substrates were then transferred to a 12-well plate and allowed to dry under aseptic conditions in a laminar flow hood at room temperature for 3 h.

### 4.5.2 | In Vitro Cell Culture Studies

The U87-MG human glioblastoma cell line was purchased by the Centro de Instrumentación Científica (CIC) of the University of Granada. Cells were cultured in Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM; PAN Biotech, Germany), supplemented with 10 % (v/v) fetal bovine serum (FBS; Gibco, Germany) and 1 % penicillin-streptomycin solution (PS; Gibco, Germany). Cells were maintained in a humidified incubator at 37°C with 5% CO<sub>2</sub> and 95% RH (Thermo Fisher Scientific, MA, USA). The medium was refreshed every other day, and the cells were kept between passages 25 and 30 to ensure consistent growth and minimize phenotypic drift.

### 4.5.3 | Fluorescence Staining

U-87 MG cells were seeded at a density of 100000 cells *per well* onto glass coverslips (negative control), CS-PEG-LrGO, and CS-PEG-GO supports for 24 h in 12-well plates. Live cells were stained with Fluorescein Diacetate (FDA, 1 μM; Sigma-Aldrich, MA, USA) for cell viability and Hoechst-33342 (1 μM; Sigma-Aldrich, MA, USA) for nuclei visualization for 10 min at room temperature. Cell viability was quantified at 20 × (0.5 NA) magnification using a Leica DM IRB inverted fluorescence microscope equipped with a Leica K5 camera (Leica Microsystems, Germany), with random acquisition of seven fields of view per sample. The quantification was obtained by the ratio of FDA/Hoechst-33342 positive cells and normalized to the control (glass) samples. Cell density was calculated by counting the total number of Hoechst-33342 positive cells. Image analysis was performed using the ImageJ software and the Cell Counter plugin [83].

### Acknowledgements

J.A. Badillo-Hernández, Siham Mebarek, and Karina Alemán-Ayala contributed equally. **Funding:** This work was partially funded by the Junta de Andalucía – Consejería de Universidad, Investigación e Innovación through the project P21\_00105, as well as by the Spanish Ministry of Sciences and Innovation through the project Ramón y Cajal fellow RYC2019-027457-I, the projects CNS2022-13591, PID2020-117344RB-I00, and TED2021-129949A-I00 from the MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and the latter partially by the European Union NextGeneration EU/PRTR. M.B. acknowledged the Ramón y Cajal project RYC2019-027692-I. Additionally, the authors gratefully acknowledged SECIHTI for pro-

viding the scholarship support (821314). Special acknowledgment goes to Leticia Jazmín García Román for her assistance in creating the illustrative figures.

### Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest.

### Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

### References

1. Y. Su, C. Ma, J. Chen, et al., "Printable, Highly Sensitive Flexible Temperature Sensors for Human Body Temperature Monitoring: A Review," *Nanoscale Research Letters* 15 (2020): 1–34.
2. A. Nag, R. B. Simorangkir, D. R. Gawade, et al., "Graphene-Based Wearable Temperature Sensors: A Review," *Materials & Design* 221 (2022): 110971.
3. P. Rajak, A. Ganguly, S. Adhikary, and S. Bhattacharya, "Internet of Things and Smart Sensors in Agriculture: Scopes and Challenges," *Journal of Agriculture and Food Research* 14 (2023): 100776.
4. K. Muthumalai, N. Gokila, Y. Haldorai, and R. T. Rajendra Kumar, "Advanced Wearable Sensing Technologies for Sustainable Precision Agriculture—A Review on Chemical Sensors," *Advanced Sensor Research* 3, no. 3 (2024): 2300107.
5. L. Liza, M. H. Kabir, L. Jiang, S. Jerrams, and S. Chen, "The Technology of Wearable Flexible Textile-Based Strain Sensors for Monitoring Multiple Human Motions: Construction, Patterning and Performance," *Sensors & Diagnostics* 2, no. 6 (2023): 1414–1436.
6. F. Gao, C. Liu, L. Zhang, et al. "Wearable and Flexible Electrochemical Sensors for Sweat Analysis: A Review," *Microsystems & Nanoengineering* 9, no. 1 (2023): 1. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/s41378-022-00443-6>.
7. J. Rajendran and R. Esfandyarpour, "Revolutionizing Personalized Health: The Frontier of Wearable Biomolecule Sensors Through 3D Printing Innovation," *Biomedical Materials & Devices* (2024): 1–17.
8. A. Maity, H. Pu, X. Sui, et al., "Scalable Graphene Sensor Array for Real-Time Toxins Monitoring in Flowing Water," *Nature Communications* 14, no. 1 (2023): 4184.
9. K. Y. Lau and J. Qiu, "Broad Applications of Sensors Based on Laser-Scribed Graphene," *Light: Science & Applications* 12, no. 1 (2023): 168.
10. G. C. Amaizu, J. N. Njoku, J.-M. Lee, and D.-S. Kim, "Metaverse in Advanced Manufacturing: Background, Applications, Limitations, Open Issues & Future Directions," *ICT Express* (2024).
11. Y. Cao, B. Xu, B. Li, and H. Fu, "Advanced Design of Soft Robots with Artificial Intelligence," *Nano-Micro Letters* 16, no. 1 (2024): 214.
12. A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, et al., "Science and Technology Roadmap for Graphene, Related Two-Dimensional Crystals, and Hybrid Systems," *Nanoscale* 7 (2015): 4598–4810, <https://doi.org/10.1039/C4NR01600A>.
13. M. H. Bakri, A. C. Özarslan, A. Erarslan, Y. B. Elalmis, and F. Ciftci, "Biomedical Applications of Wearable Biosensors," *Next Materials* 3 (2024): 100084.
14. S. Chen, S. Fan, Z. Qiao, et al., "Transforming Healthcare: Intelligent Wearable Sensors Empowered by Smart Materials and Artificial Intelligence," *Advanced Materials*, 2500412, <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202500412>.
15. E. S. Hosseini, S. Dervin, P. Ganguly, and R. Dahiya, "Biodegradable Materials for Sustainable Health Monitoring Devices," *ACS Applied Bio Materials* 4, no. 1 (2021): 163–194, <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c01139>.

16. H. Liu, Y. Shi, Y. Pan, Z. Wang, and B. Wang, "Sensory Interactive Fibers and Textiles," *npj Flexible Electronics* 9, no. 1 (2025): 23.
17. R. Wei, H. Li, Z. Chen, Q. Hua, G. Shen, and K. Jiang, "Revolutionizing Wearable Technology: Advanced Fabrication Techniques for Body-Conformable Electronics," *npj Flexible Electronics* 8, no. 1 (2024): 1–20.
18. F. Mo, P. Zhou, S. Lin, J. Zhong, and Y. Wang, "A Review of Conductive Hydrogel-Based Wearable Temperature Sensors," *Advanced Healthcare Materials* 13, no. 26 (2024): 2401503.
19. S. Lee, E.-M. Kim, and Y. Lim, "Near-Zero Temperature Coefficient of Resistance of Hybrid Resistor Fabricated with Carbon Nanotube and Metal Alloy," *Scientific Reports* 9, no. 1 (2019): 7763.
20. W. M. Ryu, Y. Lee, Y. Son, G. Park, and S. Park, "Thermally Drawn Multi-Material Fibers Based on Polymer Nanocomposite for Continuous Temperature Sensing," *Advanced Fiber Materials* 5, no. 5 (2023): 1712–1724.
21. L. Liu, Y. Dou, J. Wang, et al., "Recent Advances in Flexible Temperature Sensors: Materials, Mechanism, Fabrication, and Applications," *Advanced Science* 11, no. 36 (2024): 2405003.
22. P. Guo, Q. Liu, X. Zhang, et al., "Temperature-Sensitive Polymer Composite-Enabled All-Printed Flexible Temperature Sensors for Safety Monitoring," *Composites Part B: Engineering* 300 (2025): 112474.
23. H. Guo, L. Lu, F. L. Hatton, et al., "Wearable Body Temperature Sensing with Autonomous Self-Regulated Joule Heating and Passive Cooling for Healthcare Applications," *Advanced Functional Materials* 35, no. 13 (2025): 2417961.
24. R. Han, L. Wang, X. Tang, et al., "Facile Fabrication of RGO/LIG-Based Temperature Sensor with High Sensitivity," *Materials Letters* 304 (2021): 130637.
25. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, 1979).
26. A. Goldsworthy, "Electrostimulation of Cells by Weak Electric Currents," in *Electrical Manipulation of Cells*, eds., P. T. Lynch and M. R. Davey, (Springer US, Boston, MA, 1996), pp. 249–272.
27. S. Karunasagara, B. Bayarkhangai, H.-W. Shim, et al., "Electrically-Stimulated Cellular and Tissue Events Are Coordinated through Ion Channel-Mediated Calcium Influx and Chromatin Modifications across the Cytosol–Nucleus Space," *Biomaterials* 314 (2025): 122854, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961224003880>.
28. C. Chen, X. Bai, Y. Ding, and I.-S. Lee, "Electrical Stimulation as a Novel Tool for Regulating Cell Behavior in Tissue Engineering," *Biomaterials Research* 23, no. 1 (2019): 25, <https://doi.org/10.1186/s40824-019-0176-8>.
29. L. Huang, W. Wang, Y. Xian, et al., "Rapidly In Situ Forming an Injectable Chitosan/PEG Hydrogel for Intervertebral Disc Repair," *Materials Today Bio* 22 (2023): 100752.
30. P. S. Roy, A. Samanta, M. Mukherjee, B. Roy, and A. Mukherjee, "Designing Novel pH-Induced Chitosan–Gum Odina Complex Coacervates for Colon Targeting," *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, no. 45 (2013): 15 728–15 745.
31. M. U. Khan and M. A. Shaida, "Reduction Mechanism of Graphene Oxide Including Various Parameters Affecting the C/O Ratio," *Materials Today Communications* 36 (2023): 106577.
32. W. Gao, *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications* (Springer International Publishing, 2015).
33. D. Chen, H. Feng, and J. Li, "Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications," *Chemical Reviews* 112, no. 11 (2012): 6027–6053.
34. J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, and S. Guo, "Reduction of Graphene Oxide via L-Ascorbic Acid," *Chemical Communications* 46, no. 7 (2010): 1112–1114.
35. K. Kosowska, P. Domalik-Pyzik, M. Sekuła-Stryjewska, et al., "Gradient Chitosan Hydrogels Modified with Graphene Derivatives and Hydroxyapatite: Physicochemical Properties and Initial Cytocompatibility Evaluation," *International Journal of Molecular Sciences* 21, no. 14 (2020): 4888.
36. Y. Pan, H. Bao, and L. Li, "Noncovalently Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes by Chitosan-Grafted Reduced Graphene Oxide and Their Synergistic Reinforcing Effects in Chitosan Films," *ACS Applied Materials & Interfaces* 3, no. 12 (2011): 4819–4830.
37. E. O. Carvalho, M. Rincón-Iglesias, R. Brito-Pereira, E. Lizundia, M. M. Fernandes, and S. Lanceros-Mendez, "Designing Antimicrobial Biomembranes via Clustering Amino-Modified Cellulose Nanocrystals on Silk Fibroin  $\beta$ -Sheets," *International Journal of Biological Macromolecules* 242 (2023): 125049.
38. Z. Li, X. Song, S. Cui, Y. Jiao, and C. Zhou, "Fabrication of Macroporous Reduced Graphene Oxide Composite Aerogels Reinforced with Chitosan for High Bilirubin Adsorption," *RSC Advances* 8, no. 15 (2018): 8338–8348.
39. R. A. Mauricio-Sánchez, R. Salazar, J. G. Luna-Bárcenas, and A. Mendoza-Galván, "FTIR Spectroscopy Studies on the Spontaneous Neutralization of Chitosan Acetate Films by Moisture Conditioning," *Vibrational Spectroscopy* 94 (2018): 1–6.
40. N. S. Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, and I. Klarić, "Kinetic Analysis of Thermal Degradation of Poly (Ethylene Glycol) and Poly (Ethylene Oxide)s of Different Molecular Weight," *Thermochimica Acta* 498, no. 1–2 (2010): 71–80.
41. V. Brusko, A. Khannanov, A. Rakhmatullin, and A. M. Dimiev, "Unraveling the Infrared Spectrum of Graphene Oxide," *Carbon* 229 (2024): 119507.
42. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The Chemistry of Graphene Oxide," *Chemical Society Reviews* 39, no. 1 (2010): 228–240.
43. S. Pei and H.-M. Cheng, "The Reduction of Graphene Oxide," *Carbon* 50, no. 9 (2012): 3210–3228.
44. S. Rao, J. Upadhyay, K. Polychronopoulou, R. Umer, and R. Das, "Reduced Graphene Oxide: Effect of Reduction on Electrical Conductivity," *Journal of Composites Science* 2, no. 2 (2018): 25.
45. H. Apsey, D. Hill, T. M. McCoy, M. Villeda-Hernandez, C. F. Faul, and S. Alexander, "Conductive Hydrophobic Graphene Oxide Films via Laser-Scribed Surface Modification," *Journal of Colloid and Interface Science* 687 (2025): 189–196.
46. Y. Gong, D. Li, Q. Fu, and C. Pan, "Influence of Graphene Microstructures on Electrochemical Performance for Supercapacitors," *Progress in Natural Science: Materials International* 25, no. 5 (2015): 379–385.
47. M. Commodo, G. Serra, S. Bocchicchio, P. Minutolo, M. Tommasini, and A. D'Anna, "Monitoring Flame Soot Maturity by Variable Temperature Raman Spectroscopy," *Fuel* 321 (2022): 124006.
48. P. Vecera, J. C. Chacón-Torres, T. Pichler, et al., "Retracted Article: Precise Determination of Graphene Functionalization by In Situ Raman Spectroscopy," *Nature Communications* 8, no. 1 (2017): 15192.
49. M. Saito, S. Harada, R. Imai, K. Son, and T. Fujie, "Flexible Thin-Film Heater Composed of Laser-Induced Graphene and Poly (D, L-Lactic Acid) with Electro- and Photo-Thermal Properties toward Cancer Thermotherapy," *Advanced Electronic Materials* 35 (2025): 2500062.
50. R. Trusovas, G. Račiukaitis, G. Niaura, J. Barkauskas, G. Valušis, and R. Pauliukaite, "Recent Advances in Laser Utilization in the Chemical Modification of Graphene Oxide and Its Applications," *Advanced Optical Materials* 4, no. 1 (2016): 37–65.
51. W. Feng and Z. Wang, "Biomedical Applications of Chitosan-Graphene Oxide Nanocomposites," *iScience* 25, no. 1 (2022): 103629.
52. F. J. Romero, I. Ortiz-Gomez, A. Salinas, D. P. Morales, N. Rodriguez, and A. Rivadeneira, "Temperature Sensing by Laser Reduced Graphene Oxide at Different Laser Power Levels," in *2020 IEEE Sensors* (IEEE, 2020), pp. 1–5.

53. L. Groo, J. Nasser, D. Inman, and H. Sodano, "Laser Induced Graphene for In Situ Damage Sensing in Aramid Fiber Reinforced Composites," *Composites Science and Technology* 201 (2021): 108541.
54. K. Chu, S.-C. Lee, S. Lee, D. Kim, C. Moon, and S.-H. Park, "Smart Conducting Polymer Composites Having Zero Temperature Coefficient of Resistance," *Nanoscale* 7, no. 2 (2015): 471–478.
55. J.-H. Lee, D.-H. Kim, and M.-S. Kang, "Surface-Modified Pore-Filled Anion-Exchange Membranes for Efficient Energy Harvesting via Reverse Electrodialysis," *Membranes* 13, no. 12 (2023): 894.
56. R. Chen, T. Luo, D. Geng, Z. Shen, and W. Zhou, "Facile Fabrication of a Fast-Response Flexible Temperature Sensor via Laser Reduced Graphene Oxide for Contactless Human-Machine Interface," *Carbon* 187 (2022): 35–46.
57. L. Hao, X. Xiao, Y. Wu, et al., "Fast Response Temperature Sensor Based on Reduced Graphene Oxide through Electron Beam Direct Writing," *Sensors and Actuators A: Physical* 376 (2024): 115669.
58. S. A. N. Entifar, N. A. E. Entifar, A. F. Wibowo, et al., "Extremely-Low Electrical-Hysteresis Hydrogels for Multifunctional Wearable Sensors and Osmotic Power Generators," *Chemical Engineering Journal* 509 (2025): 160971.
59. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. Dommett, et al., "Graphene-Based Composite Materials," *Nature* 442, no. 7100 (2006): 282–286.
60. C. Y. Cheah and A. B. Kaiser, "Variable-Range Hopping Transport: Crossovers from Temperature Dependence to Electric Field Dependence in Disordered Carbon Materials," *International Journal of Nanotechnology* 11, no. 5-678 (2014): 412–418.
61. H.-J. Kim, D. Kim, S. Jung, et al., "Charge Transport in Thick Reduced Graphene Oxide Film," *The Journal of Physical Chemistry C* 119, no. 51 (2015): 28 685–28 690.
62. M. Jaiswal and R. Menon, "Polymer Electronic Materials: A Review of Charge Transport," *Polymer International* 55, no. 12 (2006): 1371–1384.
63. A. Kausar, "Potential of Polymer/Graphene Nanocomposite in Electronics," *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology Research* 6, no. 1 (2018): 55–63.
64. N. Mott, "Conduction in Glasses Containing Transition Metal Ions," *Journal of Non-Crystalline Solids* 1, no. 1 (1968): 1–17.
65. B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, vol. 45 (Springer Science & Business Media, 2013).
66. D. Joung and S. I. Khondaker, "Efros-Shklovskii Variable Range Hopping in Reduced Graphene Oxide Sheets," in *APS March Meeting Abstracts*, vol. 2012 (2012), pp. D12–015.
67. Y. J. Oh, J. J. Yoo, Y. I. Kim, et al., "Oxygen Functional Groups and Electrochemical Capacitive Behavior of Incompletely Reduced Graphene Oxides as a Thin-Film Electrode of Supercapacitor," *Electrochimica Acta* 116 (2014): 118–128.
68. K. Zhang, *Chemically Derived Graphene: Functionalization, Properties and Applications*, vol. 46 (Royal Society of Chemistry, 2018).
69. R. D. Rodriguez, A. Khalelov, P. S. Postnikov, et al., "Beyond Graphene Oxide: Laser Engineering Functionalized Graphene for Flexible Electronics," *Materials Horizons* 7, no. 4 (2020): 1030–1041.
70. R. Ye, D. K. James, and J. M. Tour, "Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation," *Advanced Materials* 31, no. 1 (2019): 1803621.
71. W. Klimm and K. Kwok, "Mechanism of Resistance Relaxation and Hysteresis in Viscoelastic Piezoresistive Polymer Nanocomposites," *International Journal of Mechanics and Materials in Design* 18, no. 4 (2022): 769–783.
72. Q. Mu, T. Hu, X. Tian, T. Li, and X. Kuang, "The Effect of Filler Dimensionality and Content on Resistive Viscoelasticity of Conductive Polymer Composites for Soft Strain Sensors," *Polymers* 15, no. 16 (2023): 3379.
73. D. Lordan, M. Burke, M. Manning, et al., "Asymmetric Pentagonal Metal Meshes for Flexible Transparent Electrodes and Heaters," *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, no. 5 (2017): 4932–4940.
74. I. Zare, M. Mirshafiei, B. Kheilnezhad, et al., "Hydrogel-Integrated Graphene Superstructures for Tissue Engineering: From Periodontal to Neural Regeneration," *Carbon* 223 (2024): 118970.
75. T. G. Vladkova, "Surface Engineered Polymeric Biomaterials with Improved Biocontact Properties," *International Journal of Polymer Science* 2010, no. 1 (2010): 296094.
76. M. Mir, M. N. Ali, A. Barakullah, et al., "Synthetic Polymeric Biomaterials for Wound Healing: A Review," *Progress in Biomaterials* 7 (2018): 1–21.
77. M.-Y. Wong, B. Amini Horri, and B. Salamatnia, "Chapter 8 - Grafted Copolymerized Chitosan and Its Applications as a Green Biopolymer," in *Biopolymer Grafting* ed., V. K. Thakur, (Elsevier, 2018), pp. 285–333.
78. E. Demirel, E. Karaca, and Y. Y. Durmaz, "Effective Pegylation Method to Improve Biocompatibility of Graphene Derivatives," *European Polymer Journal* 124 (2020): 109504.
79. K. Zhang, Q. Feng, Z. Fang, L. Gu, and L. Bian, "Structurally Dynamic Hydrogels for Biomedical Applications: Pursuing a Fine Balance Between Macroscopic Stability and Microscopic Dynamics," *Chemical Reviews* 121, no. 18 (2021): 11 149–11 193.
80. H. Hamidi, J. Levieux, C. Larrigy, et al., "Laser Induced Graphene (LIG) Biosensors Derived from Chitosan: Towards Sustainable and Green Electronics," *Biosensors and Bioelectronics: X* 15 (2023): 100403.
81. Y. Cui, M. Sun, C. Liu, and Y. Deng, "All-Inorganic Ultrathin High-Sensitivity Transparent Temperature Sensor Based on a Mn-Co-Ni-O Nanofilm," *Microsystems & Nanoengineering* 10, no. 1 (2024): 70.
82. D. Sánchez-Trujillo, L. Osorio-Maldonado, and J. Prias-Barragán, "Temperature Dependence of Electrical Conductivity and Variable Hopping Range Mechanism on Graphene Oxide Films," *Scientific Reports* 13, no. 1 (2023): 4810.
83. A. Capasso, J. Rodrigues, M. Moschetta, et al., "Interactions Between Primary Neurons and Graphene Films With Different Structure and Electrical Conductivity," *Advanced Functional Materials* 31, no. 11 (2021): 2005300.

## Supporting Information

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section.

**Supporting File 1:** adm170664-sup-0001-SuppMat.pdf

# Supporting Information

## Scalable Wearable and Biocompatible Temperature Sensor: Integrating Laser-Reduced Graphene Oxide on Chitosan-PEG Membranes

*J.A. Badillo-Hernández<sup>1†</sup> Siham Mebarek<sup>2†</sup> Lidia Lizbeth Hernández<sup>4</sup> Almudena Rivadeneyra<sup>2</sup> M. I. Reyes-Valderrama<sup>1</sup> Alejandro Olguín-Iglesias<sup>5</sup> Noel Rodríguez<sup>2</sup> Rosa A. Vazquez-García<sup>1</sup> Ventura Rodríguez-Lugo<sup>1</sup> Mattia Bramini<sup>4</sup> Carmen L. Moraila-Martínez<sup>2-3†\*</sup>✉ Karina Alemán-Ayala<sup>1†\*</sup>✉*

<sup>1</sup>Área Académica de Computación y Electrónica, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, 42076, México.

<sup>2</sup>Department of Electronics and Computer Technology, University of Granada, Granada, 18071, Spain.

<sup>3</sup>Facultad de Biología, Universidad Autónoma de Sinaloa, Av. de las Américas y Blvd. Universitarios, Cd. Universitaria, 80000 Culiacán, Sinaloa, México.

<sup>4</sup>Departamento de Biología, Celular, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Spain

<sup>5</sup>Departamento de Formación Básica Disciplinar, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo, Instituto Politécnico Nacional, Carretera Pachuca-Actopan Km 1+500, Distrito de Educación, Salud, Ciencia, Tecnología e Innovación, San Agustín Tlaxiaca, 42162 Hidalgo, México.

✉Email Address: karina\_aleman@uaeh.edu.mx, cmoraila@ugr.es

<sup>†</sup> These authors contributed equally

This document compiles additional experimental details, complementary characterization data, and supporting figures that expand on the results presented in the main article. The supplementary material includes further information on the electrical behaviour of the sensors under temperature variation, spectroscopic and compositional analyses, impedance and equivalent-circuit studies, as well as the evaluation of thermal effects. Together, these results provide a deeper understanding of the structural and electrical performance of the CS-PEG-LrGO-based temperature sensors.

## Contents

|   |                                                                                        |   |
|---|----------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 1 | Experimental Setup for Temperature-Dependent Electrical Conductivity Measurements      | 2 |
| 2 | Chemical Composition and Bonding States                                                | 3 |
| 3 | Fourier Transform Infrared Spectroscopy                                                | 4 |
| 4 | Temperature-Dependent Impedance Response Across Frequency Ranges in a Resistive Sensor | 4 |
| 5 | Impedance response to relative humidity                                                | 5 |
| 6 | Equivalent Circuit of Resistive and Capacitive Sensors                                 | 6 |

# 1 Experimental Setup for Temperature-Dependent Electrical Conductivity Measurements

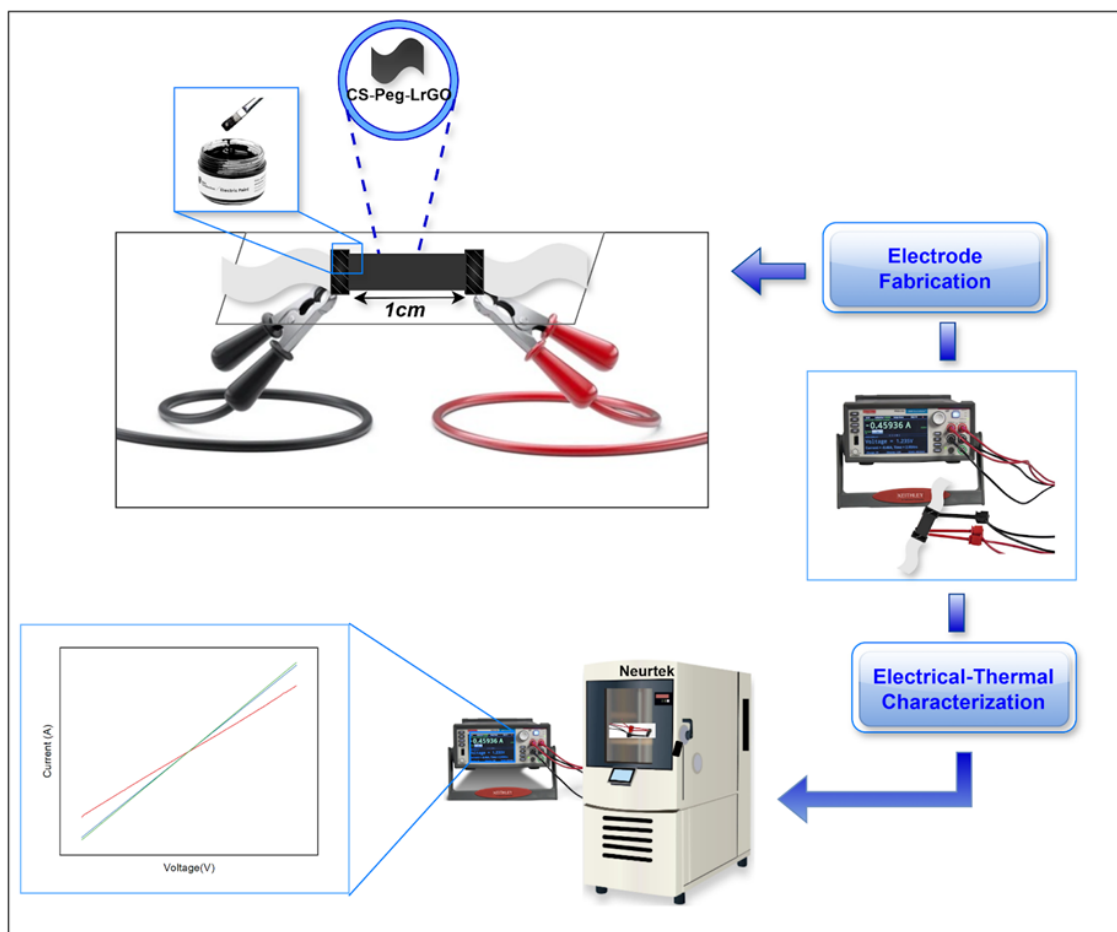


Figure S1. Experimental Setup for Temperature-Dependent Electrical Conductivity Measurements of CS-PEG-LrGO Membranes.

Schematic representation of the experimental setup used for temperature-dependent electrical conductivity measurements. The CS-PEG-LrGO membrane was placed inside a climate chamber to ensure precise thermal control. Electrical wires were used to connect it to the Keithley 2450 Sourcemeter for current-voltage (I-V) measurements. The electrical response was recorded using the Keithley 2450 Sourcemeter, which applied voltage sweeps from  $-5\text{ V}$  to  $5\text{ V}$  while measuring the resulting current (I-V curves). The temperature was varied from  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  steps, followed by a cooling cycle. The data obtained from this setup provided insights into the conductivity variations induced by temperature changes in the composite membrane.



## 2 Chemical Composition and Bonding States

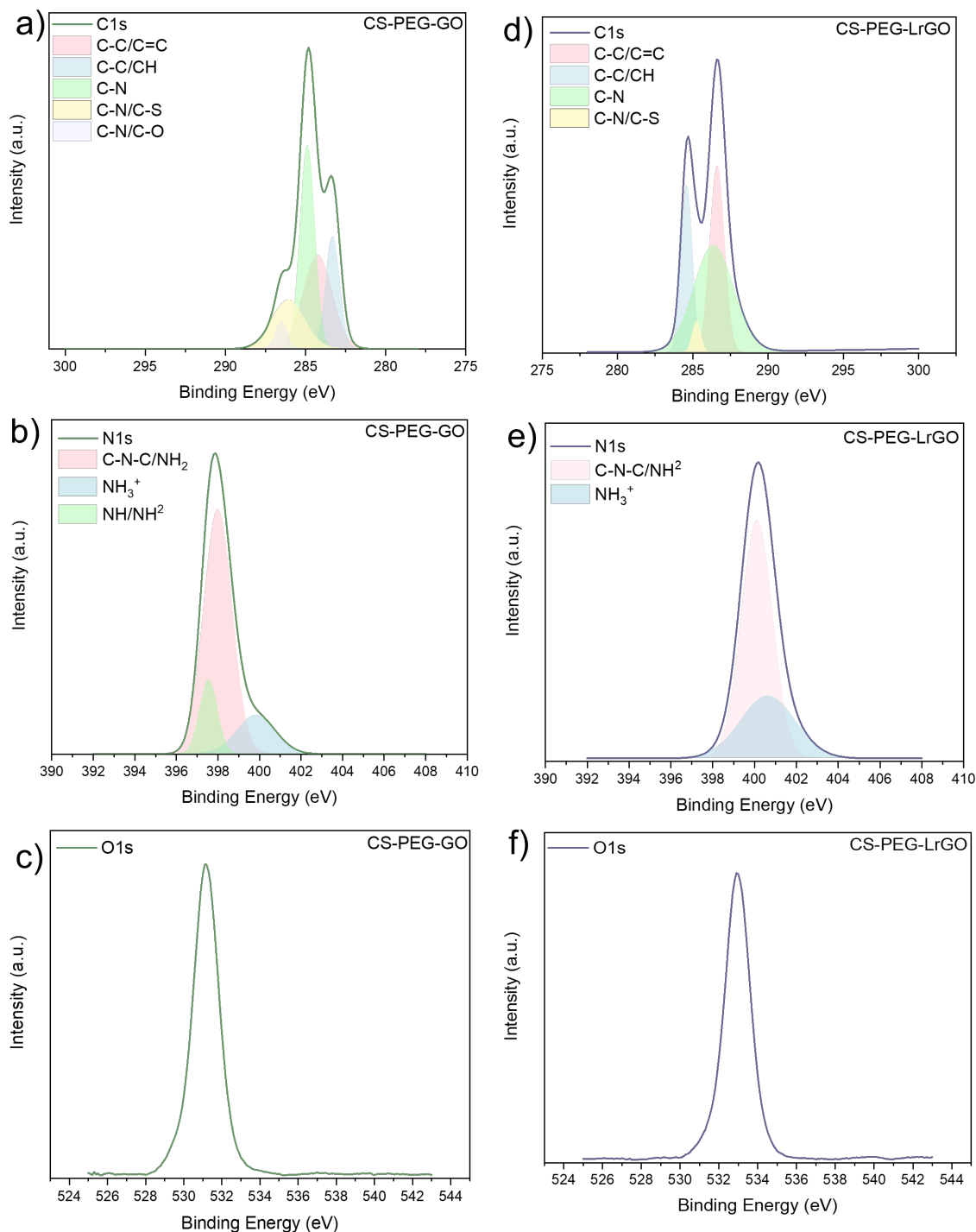


Figure S2. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) spectra for the analysis of C1s, N1s, and O1s elements in CS-PEG-GO and CS-PEG-LrGO materials are presented. Graphs (a-c) correspond to CS-PEG-GO, while graphs (d-f) represent CS-PEG-LrGO. In the C1s spectra (a, d), contributions from different bonding states, such as C-C/C=C, C-C/CH, C-N, C-N/C-S, and C-N/C-O, are observed, reflecting chemical structure changes induced by laser reduction. The N1s spectra (b, e) show the presence of C-N-C/NH<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub><sup>+</sup> bonds, indicating nitrogen-containing functional groups. Finally, the O1s spectra (c, f) display the corresponding oxygen signal in the structure. These results provide insights into the chemical composition modifications induced by laser reduction.

### 3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

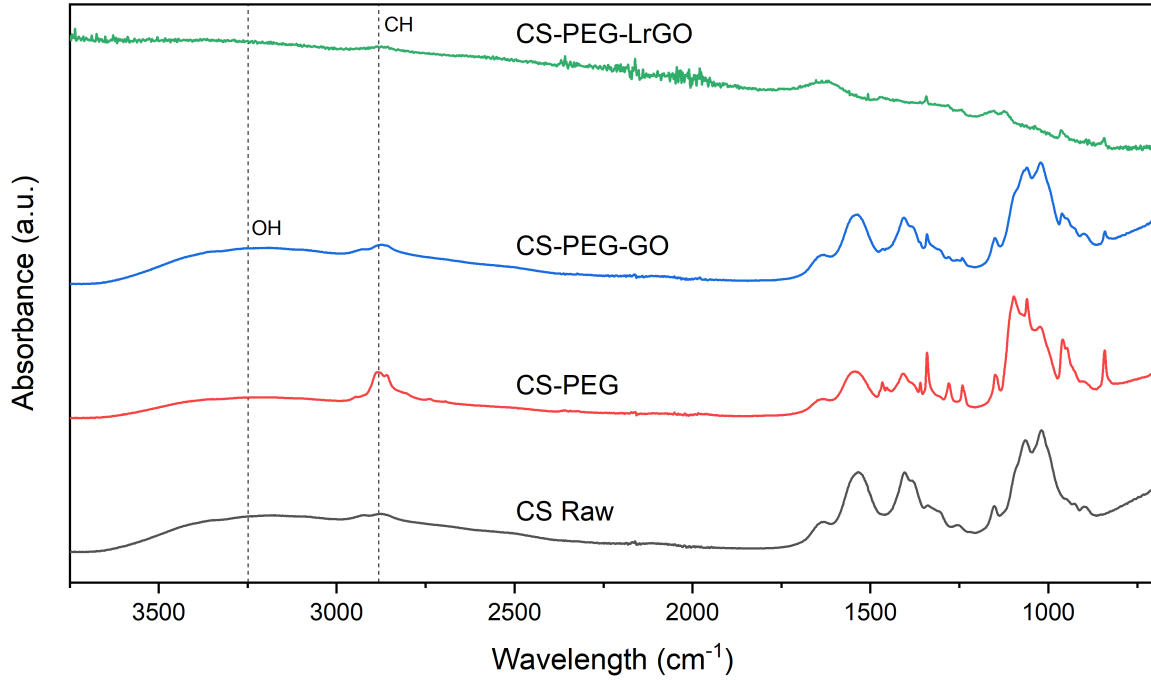


Figure S3. Full FTIR spectra of CS Raw, CS-PEG, CS-PEG-GO, and CS-PEG-LrGO in the 3750–700  $\text{cm}^{-1}$  range.

### 4 Temperature-Dependent Impedance Response Across Frequency Ranges in a Resistive Sensor

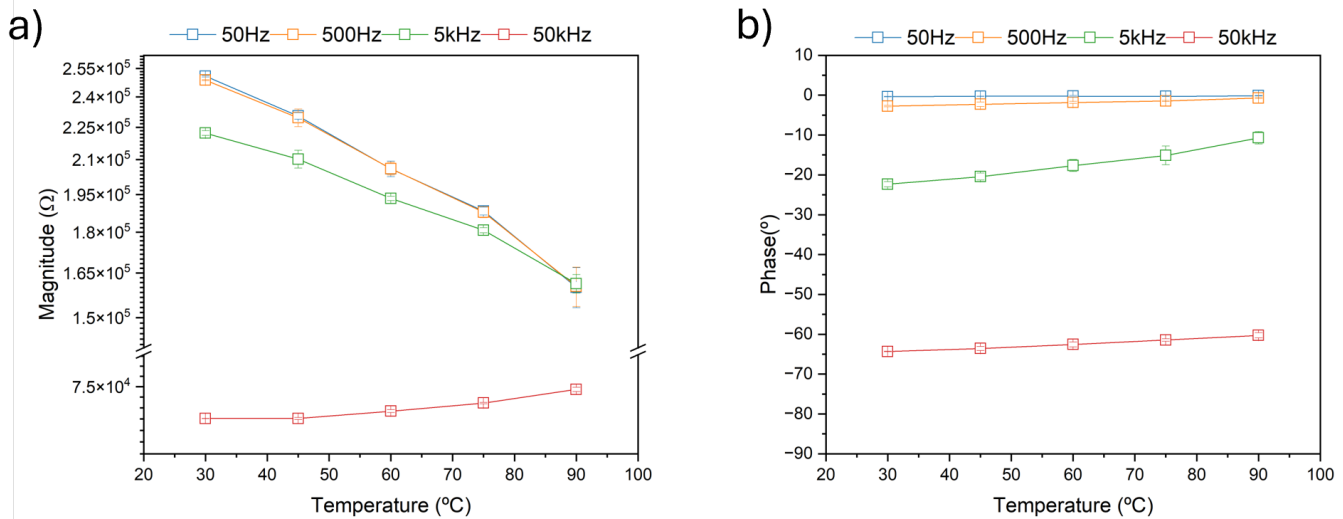


Figure S4. Impedance response of the resistive sensor towards Temperature. (a) Impedance magnitude (b) Impedance Phase at complete frequency range 50Hz-50kHz.

The impedance magnitude and phase response of the resistive sensor were evaluated over a frequency range of 50 Hz to 50 kHz within a controlled temperature interval of 30 °C to 90 °C. The magnitude response (Figure S4a) exhibited a clear and consistent negative correlation with temperature, characteristic of materials with a negative temperature coefficient (NTC), commonly observed in thermistor-like composites[3]. This behavior indicates that as the temperature increases, the impedance decreases due to the enhanced movement of thermally activated charge carriers.

A more linear and stable impedance response was observed in the lower frequency range (50 Hz to 5 kHz), where impedance decreased significantly and predictably with rising temperature. At higher frequencies, particularly 50 kHz, this linearity degraded, and a slight increase in impedance was observed, likely due to capacitive parasitics and dielectric polarization effects becoming more pronounced at elevated frequencies.

The corresponding phase response (Figure S4b) further reinforces this interpretation. At low frequencies, the phase angle remained close to  $0^\circ$ , confirming a predominantly ohmic behavior consistent with resistive conduction. As the frequency increased, the phase shifted more negatively (up to  $-65^\circ$  at 50 kHz), indicating a growing influence of capacitive or dielectric processes. These frequency-dependent phase deviations suggest the onset of dielectric relaxation mechanisms or interfacial effects within the sensor material at higher frequencies.

Together, these findings demonstrate that the CS-PEG-LrGO resistive sensor exhibits optimal performance marked by high thermal sensitivity, linearity, and phase stability within the 50 Hz to 5 kHz range, making it highly suitable for temperature sensing applications where consistent and reliable behavior is critical.

## 5 Impedance response to relative humidity

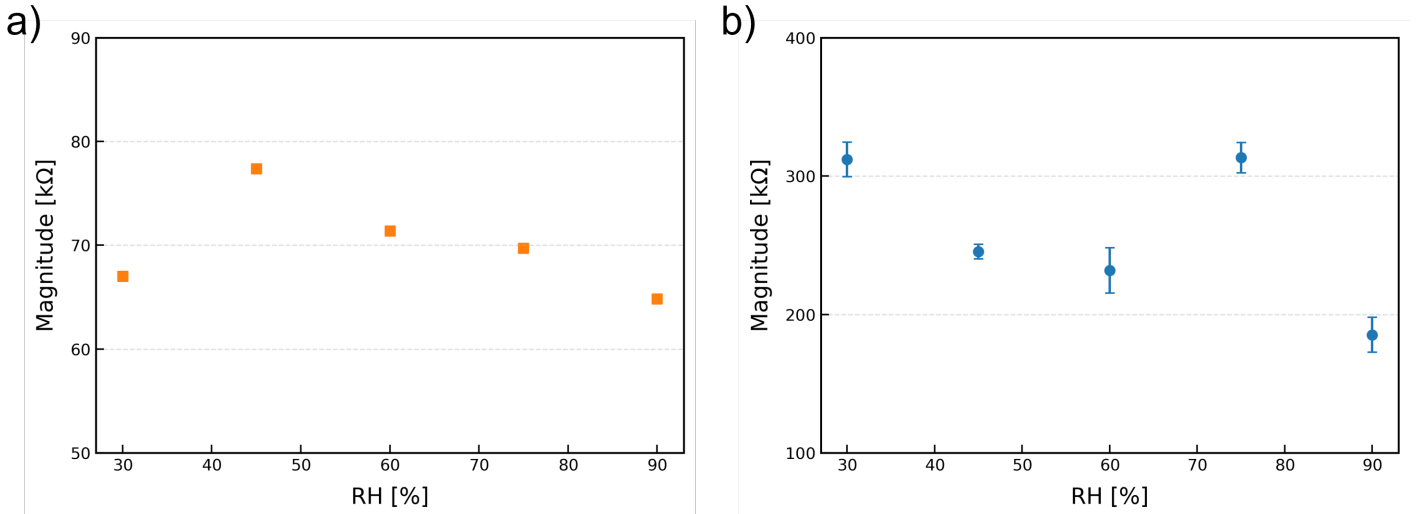


Figure S5. Impedance response to relative humidity (30–90 %RH) at 500 Hz of (a) resistive and (b) capacitive sensors.

The influence of relative humidity on the electrical response of the CS-PEG-LrGO sensors was evaluated in the 30–90 %RH range at 500 Hz (Figure S5). Both the capacitive and resistive configurations exhibit only minor variations of impedance with RH. For the capacitive sensors, the mean impedance magnitude remains in the mid- $10^5 \Omega$  range and does not show a systematic increase or decrease with humidity. The apparent changes between 30 and 90 %RH indicate that the small fluctuations arise mainly from device-to-device dispersion rather than from a true humidity dependence. The resistive sensor displays an even more stable behaviour, with values around  $7 \times 10^4 \Omega$  and a total variation below  $\sim 15\%$  across the entire RH interval. No clear monotonic trend is observed.

Similar RH-insensitive behaviour is observed over the entire investigated frequency range, confirming that the CS-PEG-LrGO composite maintains a stable conduction pathway under varying ambient humidity. This weak dependence on RH is advantageous for our application, because it ensures that the strong, well-defined temperature response reported in Section 2.7 is not significantly affected by typical humidity fluctuations.



## 6 Equivalent Circuit of Resistive and Capacitive Sensors

Figure S6 displays the configurations of RC circuits in series and parallel. The following analysis provides the formulas for calculating total impedance, its magnitude, and the phase angle for each configuration, and explains how these circuits respond to changes in frequency [1][2].

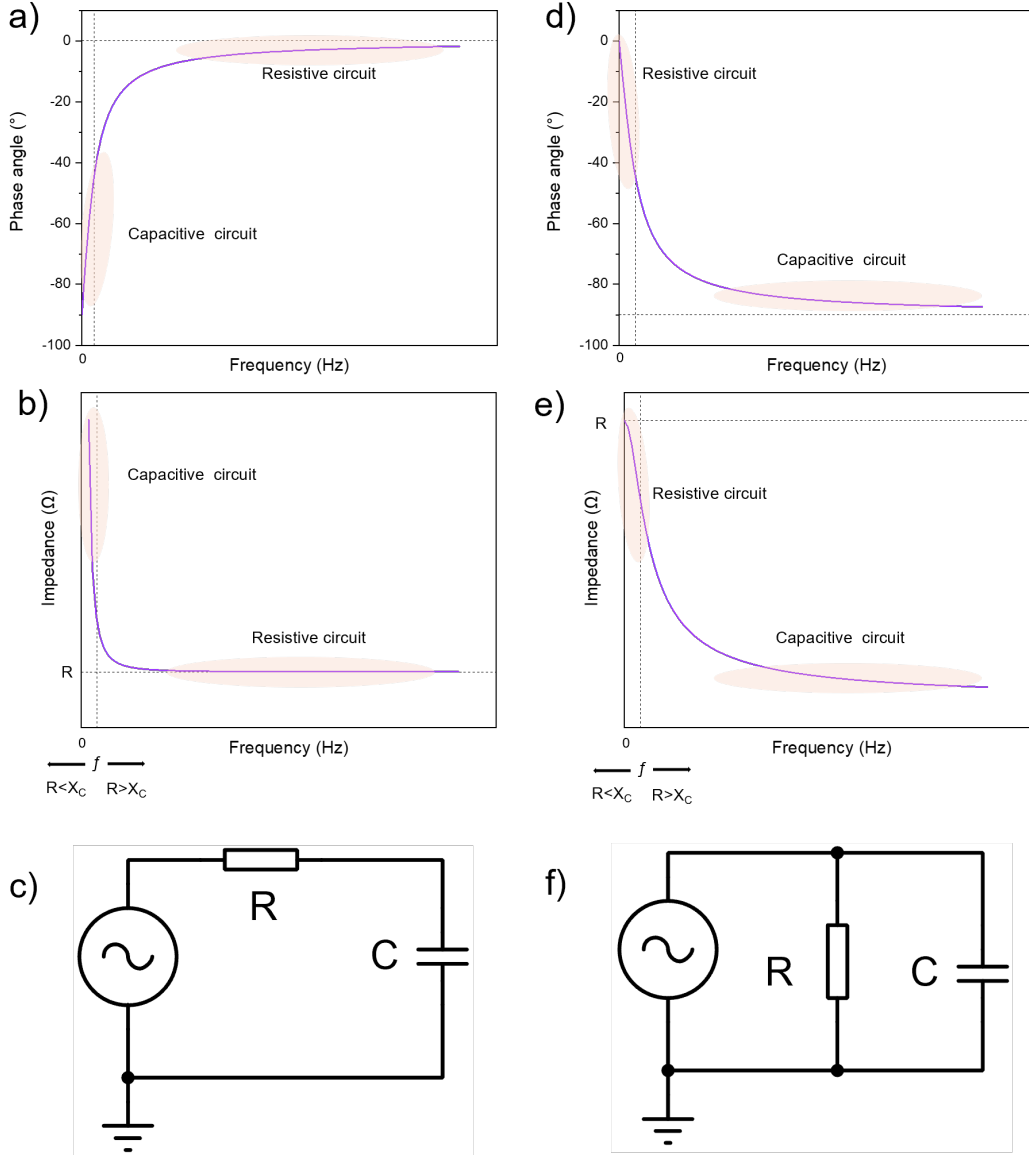


Figure S6. Frequency response of the device: (a) phase angle of impedance  $\theta$  versus frequency  $f$  (Equation (5)), (b) magnitude of impedance  $|Z|$  versus  $f$  (Equation (4)), (c) equivalent series- $RC$  circuit with  $R$  and  $C$  (Equation (1)); (d) phase angle  $\theta$  versus  $f$  (Equation (11)), (e)  $|Z|$  versus  $f$  (Equation (10)), and (f) equivalent parallel- $RC$  circuit with  $R$  and  $C$  (Equation (9)).

### RC Circuit Series

For a series RC circuit (see Figure S6(b)), the total impedance is given by:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (1)$$

where the capacitive reactance is defined as:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \quad (2)$$

Thus, the impedance can be expressed as:

$$Z = R - jX_C \quad (3)$$

The magnitude of the impedance is:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad (4)$$

and the phase angle is:

$$\theta = -\tan^{-1}\left(\frac{1}{\omega RC}\right) \quad (5)$$

At low frequencies ( $\omega \rightarrow 0$ ), the capacitive reactance becomes very large, so:

$$|Z| \rightarrow \frac{1}{\omega C} \quad \text{and} \quad \theta \rightarrow -90^\circ \quad (6)$$

indicating that the circuit behaves mostly as a capacitor. At high frequencies ( $\omega \rightarrow \infty$ ), the capacitive effect is reduced (see Figure S6(a)), resulting in:

$$|Z| \rightarrow R \quad \text{and} \quad \theta \rightarrow 0^\circ \quad (7)$$

which indicates that the circuit behaves mainly as a resistor.

### RC Circuit in Parallel

For a parallel RC circuit, the total admittance is defined as:

$$Y = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (8)$$

The impedance (see Figure S6(e)) is the reciprocal of the admittance:

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (9)$$

Its magnitude is:

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}} \quad (10)$$

and the phase angle is:

$$\theta = -\tan^{-1}(\omega RC) \quad (11)$$

At low frequencies ( $\omega \rightarrow 0$ ), the impedance is approximately:

$$|Z| \approx R \quad \text{and} \quad \theta \approx 0^\circ \quad (12)$$

which means the circuit behaves almost like a resistor. At high frequencies (see Figure S6(d)), the capacitive path dominates, leading to:

$$|Z| \rightarrow \frac{1}{\omega C} \quad \text{and} \quad \theta \rightarrow -90^\circ \quad (13)$$

## References

- [1] C. Alexander and M. Sadiku. *Fundamentals of Electric Circuits*. McGraw-Hill Companies, Incorporated, 2008.
- [2] Wayne M. Saslow. Chapter 14 - alternating current phenomena: Signals and power. In Wayne M. Saslow, editor, *Electricity, Magnetism, and Light*, pages 581–629. Academic Press, San Diego, 2002.
- [3] Victor Toral, Yann Houeix, Denice Gerardo, Isabel Blasco-Pascual, Almudena Rivadeneyra, and Francisco J Romero. Graphene-enabled wearable for remote ecg and body temperature monitoring. *IEEE Journal on Flexible Electronics*, 2024.

# Sistema de interpretación de gestos manuales con sensores flexibles de grafeno sobre poliimida y adquisición en esp32

## Hand gesture interpretation system with flexible graphene on polyimide sensors and data acquisition on esp32

J.A. Badillo-Hernández <sup>b</sup>, A. Olguín-Iglesias <sup>b</sup>, J. M. Mejía-Olguín <sup>a</sup>, V. Rodríguez-Lugo <sup>b</sup>, K. Alemán-Ayala <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Computación y Electrónica, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184, México.

<sup>b</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184, México.

<sup>c</sup> Departamento de Formación Básica Disciplinaria, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo, Instituto Politécnico Nacional, Carretera Pachuca-Actopan Km 1+500, Distrito de Educación, Salud, Ciencia, Tecnología e Innovación, San Agustín Tlaxiaca, 42162 Hidalgo, México.

### Resumen

La detección de gestos manuales mediante sensores flexibles es crucial para interfaces hombre-máquina y asistencia biomédica. Entre estos, los sensores piezorresistivos destacan por su simplicidad y robustez. El grafeno, específicamente el generado por láser sobre poliimida (LIG), es un material ideal para ello, ya que combina conductividad, una estructura porosa y un sustrato flexible. Se determinó que una potencia de 3.5 W (equivalente al 7% de la potencia máxima de 50 W de un láser de CO<sub>2</sub> (CNC4040-L50W) y una velocidad de 40 mm/s son óptimas para producir LIG con propiedades eléctricas estables y repetibles en PI Kapton®. La selección de estos parámetros se basó en un barrido experimental donde se midió la resistencia eléctrica de las muestras mediante el método de cuatro puntas, seleccionando la combinación que proporcionó los valores de resistencia más bajos y estables. Con este material, se fabricó un sensor de presión basado en dos sustratos de LIG enfrentados. Su señal fue procesada por un microcontrolador ESP32, creando un sistema accesible y de bajo costo. Este sistema permite facilitar la comunicación de usuarios con movilidad limitada mediante simples movimientos de los dedos.

**Palabras Clave:** Grafeno inducido por láser; Gestos manuales; Sensores piezorresistivos; Dispositivos flexibles; Procesamiento de señales.

### Abstract

The detection of hand gestures using flexible sensors is crucial for human-machine interfaces and biomedical assistive systems. Among these, piezoresistive sensors stand out for their simplicity and robustness. Graphene—specifically laser-induced graphene (LIG) formed on polyimide (PI)—is an ideal material because it combines conductivity, a porous structure, and a flexible substrate. It was determined that a power of 3.5 W (equivalent to 7% of the maximum power of a 50 W CO<sub>2</sub> laser (CNC4040-L50W) and a speed of 40 mm/s are optimal for producing LIG with stable and repeatable electrical properties on PI Kapton®. The selection of these parameters was based on an experimental sweep where the electrical resistance of the samples was measured using the four-point probe method, selecting the combination that provided the lowest and most stable resistance values. Using this material, a pressure sensor was fabricated from two facing LIG-coated PI substrates. Its resistive signal was processed by an ESP32 microcontroller, yielding an accessible, low-cost system that facilitates communication for users with limited mobility through simple finger movements.

**Keywords:** Laser-induced graphene; Hand gestures; Piezoresistive sensors; Flexible devices; Signal processing.

## 1. Introducción

La creciente necesidad de soluciones tecnológicas para mejorar la asistencia biomédica y los sistemas de interacción

humano-máquina ha impulsado el desarrollo de sensores flexibles de gestos. Entre las diversas tecnologías disponibles, los sensores piezorresistivos basados en materiales carbonosos destacan por su principio de funcionamiento sencillo y su

\*Autor para la correspondencia: karina\_aleman@uaeh.edu.mx

**Correo electrónico:** angel\_badillo@uaeh.edu.mx (Jorge Angel Badillo Hernández), aolguini@ipn.mx (Alejandro Olguín Iglesias), me464634@uaeh.edu.mx (José Miguel Mejía Olguín), ventura.rl65@gmail.com (Ventura Rodríguez Lugo), Karina Alemán Ayala (karina\_aleman@uaeh.edu.mx)

**Historial del manuscrito:** recibido el 05/09/2025, última versión-revisada recibida el 27/10/2025, aceptado el 06/11/2025, publicado el 12/12/2025. **DOI:** <https://doi.org/10.29057/icbi.v13iEspecial4.15938>



amplio rango de detección. Estos dispositivos ofrecen comodidad de uso, adaptabilidad y buen desempeño en aplicaciones como piel electrónica, detección de movimiento, monitorización sanitaria, robótica, tecnología vestible e interfaces hombre-máquina (Huang *et al.*, 2025).

En este contexto, el grafeno inducido por láser (LIG) emerge como un material de fabricación idóneo para dichos sensores. Este material se obtiene mediante la irradiación directa de precursores poliméricos, como la poliimida (PI), con un láser de CO<sub>2</sub>, lo que provoca un calentamiento localizado capaz de alcanzar temperaturas superiores a 2500 °C. Este proceso induce la pirólisis del material, rompiendo enlaces químicos y eliminando átomos de oxígeno, hidrógeno y nitrógeno en forma de compuestos volátiles (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), mientras que los átomos de carbono remanentes se reorganizan en estructuras con hibridación sp<sup>2</sup> (Materón *et al.*, 2025). Como resultado, se forma una red tridimensional porosa de dominios gráfiticos con alta conductividad eléctrica y gran área superficial. Dado que su síntesis es directa, económica y escalable, el LIG se posiciona como una alternativa prometedora y práctica para la fabricación de sensores flexibles (Zhu *et al.*, 2025; Nankali *et al.*, 2025). Además, a diferencia de metodologías convencionales como la deposición química de vapor (CVD), el proceso LIG no requiere atmósferas controladas ni etapas de transferencia, lo que simplifica enormemente la integración del material en sustratos flexibles (Han *et al.*, 2021; Zhu *et al.*, 2025; Ibarra-García *et al.*, 2021).

El fenómeno ocurre en condiciones ambientales, sin necesidad de atmósferas controladas ni catalizadores. Las propiedades finales del LIG dependen críticamente de parámetros como la potencia del láser y la velocidad de barrido, los cuales determinan el grado de grafitización y la morfología del material obtenido. Precisamente, la efectividad del LIG como sensor está directamente vinculada a su arquitectura interna, una característica que puede ajustarse mediante la modulación de estos mismos parámetros de procesamiento. La potencia y la velocidad de escaneo del láser controlan la morfología del material y en consecuencia, su respuesta eléctrica bajo carga mecánica, lo que habilita su funcionalidad piezorresistiva (Zhu *et al.*, 2025; Zhao *et al.*, 2025). Esta versatilidad de fabricación ha permitido su adopción en diversas plataformas de sensado, incluyendo aplicaciones de temperatura y proximidad, así como su integración con diseños de electrodos interdigitales (Han *et al.*, 2021; Huang *et al.*, 2025).

De manera paralela, el desarrollo histórico de esta tecnología se remonta a las primeras demostraciones de LIG sobre polímeros comerciales (Lin *et al.*, 2014), a las que siguió su incorporación en materiales compuestos. Más recientemente, se ha explorado la obtención de LIG a partir de precursores biobasados, lo que abre rutas de fabricación sostenible (Chen *et al.*, 2025; Zhu *et al.*, 2025; Moraila-Martínez *et al.*, 2024). Particularmente, los sensores de presión configurados con este material destacan en interfaces accesibles, ya que el aumento del área de contacto entre superficies activas bajo presión reduce las trayectorias de resistencia y genera una señal eléctrica proporcional a la fuerza aplicada (Zhao *et al.*, 2025; Huang *et al.*, 2025).

Para aprovechar estas propiedades en aplicaciones reales,

se requiere una plataforma electrónica capaz de acondicionar, procesar y comunicar las señales generadas por el sensor. En esta línea, el microcontrolador ESP32 representa una solución integral al combinar conectividad inalámbrica (WiFi/Bluetooth), modos de bajo consumo, capacidad de procesamiento y múltiples interfaces analógicas y digitales dentro de un ecosistema de desarrollo maduro y accesible. Estudios recientes respaldan su empleo como unidad central para la adquisición y análisis de variables eléctricas, así como para la transmisión de datos en tiempo real mediante plataformas IoT (El-Khozondar *et al.*, 2024).

En consecuencia, este trabajo presenta el desarrollo de un sistema de detección flexible que integra un sensor de flexión basado en LIG, dispuesto en configuración de superficies enfrentadas, con una plataforma de control sustentada en el microcontrolador ESP32. El sistema se diseñó para activarse mediante gestos manuales, destacando la importancia de seleccionar parámetros de fabricación óptimos que permitan obtener la microestructura adecuada para maximizar el desempeño del sensor. La integración sinérgica entre la tecnología LIG y la plataforma ESP32 da como resultado una solución eficiente, de bajo costo y fácil acceso, capaz de procesar las señales generadas y de incorporarse en diversas aplicaciones de interacción humano-máquina.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Generación de LIG por láser de CO<sub>2</sub> y ensamblaje del sensor

La fabricación del sensor comenzó con la preparación de sustratos de poliimida (Kapton®) de 125 µm de espesor. Previo al procesamiento láser, los sustratos se limpiaron meticulosamente con etanol al 95 % mediante un paño libre de pelusa para eliminar cualquier contaminante superficial que pudiera comprometer la calidad del grafeno inducido por láser (LIG).

La etapa de diseño consistió en la creación de un patrón rectangular mediante software de edición vectorial, optimizando su geometría para maximizar la sensibilidad del sensor. Este diseño se transfirió a la superficie de poliimida utilizando un sistema láser CNC de CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ) con una potencia máxima nominal de 50 W. Se empleó un rango de velocidades de escaneo de 10–80 mm/s. Manteniendo el modo de operación continuo, se varió sistemáticamente la potencia del láser en el intervalo 6-7 % de la capacidad nominal, con el objetivo de evaluar la influencia de la velocidad y de la potencia en la morfología y en las propiedades eléctricas del LIG generado (véase la Figura 1).

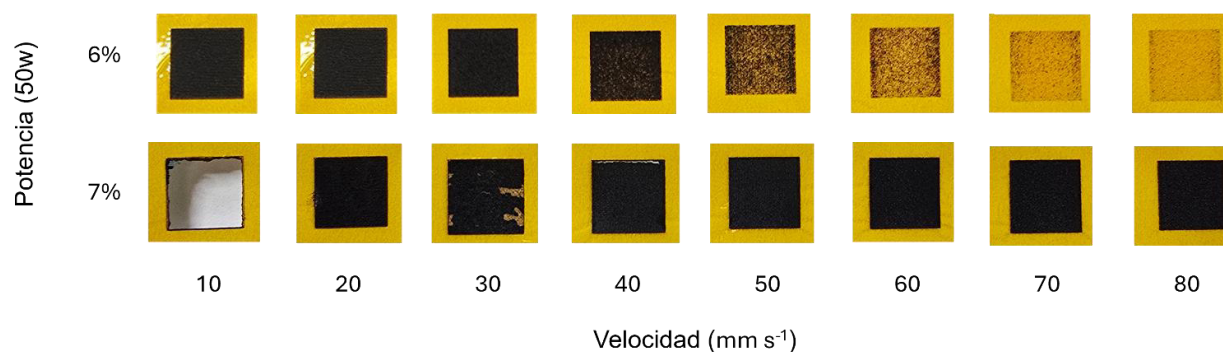


Figura 1. Matriz potencia-velocidad.

## 2.2. Caracterización por difracción de rayos X

La caracterización de los sustratos de poliimida y de las áreas modificadas mediante LIG se realizó mediante difracción de rayos X. Las mediciones se llevaron a cabo en un difractómetro equipado con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406$  Å), operado en un rango de barrido de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $100^\circ$ .

## 2.3. Lectura y procesamiento con ESP32

Para registrar la variación de la resistencia del sensor, éste se conectó en serie con una resistencia fija formando un divisor de voltaje (Thaloy et al., 2023), descrito mediante la ecuación:

$$V_{out} = V_{in} * \frac{R_{fija}}{R_{fija} + R_{sensor}} \quad (1)$$

donde  $V_{in}$  corresponde al voltaje de alimentación,  $R_{sensor}$  a la resistencia dependiente del LIG y  $R_{fija}$  a la resistencia de referencia. De esta manera, los cambios en la resistencia del material se traducen en variaciones de  $V_{out}$ .

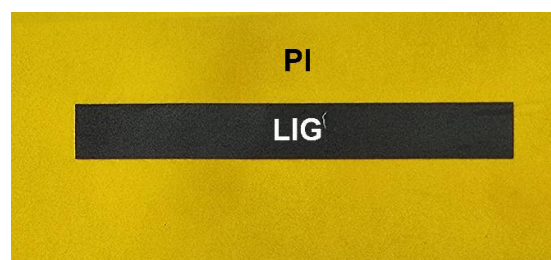
La señal resultante fue aplicada a las entradas analógicas del microcontrolador ESP32, el cual, mediante programación en Arduino IDE, se encargó de digitalizar el voltaje, procesar las variaciones registradas y mostrar en tiempo real los datos en el monitor serial. Adicionalmente, se implementó un procedimiento para almacenar las mediciones en un archivo (.CSV), lo que permite disponer de un registro sistemático para su posterior análisis.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Configuración del sensor

En la Figura 2 se presenta la fotografía del patrón rectangular obtenido por láser sobre la película de PI. El área del patrón muestra bordes bien definidos y una separación homogénea, sin rebabas ni zonas oscurecidas fuera del trazo, lo que sugiere un control adecuado de la potencia y la velocidad de escaneo. La continuidad del trazo se mantiene en toda el área activa y no se aprecian estrechamientos críticos en las esquinas o cambios de

dirección, condición necesaria para evitar cuellos de botella de corriente durante la operación del sensor.

Figura 2. Patrón rectangular de LIG formado por láser CO<sub>2</sub> sobre PI.

Por su parte, el análisis visual de la superficie revela la conversión superficial tras el escaneo. Se observa un cambio de la tonalidad ámbar característica de la PI a un negro mate/gris gráfico en las regiones expuestas, acompañado de una textura porosa con brillo difuso a luz rasante. Esta transición cromática y de rugosidad es consistente con la formación de una red conductora asociada al LIG. La uniformidad del color a lo largo del patrón y el límite nítido entre zonas transformadas y áreas vírgenes de PI indican una conversión estable y bien confinada al diseño rectangular, lo cual es fundamental para favorecer la repetibilidad de la respuesta eléctrica.

Si bien la inspección visual (Figura 2) confirma la calidad morfológica y la conversión del material, la respuesta eléctrica resultante depende críticamente de los parámetros de fabricación (potencia y velocidad) mencionados. La Tabla 1 proporciona la caracterización cuantitativa de esta respuesta, detallando la resistencia eléctrica superficial obtenida.

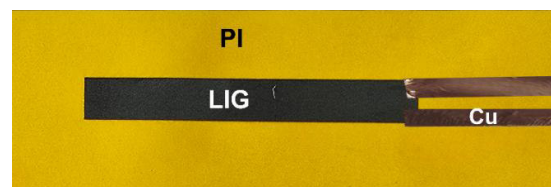


Figura 3. Conexión de terminales de Cu sobre el patrón rectangular de LIG.

La Figura 3 presenta la interfaz entre el patrón rectangular de LIG sobre PI y el contacto de cobre dispuesto en su extremo.

Tabla 1. Variación de la resistencia eléctrica superficial del grafeno inducido por láser (LIG) sobre poliimida (Kapton®) en función de la velocidad de escaneo para potencias relativas del 6 % ( $\approx 3.0$  W) y 7 % ( $\approx 3.5$  W).

| Velocidad (mm/s)  | 10    | 20   | 30  | 40    | 50    | 60     | 70    | 80    |
|-------------------|-------|------|-----|-------|-------|--------|-------|-------|
| R_6% ( $\Omega$ ) | 160   | 25.9 | 172 | ----- | ----- | -----  | ----- | ----- |
| R_7% ( $\Omega$ ) | ----- | 48   | 19  | 30.5  | 51.9  | 1.41 k | ----- | ----- |

Se aprecia un solape uniforme en la zona de unión, caracterizado por bordes bien definidos y sin señales de laminación o levantamientos. La coincidencia geométrica entre el trazo de LIG y la lámina de cobre, junto con la ausencia de imperfecciones visibles, indica una unión firme con estabilidad mecánica suficiente para tolerar manipulaciones y flexiones ligeras.

### 3.2. Respuesta eléctrica del sensor con ESP32

La caracterización y adquisición de datos se organizaron en torno al divisor (véase la ecuación (1)) y al nodo de medida de la cadena LIG–divisor–ADC del ESP32. El sistema mostró tres niveles representativos en los datos de salida del ADC de 12 bits: reposo (0 cuentas), flexión ligera ( $\approx 2000$  cuentas,  $\sim 49$  % de la escala completa) y flexión pronunciada ( $3.0 \times 10^3$  cuentas,  $\sim 70$ – $73$  % de la escala). Estos estados de flexión del dedo con el sensor se observan en la Figura 4. La gráfica de los datos de salida del ADC de 12 bits vs. tiempo (véase Figura 5) evidencia dichos niveles. El sensor resistivo disminuye su resistencia al incrementar la carga; al medirse la señal sobre  $R_{fija} = 10 \Omega$ , una reducción de  $R_{sensor}$  provoca un aumento del voltaje en el nodo de medida, lo que se refleja en un incremento del valor registrado por el ADC.

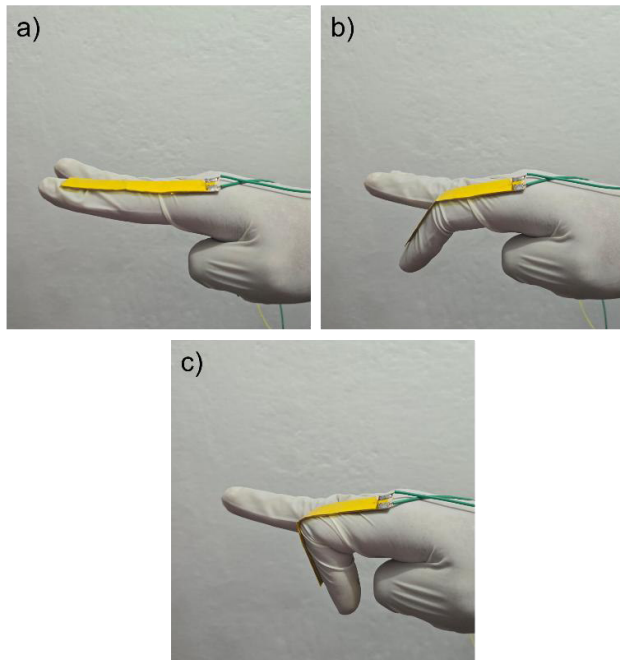


Figura 4. Estados de flexión del dedo con sensor flexible LIG/PI: (a) reposo, (b) flexión ligera y (c) flexión pronunciada.

En reposo no hay continuidad (circuito abierto), lo que resulta en una lectura de voltaje y un dato de salida cercano a

cero. Los valores de resistencia aproximados del sensor para cada estado fueron: Reposo (circuito abierto), Flexión Ligera ( $\sim 15 \Omega$ ) y Flexión Pronunciada ( $\sim 3 \Omega$ ).

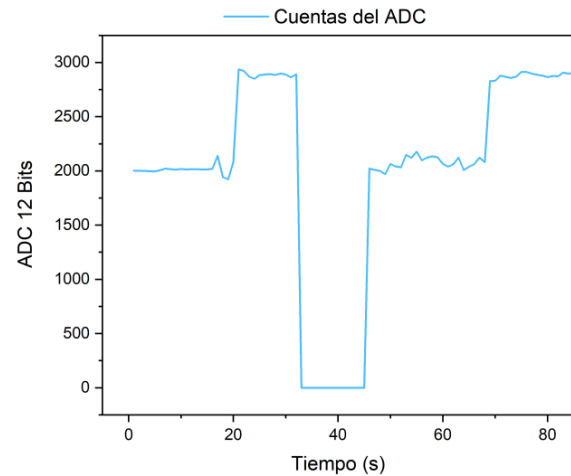


Figura 5. Variación de la lectura del ADC (12 bits, ESP32).

La gráfica  $V_{out}$ –tiempo (Figura 6) muestra transiciones rápidas entre tres estados, seguidas de segmentos de nivel estable mientras se mantiene la flexión mecánica; los intervalos sombreados identifican reposo (0 V, línea roja punteada), flexión ligera ( $\approx 1.5$  V) y flexión elevada ( $\approx 2.5$  V), en concordancia con la ecuación (1), al aplicar flexión disminuye  $R_{sensor}$  y  $V_{out}$  aumenta al medirse sobre  $R_{fija}$ . Esta representación temporal permite fijar los umbrales operativos para cada estado y verificar la respuesta del sensor directamente desde la señal de salida.

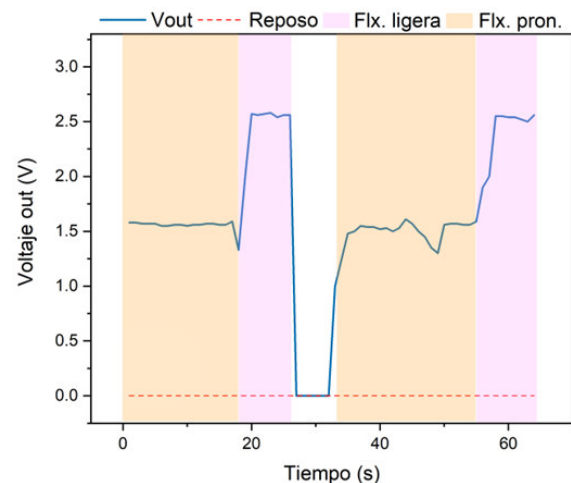


Figura 6. Transiciones entre reposo, presión ligera y presión elevada con referencia a 0 V.



Para garantizar la trazabilidad y facilitar el análisis cuantitativo, el sistema registra los datos en un archivo .CSV con las columnas timestamp, ADC\_counts, Vout\_V, Rsensor\_ohm y etiqueta\_evento. Este formato conserva el dato crudo (código del ADC) y las magnitudes derivadas (voltaje y resistencia), lo que permite recalibrar las mediciones si varían parámetros como  $V_{in}$  o  $R_{fija}$ , y asegura la comparabilidad entre distintos ensayos mediante criterios homogéneos. La evidencia conjunta de las señales representadas en las figuras 6 y 5 confirma la idoneidad de utilizar  $R_{fija} = 10 \Omega$ , ya que posiciona los niveles de voltaje bajo carga en un rango alto, pero sin saturación, optimizando así la resolución de la medida y la distinción entre los estados de reposo, presión ligera y presión elevada.

### 3.3. Análisis estructural del LIG en poliimida

La comparación de los difractogramas mostrados en la Figura 7 indica que la poliimida sin tratar (PI raw) presenta un pico ancho y poco definido con máximo en  $2\theta \approx 21^\circ$ , característico de una matriz mayoritariamente amorfa (Wu *et al.*, 2020). Tras la irradiación, el material resultante PI-LIG muestra un desplazamiento distintivo del pico a  $2\theta \approx 26.5^\circ$ , acompañado por un ensanchamiento del perfil y la aparición de un hombro. Estas modificaciones del perfil son coherentes con la formación de regiones con carácter gráfitico (relacionadas con el apilamiento laminar (002)) y con un incremento del orden de corto alcance en la zona transformada (Muttuqin *et al.*, 2017).

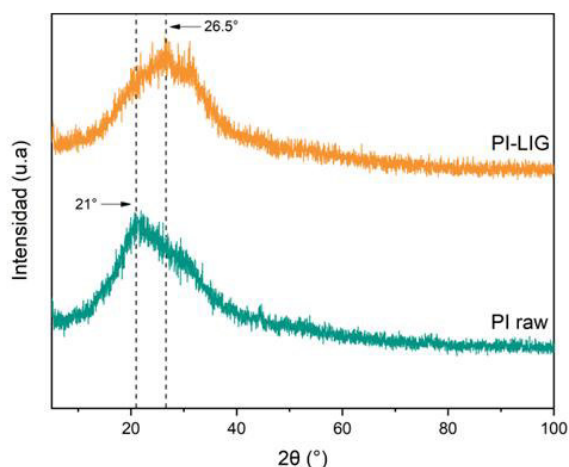


Figura 7. Patrones XRD comparativos: PI raw y PI-LIG

La persistencia de picos anchos y la ausencia de señales estrechas a ángulos mayores indican que no se desarrolla cristalización de largo alcance; el reordenamiento es superficial y limitado. En conjunto, la evolución del patrón respalda la conversión fototérmica hacia dominios  $sp^2$  y es consistente con la mejora de la conectividad eléctrica que habilita trayectorias de conducción sensibles a la compresión, base del comportamiento piezorresistivo del sensor.

## 4. Conclusiones

Este trabajo demostró la fabricación de un sensor capaz de medir flexiones mecánicas de los dedos de las manos a partir de grafeno inducido por láser de  $CO_2$  ( $10.6 \mu m$ ) sobre poliimida (Kapton®). Mediante el análisis de la matriz potencia-velocidad se identificó una ventana de operación estable alrededor del 7 % de potencia (3.5 W) y velocidades de 10–80 mm/s, seleccionándose 40 mm/s como condición óptima para obtener LIG uniforme en un patrón rectangular. Esta configuración permitió generar un material con morfología continua y elevada densidad gráfitica, evidenciada por difracción de rayos X y una resistencia eléctrica entre 3 y 15  $\Omega$  según el grado de flexión. Este valor se encuentra por debajo de los rangos típicos del orden de  $k\Omega$  reportados para sensores PI-LIG más porosos o de menor continuidad, lo cual se atribuye a la alta compactación del LIG y al diseño de doble capa enfrentada. En conjunto, la ruta basada en irradiación láser y procesamiento con ESP32 se consolidó como un método simple, robusto y escalable, con aplicaciones potenciales en sistemas portátiles de rehabilitación, control de interfaces humano-máquina y dispositivos de asistencia para robótica blanda. Este desarrollo presenta un gran potencial para el desarrollo de interfaces táctiles accesibles dirigidas a usuarios con movilidad reducida.

## Agradecimientos

Agradecemos el apoyo económico recibido a través de la beca de doctorado otorgada por SECIHTI (821314).

Reconocemos la invaluable colaboración de la Mtra. Yedid Del Ángel Monroy y del Ing. Mariano Augusto Castillo Maldonado, quienes aseguraron el correcto funcionamiento de las instalaciones del Centro de Electrónica y Desarrollo de Aplicaciones Inteligentes (CEDAI) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, donde se encuentra el Laboratorio de Fabricación y Caracterización de Semiconductores utilizado para este trabajo.

Asimismo, agradecemos la valiosa orientación del Dr. Juan Daniel Ramírez Zamora y del Mtro. José Manuel Fernández Ramírez en el uso del equipo CNC láser, ubicado en el taller de reparaciones de la Unidad Central de Laboratorios (UCL), de dicha institución.

## Referencias

- Chen, X., Gan, K. W., Pu, S. H., Jalalvand, M., y Hamilton, A. R. (2025). Piezoresistive laser-induced graphene as a low-cost strain sensor for composite structures. *Sensors and Actuators A: Physical*, p. 116776.
- El-Khozondar, Hala Jarallah and Mtair, Shady Y and Qoffa, Khaled O and Qasem, Omer I and Munyarawi, Ahmad H and Nassar, Yasser F and Bayoumi, Ehab HE and Abd El, Ahmed Abd El Baset and others (2024). A smart energy monitoring system using esp32 microcontroller. *e-Prime-Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, 9:100666.
- Han, R., Wang, L., Tang, X., Qian, J., Yu, J., Chen, X., y Huang, Y. (2021).



- Facile fabrication of rgo/lig-based temperature sensor with high sensitivity. *Materials Letters*, 304:130637.
- Huang, L., Tang, Y., Zhang, P., Li, Y., Liu, G., Zhang, Z., Zhang, Y., y Yang R. (2025). Flexible planar dual-mode capacitive sensor based on interdigital electrodes with vertical conductive ridges for human-computer interaction. *Chemical Engineering Journal*, p. 165659.
- Ibarra-García, V. G., Sánchez-Mendoza, A. V., Mendoza-Anaya, D., Vázquez-García, R. A., Alemán-Ayala, K., Ramírez-Cardona, M., Castaño-Meneses, V. M., (2021). One step mechanosynthesis of graphene oxide directly from graphite. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 29(5), 352–364.
- Lin, J., Peng, Z., Liu, Y., Ruiz-Zepeda, F., Ye, R., Samuel, E. L., Yacaman, M. J., Yakobson, B. I., y Tour, J. M. (2014). Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature communications*, 5(1):5714.
- Materón, E. M., de Azevedo, L. M. L., Dias, J. M., Pereira, K. C. R., Sousa, G. M., Dias, M. S., Maroneze, C. M., Dias, D., y Silva, C. d. C. C. (2025). Advancing biomedical analysis: Harnessing laser-induced graphene for next- gen of low-cost sensor technology. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis Open*, p. 100077.
- Moraila-Martínez, C. L., Rodríguez-Ortega, A., Rodríguez, N., Olguín-Iglesias, A., Vázquez-García, R. A., Reyes-Valderrama, M. I., Badillo-Hernández, J. A., Reséndiz-Trejo, Y., Rodríguez-Lugo, V., Alemán-Ayala, K., (2024). Biofabrication of silk fibers with enhanced conductivity through silkworm feeding with reduced graphene oxide: Implications for smart textile innovations. *ACS Applied Nano Materials* 7(6), 6229–6241.
- Muttaqin, Nakamura, T., Nishina, Y., y Sato, S. (2017). Chemical surface modification of graphene oxide by femtosecond laser pulse irradiation in aqueous suspensions. *Journal of Materials Science*, 52(2):749–759.
- Nankali, M., Soleimani, M., Enrique, P., y Peng, P. (2025). Direct laser synthesis, tuning, and patterning of metal nanoparticles-decorated graphene for flexible temperature sensors. *Materials Today Nano*, 30:100617.
- Thaloy, J., Jansengrat, P., Janratchakool, W., Nooyimsai, S., Krohkaew, J., Cris- napati, P. N., y Thwe, Y. (2023). Solar-powered iot charging system for esp32 in organic rice field. En *2023 18th International Joint Symposium on Artificial Intelligence and Natural Language Processing (iSAI-NLP)*, pp. 1–6. IEEE.
- Wu, X., Shu, C., He, X., Wang, S., Fan, X., Yu, Z., Yan, D., y Huang, W. (2020). Optically transparent and thermal-stable polyimide films derived from a semi-aliphatic diamine: synthesis and properties. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 221(5):1900506.
- Zhao, Y., Zhao, M., Guo, S., Chen, K., Guo, Y., y Zhao, J. (2025). Screen-printed cuo/lig nanocomposite-enabled bifunctional planar micro-supercapacitors with self-sensing piezoresistive capability. *Surfaces and Interfaces*, p. 106798.
- Zhu, X., Guo, X., Liang, Y., Chai, G., Han, T., Li, Y., Shen, S., y Zhang B. (2025). Microstructure selection and control of flexible laser-induced graphene (lig) based on strain response. *Journal of Manufacturing Processes*, 152:44–56.

A quien corresponda.

Tenemos el gusto de informarle que el trabajo con clave única: LXVIII-012104 y cuyo título es: Integración de sistemas embebidos de bajo costo para control térmico industrial, de los autores:

1. Jesus Alejandro Trejo Bautista (Presentador)  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
2. Jorge Angel Badillo Hernandez  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
3. Esteban Rueda Soriano  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
4. Alejandro Olguín Iglesias  
Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo
5. Manuel Alejandro Ojeda Misses  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
6. Karina Aleman Ayala  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Fue presentado en formato tipo póster en la sesión de Instrumentación el día 16 de octubre de 2025 en Centro de Convenciones Estado de México dentro del programa del LXVIII Congreso Nacional de Física.

Se extiende la presente constancia el día 03 de noviembre de 2025.

ATENTAMENTE,

Por el Comité Científico:



Dr. Juan Carlos Martínez Orozco  
Vicepresidente  
Sociedad Mexicana de Física.



A quien corresponda.

Tenemos el gusto de informarle que el trabajo con clave única: LXVIII-011921 y cuyo título es: Grafeno inducido por láser (LIG) y ESP32: Una sinergia avanzada para sensores flexibles de alta sensibilidad en wearables, de los autores:

1. Jorge Angel Badillo Hernández (Presentador)  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
2. José Miguel Mejía Olguín  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
3. Esteban Rueda Soriano  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
4. Alejandro Olguín Iglesias  
Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo
5. Manuel Alejandro Ojeda Misses  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
6. Karina Alemán Ayala  
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Fue presentado en formato tipo póster en la sesión de Instrumentación el día 16 de octubre de 2025 en Centro de Convenciones Estado de México dentro del programa del LXVIII Congreso Nacional de Física.

Se extiende la presente constancia el día 03 de noviembre de 2025.

ATENTAMENTE,

Por el Comité Científico:



Dr. Juan Carlos Martínez Orozco  
Vicepresidente  
Sociedad Mexicana de Física.





August 2025

**TO WHOM IT MAY CONCERN**

P r e s e n t

This is to certify that *Jorge Angel Badillo Hernández, Siham Mebarek, Lidia Lizbeth Hernández, Almudena Rivadeneyra, María Isabel Reyes Valderrama, Alejandro Olguín Iglesias, Noel Rodriguez, Rosa A. Vazquez García, Ventura Rodríguez Lugo, Mattia Bramin, Carmen L. Moraila Martinez, Karina Aléman Ayala* presented the contribution: **FUNCTIONAL ANALYSIS OF THE CS-PEG-LrGO THERMAL SENSING MATERIAL: FOCUS ON ELECTRICAL IMPEDANCE AND AC RESPONSE** as Poster modality, in the *G7. Current Developments In Semiconductor Materials And Their Applications: Innovative Synthesis Methods, Importance Of Defects, Theoretical Perspectives, And Upcoming Challenges* Symposium at the **33rd International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 17th to 21st, 2025.

Sincerely,

  
**Dra. Cecilia Noguez Garrido**  
*SMMater President*



El Consejo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Hidalgo  
otorga la presente

# CONSTANCIA

a: Jorge Angel Badillo Hernández

Por participar en la sección COLLOQUIUM  
de Divulgación Científica con la charla:

“Reducción de Óxido de Grafeno Mediante Técnicas Láser: De  
LightScribe al CO<sub>2</sub>, Velocidad y Potencia como Claves”

San Agustín Tlaxiaca, Hgo a 01 de julio de 2025



Dr. Francisco Patiño Cardona  
Director General de CITNOVA



Dra. Carmen Cortés López  
Dir. de difusión y div.  
CITNOVA

21-23 MAYO 2025 León, Guanajuato

*Otorga el presente  
**Reconocimiento**  
por su valiosa participación a:*

Karina Alemán Ayala, Carmen Lucia Moraila Martínez, Alejandro Rodríguez Ortega,  
Alejandro Olguín Iglesias, Alan Gonzalez Islas, Noel Rodriguez y Jorge Ángel Badillo  
Hernandez

Por el trabajo:

**GENERACIÓN DE TEXTILES ELECTRÓNICOS A PARTIR DE FIBRAS DE SEDA MODIFICADAS  
CON ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO**



**Dra. Amalia Martínez García**  
Directora General del CIO



**Dra. María Eugenia Sánchez Morales**  
Representante del Comité Organizador

*María Teresa Gutiérrez de MacGregor*  
Geógrafa Mexicana







otorgan el presente

## RECONOCIMIENTO

a

**Jorge Angel Badillo Hernández**

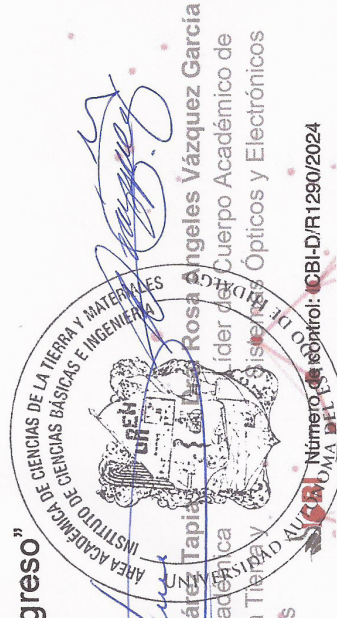
por su valiosa presentación del póster científico titulado “**Caracterización Eléctrica de Materiales semiconductores: Aplicación del Método de Cuatro Puntas**”, cuya autoría se comparte con: Esteban Rueda Soriano, Maria Isabel Reyes Valderrama y Karina Alemán Ayala, en el Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, efectuada el día 20 de septiembre de 2024 en el marco de las actividades realizadas durante el **XVII Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales**, llevado a cabo del 18 al 20 de septiembre de 2024.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 20 de septiembre de 2024.

Atentamente  
“Amor, Orden y Progreso”

Mtro. Gabriel Vázquez Rodríguez  
Director del Instituto de Ciencias  
Básicas e Ingeniería

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia  
Jefe del Área Académica  
de Ciencias de la Tierra y  
Materiales





August 2024

**TO WHOM IT MAY CONCERN**

P r e s e n t

This is to certify that *Jorge Angel Badillo Hernández, María Isabel Reyes Valderrama, Alejandro Olguín Iglesias, Ventura Rodriguez Lugo, Rosa Angeles Vázquez García, Andrea Gabriela Fletes Gomez, Fernando Bustamante García, Karina Aleman* presented the contribution: **ADVANCES IN THE GENERATION OF REDUCED GRAPHENE OXIDE USING LASERTECHNOLOGY** as **Poster** modality, in the *D2. Functional Metal and Related Oxide Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Applications* Symposium at the **32nd International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2024.

Sincerely,

**Jesús González Hernández**  
*President*







La Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo a través del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

otorga el presente

## Reconocimiento

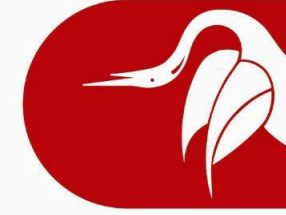
a  
**Jorge Angel Badillo Hernández**

Por su destacada participación en el concurso de Cartel científico presentando el trabajo titulado “Avances en la Reducción por Láser para Aplicaciones Médicas y Tecnológicas” dentro del marco de actividades del Tercer Congreso Estatal de Investigación en Ciencias de los Materiales, compartiendo autoría con “J.A. Badillo Hernández, M. I. Reyes Valderrama, A. Olguín Iglesias, V. Rodríguez Lugo, R. A. Vázquez García, K. Alemán Ayala” efectuado de manera virtual y organizado por el Capítulo Estudiantil Hidalgo-SMMater, durante los días de 25 y 26 de abril de 2024.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 08 de mayo 2024.

Atentamente

“Amor, Orden y Progreso”



Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del Instituto de  
Ciencias Básicas e  
Ingeniería

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia  
Jefe del Área Académica de  
Ciencias de la Tierra y  
Materiales

Víctor Javier Garrido Hernández  
Presidente del Capítulo  
Estudiantil UAEEH-SMMater

Dr. Juan Manuel Mora Hernández  
Coordinador de los Capítulos  
Estudiantiles de la Sociedad  
Mexicana de Materiales

otorgan el presente

# Reconocimiento

a

**Jorge Ángel Badillo Hernández**

Por la presentación en póster de manera oral “**Estudio espectroscópico de un compuesto formado por quitosano-polietilenglicol-ogr para su posible aplicación médica**” cuya autoría se comparte con: J. A. Badillo Hernández, M. I. Reyes Valderrama, V. Rodriguez Lugo, R. A. Vázquez García, Y. Reséndiz Trejo, A. Olguín Iglesias y K. Alemán Ayala, misma que se efectuó de manera virtual, durante el **VII Seminario Regional de Materiales Avanzados**, organizado por el Cuerpo Académico de Materiales Avanzados perteneciente al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 23 de octubre de 2023.

Atentamente

“Amor, Orden y Progreso”

  
Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del Instituto de Ciencias  
Básicas e Ingeniería

  
Dr. Ventura Rodríguez Lugo  
Líder del Cuerpo Académico de  
Materiales Avanzados

  
Dr. Félix Sánchez De Jesús  
Jefe de Área Académica de  
Ciencias de la Tierra y Materiales



August 2023

**TO WHOM IT MAY CONCERN**

P r e s e n t

This is to certify that *Jorge Angel Badillo Hernández, María Isabel Reyes Valderrama, Esteban Rueda Soriano, Ventura Rodriguez Lugo, Rosa Vazquez, María Aurora Veloz Rodríguez, Yaneli Reséndiz, Karina Aleman* presented the contribution: **STUDY OF ELECTRICAL PROPERTIES OF FILMS BASED ON AN rGO/CHITOSAN/PEGCOMPOSITE** as **Poster** modality, in the *E3. Structural Chemical Characterization of Metal Alloys* Symposium at the **31st International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 13th to 18th, 2023.

Sincerely,

**Jesús González Hernández**  
*President*





otorgan el presente

# Reconocimiento

## a

### Jorge Ángel Badillo Hernández

Por la presentación en póster de manera oral "Estudio de propiedades eléctricas de películas basadas en un compuesto de óxido de grafeno reducido y quitosano", cuya autoría se comparte con: K. Alemán Ayala, M. I. Reyes Valderrama, E. Rueda Soriano, V. Rodríguez Lugo, R. A. Vázquez García, M. A. Veloz Rodríguez y Y. Reséndiz Trejo, misma que se efectuó de manera virtual, durante el VI Seminario Regional de Materiales Avanzados, organizado por el Cuerpo Académico de Materiales Avanzados perteneciente al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales del 5 al 7 de octubre de 2022.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 7 de octubre de 2022.

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del Instituto de Ciencias  
Básicas e Ingeniería

Dr. Ventura Rodríguez Lugo  
Líder del Cuerpo Académico de  
Materiales Avanzados

Dr. Félix Sánchez De Jesús  
Jefe de Área Académica de  
Ciencias de la Tierra y Materiales





**TEMÁTICA:** LOS MATERIALES AVANZADOS Y SU IMPACTO EN LA GENERACIÓN DEL CONOCIMIENTO



Otorgan el presente

## RECONOCIMIENTO

a  
**Jorge Ángel Badillo Hernández**

Por la presentación del trabajo “Síntesis y caracterización de un compuesto de óxido de grafeno reducido/hidrogel de quitosano para su posible uso en dispositivos electrónicos”, cuya autoría se comparte con: *M. I. Reyes Valderrama, C.L. Moraila Martínez, N. Rodríguez Santiago, V. Rodríguez Lugo, E. Rueda Soriano y K. Alemán Ayala*, misma que se efectuó de manera virtual, durante el **V Seminario Regional de Materiales Avanzados**, organizado por el Cuerpo Académico de Materiales Avanzados perteneciente al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales del 6 al 8 de octubre de 2021.

Mineral de la Reforma, Hgo., 7 de octubre de 2021.

Atentamente

“Amor, Orden y Progreso”

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
**Director del ICBI**

Dr. Ventura Rodríguez Lugo  
**Líder del Cuerpo Académico de Materiales Avanzados**

Dr. Félix Sánchez De Jesús  
**Jefe de AACTyM**

 **ICBI** Número de control: ICBI-AACTyM/1997

## Referencias

- [1] Magatte N Gueye, Alexandre Carella, Jérôme Faure-Vincent, Renaud Demadrille, and Jean-Pierre Simonato. Progress in understanding structure and transport properties of pedot-based materials: A critical review. *Progress in Materials Science*, 108:100616, 2020.
- [2] Ruping Liu, Liang He, Meijuan Cao, Zhicheng Sun, Ruiqi Zhu, and Ye Li. Flexible temperature sensors. *Frontiers in Chemistry*, 9:539678, 2021.
- [3] Xueli Nan, Xin Wang, Tongtong Kang, Jiale Zhang, Lanxiao Dong, Jinfeng Dong, Peng Xia, and Donglai Wei. Review of flexible wearable sensor devices for biomedical application. *Micromachines*, 13(9):1395, 2022.
- [4] Jiaqi Li, Zhengping Fang, Dongsong Wei, and Yan Liu. Flexible pressure, humidity, and temperature sensors for human health monitoring. *Advanced healthcare materials*, 13(31):2401532, 2024.
- [5] Lin Liu, Yingying Dou, Junhua Wang, Yan Zhao, Wenwen Kong, Chaoyan Ma, Donglin He, Hongguang Wang, Huimin Zhang, Aimin Chang, and Pengjun Zhao. Recent advances in flexible temperature sensors: Materials, mechanism, fabrication, and applications. *Advanced Science*, 11(36):2405003, 2024.
- [6] Rodrigo G Ferreira, Abílio P Silva, and João Nunes-Pereira. Current on-skin flexible sensors, materials, manufacturing approaches, and study trends for health monitoring: A review. *ACS sensors*, 9(3):1104–1133, 2024.
- [7] Tao Zeng, Yufeng Wu, and Ming Lei. Developments and challenges of advanced flexible electronic materials for medical monitoring applications. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 7(5):141, 2024.
- [8] Johanna Zikulnig, Lukas Neumaier, Martin Lenzhofer, Sandro Carrara, and Jürgen Kosel. Laser-induced graphene on chitosan: an enabling technology for sustainable resistive humidity sensors. *IEEE Sensors Letters*, 7(9):1–4, 2023.
- [9] Zihao Li, Libei Huang, Le Cheng, Weihua Guo, and Ruquan Ye. Laser-induced graphene-based sensors in health monitoring: Progress, sensing mechanisms, and applications. *Small Methods*, 8(11):2400118, 2024.



- [10] Eoghan Vaughan, Chiara Santillo, Alessandra Imbrogno, Gennaro Gentile, Aidan J Quinn, Saulius Kaciulis, Marino Lavorgna, and Daniela Iacopino. Direct laser writing of chitosan–borax composites: Toward sustainable electrochemical sensors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(37):13574–13583, 2023.
- [11] Hassan Hamidi, Juliette Levieux, Cathal Larrigy, Alida Russo, Eoghan Vaughan, Richard Murray, Aidan J Quinn, and Daniela Iacopino. Laser induced graphene (lig) biosensors derived from chitosan: Towards sustainable and green electronics. *Biosensors and Bioelectronics: X*, 15:100403, 2023.
- [12] Qian-Ming Huang, Huiru Yang, Shaogang Wang, Xu Liu, Chunjian Tan, Anxin Luo, Siyuan Xu, Guoqi Zhang, and Huaiyu Ye. Laser-induced graphene formation on chitosan derivatives toward ecofriendly electronics. *ACS Applied Nano Materials*, 6(12):10453–10465, 2023.
- [13] Usama Zafar, Prince Kumar Rai, Ankur Gupta, Jan G Korvink, Vlad Badilita, and Monsur Islam. Laser-induced copper/carbon nanocomposite from anodically electrodeposited chitosan for h2o2 sensing. *C*, 10(2):28, 2024.
- [14] José Ribamar Paiva Junior, Eric Paiva Bandeira, Matheus X Oliveira, and Judith Pessoa Andrade Feitosa. Impact of polyethylene glycol molar mass on physicochemical properties and protein interaction of chitosan-based nanoparticle. *Journal of Molecular Liquids*, page 128307, 2025.
- [15] Yong Zhang, Yi Li, Weiwei Liu, Chen Yu, Fei Yang, Chuan Chen, and Liqiang Cao. Laser-induced graphene and laser-induced graphene/carbon nanotube-based sensors for temperature and strain sensing. *Flexible and Printed Electronics*, 10(1):015009, 2025.
- [16] Stephen Ornes. Laser-induced graphene points to sustainable electronics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 122(22):e2511902122, 2025.
- [17] Dae-Hyeong Kim, Roozbeh Ghaffari, Nanshu Lu, and John A Rogers. Flexible and stretchable electronics for biointegrated devices. *Annual review of biomedical engineering*, 14(1):113–128, 2012.
- [18] Sun-Jun Park, Joshua Kim, Michael Chu, and Michelle Khine. Flexible piezoresistive pressure sensor using wrinkled carbon nanotube thin films for human physiological signals. *Advanced Materials Technologies*, 3(1):1700158, 2018.
- [19] Xuguang Sun, Chunkai Wang, Cheng Chi, Ning Xue, and Chang Liu. A highly-sensitive flexible tactile sensor array utilizing piezoresistive carbon nanotube–polydimethylsiloxane composite. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 28(10):105011, 2018.
- [20] Rui Yu, Tiancheng Xia, Bang Wu, Jun Yuan, Lijun Ma, Gary J Cheng, and Feng Liu. Highly sensitive flexible piezoresistive sensor with 3d conductive network. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(31):35291–35299, 2020.

- [21] Cláudia S Buga and Júlio C Viana. Development and characterization of flexible carbon temperature sensors: a study on different inks and sensor designs. *Sensors and Actuators A: Physical*, 378:115823, 2024.
- [22] Shihui Yu, Shuailong Wang, Le Zhao, Shuai Shi, Lulu Wang, and Haoran Zheng. Ultra-flexible transparent temperature sensor with laser-direct writing of silver nanowire electrodes. *Inorganic Chemistry Communications*, 170:113219, 2024.
- [23] Shuo Li, Jiabin Sun, Feng Tong, Guo Chen, Zhefu Mu, Xiaoqiang Zhang, Sheng Huang, Zheng Chen, Lei Xu, Changyun Li, et al. Smart temperature sensors based on flexible cb/tpu/pvdf membranes for eliminating pressure interference. *Chemical Engineering Journal*, 511:162176, 2025.
- [24] Wei Gao. The chemistry of graphene oxide. In *Graphene oxide*, pages 61–95. Springer, 2015.
- [25] Ji Chen, Bowen Yao, Chun Li, and Gaoquan Shi. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64:225–229, 2013.
- [26] Sasha Stankovich, Dmitriy A Dikin, Richard D Piner, Kevin A Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T Nguyen, and Rodney S Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7):1558–1565, 2007.
- [27] Hareema Saleem, Mobeem Haneef, and Hina Y Abbasi. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 204:1–7, 2018.
- [28] Mykhailo Savchak, Nikolay Borodinov, Ruslan Burtovyy, Mark Anayee, Kesong Hu, Ruilong Ma, Anise Grant, Hongmei Li, Daniel B Cutshall, Yimei Wen, et al. Highly conductive and transparent reduced graphene oxide nanoscale films via thermal conversion of polymer-encapsulated graphene oxide sheets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(4):3975–3985, 2018.
- [29] Maxim Fatkullin, Dmitry Cheshev, Andrey Averkiev, Alina Gorbunova, Gennadiy Murastov, Jianxi Liu, Pavel Postnikov, Chong Cheng, Raul D Rodriguez, and Evgeniya Sheremet. Photochemistry dominates over photothermal effects in the laser-induced reduction of graphene oxide by visible light. *Nature Communications*, 15(1):9711, 2024.
- [30] Emmanuel Kymakis, Constantinos Petridis, Thomas D Anthopoulos, and Emmanuel Stratakis. Laser-assisted reduction of graphene oxide for flexible, large-area optoelectronics. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 20(1):106–115, 2013.
- [31] Kuo-Yuan Hwa, Ravikumar Murugan, Shih-Feng Tseng, Aravindan Santhan, and Jhih-Yi Lin. Laser-induced reduced graphene oxide for high-performance electrochemical sensors of antipyretic drug in real samples. *Environmental Science: Nano*, 11(3):951–968, 2024.



- [32] Virginia Sáez, Estíbaliz Hernáez, and Leyre López. Liberación controlada de fármacos. aplicaciones biomédicas. *Revista iberoamericana de polímeros*, 4(2):111–122, 2003.
- [33] Diana Soto and Haydée Oliva. Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón: Una revisión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y materiales*, 32(2):154–175, 2012.
- [34] H Hernández Cocolletzi, E Águila Almanza, O Flores Agustin, EL Viveros Nava, and E Ramos Cassellis. Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Superficies y vacío*, 22(3):57–60, 2009.
- [35] Inmaculada Aranaz, Andrés R Alcántara, María Concepción Civera, Concepción Arias, Begoña Elorza, Angeles Heras Caballero, and Niuris Acosta. Chitosan: An overview of its properties and applications. *Polymers*, 13(19):3256, 2021.
- [36] Zhenzhen Zhao, Zihao Qin, Tianqing Zhao, Yuanyuan Li, Zhaosheng Hou, Hui Hu, Xiaofang Su, and Yanan Gao. Crosslinked biodegradable hybrid hydrogels based on poly (ethylene glycol) and gelatin for drug controlled release. *Molecules*, 29(20):4952, 2024.
- [37] Natalija Gorochovceva, Ruta Kulbokaite, R Judkenas, and Ricardas Makuska. Synthesis and study of chitosan and poly (ethylene glycol) graft copolymers containing triazine moiety. *Chemija*, 15(1):22–27, 2004.
- [38] Rabab Asmat, Ariba Farooq, Atif Islam, Chaman Ara, Nusrat Shafiq, Faiza Imtiaz, Rafi Ullah Khan, Osama A Mohammed, and Munawar Iqbal. Graphene oxide-reinforced chitosan/polyethylene glycol/poly (acrylic acid) ternary blend hydrogels: A promising material for biomedical applications. *Environmental Technology & Innovation*, page 104430, 2025.
- [39] Danny Moncada, Rebeca Bouza, Maite Rico, Saddys Rodríguez-Llamazares, Natalia Pettinelli, Alana Aragón-Herrera, Sandra Feijóo-Bandín, Oreste Gualillo, Francisca Lago, Yousof Farrag, et al. Injectable carrageenan/green graphene oxide hydrogel: A comprehensive analysis of mechanical, rheological, and biocompatibility properties. *Polymers*, 16(16):2345, 2024.
- [40] Gabriel Pinto. Testing the electrical resistivity of wax and copper composites. *Journal of chemical education*, 73(7):683, 1996.
- [41] Xiluan Wang, Hua Bai, Zhiyi Yao, Anran Liu, and Gaoquan Shi. Electrically conductive and mechanically strong biomimetic chitosan/reduced graphene oxide composite films. *Journal of Materials Chemistry*, 20(41):9032–9036, 2010.
- [42] Richard Justin and Biqiong Chen. Strong and conductive chitosan–reduced graphene oxide nanocomposites for transdermal drug delivery. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(24):3759–3770, 2014.

- [43] Xinyue Li, Tianrui Cui, Xin Li, Houfang Liu, Ding Li, Jinming Jian, Zhen Li, Yi Yang, and Tianling Ren. Wearable temperature sensors based on reduced graphene oxide films. *Materials*, 16(17): 5952, 2023.
- [44] Nikolaos Argirusis, Achilleas Achilleos, Niyaz Alizadeh, Christos Argirusis, and Georgia Sourkouni. Ir sensors, related materials, and applications. *Sensors*, 25(3):673, 2025.
- [45] Ammar Al-Hamry, Yang Pan, Mahfujur Rahaman, Oleksandr Selyshchev, Christoph Tegenkamp, Dietrich RT Zahn, Igor A Pasti, and Olfa Kanoun. Toward humidity-independent sensitive and fast response temperature sensors based on reduced graphene oxide/poly (vinyl alcohol) nanocomposites. *ACS applied electronic materials*, 6(6):4718–4734, 2024.
- [46] Marko Petkovšek, Mitja Nemec, and Peter Zajec. Algorithm execution time and accuracy of ntc thermistor-based temperature measurements in time-critical applications. *Mathematics*, 9(18): 2266, 2021.
- [47] Shengduo Xu, Xiao-Lei Shi, Matthew Dargusch, Chongan Di, Jin Zou, and Zhi-Gang Chen. Conducting polymer-based flexible thermoelectric materials and devices: from mechanisms to applications. *Progress in Materials Science*, 121:100840, 2021.
- [48] Runfeng Xiao, Xiaoyan Zhou, Chan Zhang, Xi Liu, Shaobo Han, and Canyan Che. Organic thermoelectric materials for wearable electronic devices. *Sensors*, 24(14):4600, 2024.
- [49] Qingping Wang, Chris R Bowen, and Ventsislav K Valev. Plasmonic-pyroelectric materials and structures. *Advanced Functional Materials*, 34(21):2312245, 2024.
- [50] Bin Xu, Qinqin Wu, and Yuanqing Wang. Pyroelectric infrared sensor with high absorptivity graphene electrodes. *Applied Optics*, 58(27):7466–7471, 2019.
- [51] Rubén Usamentiaga, Pablo Venegas, Jon Guerediaga, Laura Vega, Julio Molleda, and Francisco G Bulnes. Infrared thermography for temperature measurement and non-destructive testing. *Sensors*, 14(7):12305–12348, 2014.
- [52] Jung Jun Bae, Jung Hyun Yoon, Sooyeon Jeong, Byoung Hee Moon, Joong Tark Han, Hee Jin Jeong, Geon-Woong Lee, Ha Ryong Hwang, Young Hee Lee, Seung Yol Jeong, et al. Sensitive photo-thermal response of graphene oxide for mid-infrared detection. *Nanoscale*, 7(38):15695–15700, 2015.
- [53] Yaping Zang, Fengjiao Zhang, Chong-an Di, and Daoben Zhu. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications. *Materials Horizons*, 2:140–156, 2015.
- [54] Jiarui Zhang, Yuqing Liu, Jichao Li, Hao Zhou, Jianan Ma, Ang Li, Yiting Wang, Haosheng Zhu, Dongdong Han, and Yonglai Zhang. Direct laser patterning of free-standing RGO electrodes for

- wearable capacitive pressure sensors. *IEEE Photonics Technology Letters*, 34(24):1361–1364, 2022.
- [55] Arsalan Ahmed, Yunming Jia, Yi Huang, Nazakat Ali Khoso, Hridam Deb, Qinguo Fan, and Jianzhong Shao. Preparation of PVDF-TrFE based electrospun nanofibers decorated with PEDOT-CNT/rGO composites for piezo-electric pressure sensor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(15):14007–14021, 2019.
- [56] Akbar Bagri, Cecilia Mattevi, Muge Acik, Yves J Chabal, Manish Chhowalla, and Vivek B Shenoy. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature chemistry*, 2(7):581–587, 2010.
- [57] Denis A Sokolov, Kristin R Shepperd, and Thomas M Orlando. Formation of graphene features from direct laser-induced reduction of graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(18):2633–2636, 2010.
- [58] Rakesh Arul, Reece N Oosterbeek, John Robertson, Guangyuan Xu, Jianyong Jin, and M Cather Simpson. The mechanism of direct laser writing of graphene features into graphene oxide films involves photoreduction and thermally assisted structural rearrangement. *Carbon*, 99:423–431, 2016.
- [59] Li Huarui, Chen Lihung, and Dong Kezhu. The change of temperature coefficient of resistance of amorphous film (mi, cr, fe) 75si25 with tempering temperature and non-crystallinity. In *Rapidly Quenched Metals*, pages 1059–1062. Elsevier, 1985.
- [60] Luzhen Hao, Xue Xiao, Yanan Wu, Kaimin Zhang, Rui Li, Hao Tian, Yanqing Ma, and Lei Ma. Fast response temperature sensor based on reduced graphene oxide through electron beam direct writing. *Sensors and Actuators A: Physical*, 376:115669, 2024.
- [61] William Bolton. *Programmable logic controllers*. Newnes, 2015.
- [62] D Triyono, SN Fitria, and U Hanifah. Dielectric analysis and electrical conduction mechanism of  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$  ceramics. *RSC advances*, 10(31):18323–18338, 2020.
- [63] Shweta Dhiman, Ramcharan Meena, Nirmal Manyani, and SK Tripathi. Investigating the temperature and frequency dependence of dielectric response using ac impedance spectroscopy on  $\text{SnO}_2$ . *Surfaces and Interfaces*, 42:103362, 2023.
- [64] Kyung Ho Kim, Samuel Lara-Avila, Hans He, Hojin Kang, Sung Ju Hong, Min Park, Johnas Eklöf, Kasper Moth-Poulsen, Satoshi Matsushita, Kazuo Akagi, et al. Probing variable range hopping lengths by magneto conductance in carbonized polymer nanofibers. *Scientific Reports*, 8(1):4948, 2018.

- [65] Heng Liu, Alexandre Pourret, and Philippe Guyot-Sionnest. Mott and efros-shklovskii variable range hopping in cdse quantum dots films. *ACS Nano*, 4(9):5211–5216, 2010.
- [66] Shunji Bando, Shigenori Numao, and Sumio Iijima. Variable-range hopping conduction in the assembly of boron-doped multiwalled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(32):11763–11766, 2007.
- [67] Jake Entwistle, Ruihuan Ge, Kunal Pardikar, Rachel Smith, and Denis Cumming. Carbon binder domain networks and electrical conductivity in lithium-ion battery electrodes: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 166:112624, 2022.
- [68] Krishna Kumar, Ram Shringar Rao, Omprakash Kaiwartya, M. Shamim Kaiser, and Sanjeevikumar Padmanaban. Chapter 4 - evolution of high efficiency passivated emitter and rear contact (perc) solar cells. In *Sustainable Developments by Artificial Intelligence and Machine Learning for Renewable Energies*, pages 63–129. Elsevier, 2022.
- [69] Sarah Gruber and Angela Nickel. Toxic or not toxic? the specifications of the standard iso 10993-5 are not explicit enough to yield comparable results in the cytotoxicity assessment of an identical medical device. *Frontiers in medical technology*, 5:1195529, 2023.
- [70] Ilijana Kovrljija, Ksenia Menshikh, Hugo Abreu, Andrea Cochis, Lia Rimondini, Olivier Marsan, Christian Rey, Christèle Combes, Janis Locs, and Dagnija Loca. Challenging applicability of iso 10993-5 for calcium phosphate biomaterials evaluation: Towards more accurate in vitro cytotoxicity assessment. *Biomaterials Advances*, 160:213866, 2024.
- [71] Girish K Srivastava, Maria L Alonso-Alonso, Ivan Fernandez-Bueno, Maria T Garcia-Gutierrez, Fernando Rull, Jesús Medina, Rosa M Coco, and J Carlos Pastor. Comparison between direct contact and extract exposure methods for pfo cytotoxicity evaluation. *Scientific Reports*, 8(1):1425, 2018.
- [72] Milena Chraniuk, Mirosława Panasiuk, Lilit Hovhannisyan, Sabina Żołędowska, Dawid Nidzworski, Lidia Ciołek, Anna Woźniak, Zbigniew Jaegermann, Monika Biernat, and Beata Gromadzka. The preliminary assessment of new biomaterials necessitates a comparison of direct and indirect cytotoxicity methodological approaches. *Polymers*, 14(21):4522, 2022.
- [73] Yu Zeng, Xizhao Wang, Jizhou Wang, Renhui Yi, Hao Long, Mingfeng Zhou, Qisheng Luo, Zhihao Zhai, Ye Song, and Songtao Qi. The tumorigenicity of glioblastoma cell line u87mg decreased during serial in vitro passage. *Cellular and Molecular Neurobiology*, 38(6):1245–1252, 2018.
- [74] Emily Luc, Bashar Aziz, Yoosuk Kim, Marcus Lespasio, Philomena Jombo, Silviya P Zustiak, and Irma Kuljanishvili. Cell spreading and viability on single-walled carbon nanotube/zinc oxide nanowire heterostructures synthesized by chemical vapor deposition. *Frontiers in Carbon*, 3:1400664, 2024.

- [75] Anna Ligasová and Karel Koberna. Dna dyes—highly sensitive reporters of cell quantification: comparison with other cell quantification methods. *Molecules*, 26(18):5515, 2021.
- [76] R Larsson and Peter Nygren. A rapid fluorometric method for semiautomated determination of cytotoxicity and cellular proliferation of human tumor cell lines in microculture. *Anticancer Research*, 9(4):1111–1119, 1989.
- [77] D Sánchez-Campos, MI Reyes-Valderrama, D Mendoza-Anaya, L Escobar-Alarcón, and V Rodríguez-Lugo. Enhanced methodology for graphene oxide transformation: Unraveling the effects of ultrasonication on morphological and structural characteristics. *MRS Advances*, 9(10): 743–748, 2024.
- [78] Carmen L Moraila-Martinez, Alejandro Rodríguez-Ortega, Noel Rodriguez, Alejandro Olguín-Iglesias, Rosa A Vazquez-García, María I Reyes-Valderrama, Jorge A Badillo-Hernández, Yaneli Reséndiz-Trejo, Ventura Rodríguez-Lugo, and Karina Alemán-Ayala. Biofabrication of silk fibers with enhanced conductivity through silkworm feeding with reduced graphene oxide: Implications for smart textile innovations. *ACS Applied Nano Materials*, 7(6):6229–6241, 2024.
- [79] D Sánchez-Campos, V Rodríguez-Lugo, FC Sánchez-Vargas, D Mendoza-Anaya, E Salinas-Rodriguez, L Escobar-Alarcon, and MI Reyes-Valderrama. Simple process and uncomplicated reduction of graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 242:122325, 2020.
- [80] Nurul Liyana Lukman Hekiem, Aliza Aini Md Ralib, Maziat Akmal Mohd Hatta, Farah B Ahmad, Anis Nurashikin Nordin, Rosminazuin Ab Rahim, and Nor Farahidah Za'bah. Effect of chitosan dissolved in different acetic acid concentration towards voc sensing performance of quartz crystal microbalance overlay with chitosan. *Materials Letters*, 291:129524, 2021.
- [81] Hellen Elizondo Castillo, Sergio Madrigal-Carballo, MARIANELLY ESQUIVEL, and Mary Lopretti. Hidrogeles híbridos de quitosano y polietilenglicol (quit: Peg) para potenciales aplicaciones biomédicas. *Universidad del País Vasco (España)*, 2021.
- [82] Jorge Ángel Badillo-Hernández, Siham Mebarek, Lidia Lizbeth Hernández, Almudena Rivadeneyra, María Isabel Reyes-Valderrama, Alejandro Olguín-Iglesias, Noel Rodriguez, Rosa Angeles Vazquez-García, Ventura Rodríguez-Lugo, Mattia Bramini, et al. Scalable wearable and biocompatible temperature sensor: Integrating laser-reduced graphene oxide on chitosan-peg membranes. *Advanced Materials Technologies*, page e01249, 2025.
- [83] Jorge Angel Badillo Hernández, Alejandro Olguín-Iglesias, José Miguel Mejía-Olguín, Ventura Rodríguez-Lugo, Karina Alemán-Ayala, et al. Sistema de interpretación de gestos manuales con sensores flexibles de grafeno sobre poliimida y adquisición en esp32. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 13(Especial4):133–138, 2025.

- [84] Andrea Capasso, João Rodrigues, Matteo Moschetta, Francesco Buonocore, Giuliana Faggio, Giacomo Messina, Min Jung Kim, Junyoung Kwon, Ernesto Placidi, Fabio Benfenati, Mattia Bramini, Gwan-Hyoung Lee, and Nicola Lisi. Interactions between primary neurons and graphene films with different structure and electrical conductivity. *Advanced Functional Materials*, 31(11): 2005300, 2021.
- [85] P Pérez-Martínez, JM Galvan-Miyoshi, and J Ortiz-López. Ultrasonic cavitation effects on the structure of graphene oxide in aqueous suspension. *Journal of Materials Science*, 51(24):10782–10792, 2016.
- [86] Khira Zlaoui Riahi, Nasr Sdiri, Dorra Jellouli Ennigrou, and Karima Horchani-Naifer. Investigations on electrical conductivity and dielectric properties of graphene oxide nanosheets synthesized from modified hummer's method. *Journal of Molecular Structure*, 1216:128304, 2020.
- [87] Bo Li, Di Wu, Kangyi Lu, Peng Xu, Gang Li, and Xiaoping Yang. Tailored interphase and thermal interface resistance of self-assembled thermally reduced graphene oxide–polyamide hybrid/epoxy composites with enhanced thermal conductivity. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(31): 47826, 2019.
- [88] Yong Lin, Zhikai Zeng, Jiarong Zhu, Song Chen, Xue Yuan, and Lan Liu. Graphene nanosheets decorated with zno nanoparticles: facile synthesis and promising application for enhancing the mechanical and gas barrier properties of rubber nanocomposites. *RSC advances*, 5(71):57771–57780, 2015.
- [89] Łukasz Haryński, Adrian Olejnik, Katarzyna Grochowska, and Katarzyna Siuzdak. A facile method for tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from uv–vis spectroscopy data. *Optical Materials*, 127:112205, 2022.
- [90] BA McKinnon and TC Choy. A tight binding model for the density of states of graphite-like structures, calculated using green's functions. *Australian journal of physics*, 46(5):601–612, 1993.
- [91] Pierre Delhaes. *Graphite and precursors*. CRC Press, 2000.
- [92] Akshay Mathkar, Dylan Tozier, Paris Cox, Peijie Ong, Charudatta Galande, Kaushik Balakrishnan, Arava Leela Mohana Reddy, and Pulickel M Ajayan. Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide. *The journal of physical chemistry letters*, 3(8):986–991, 2012.
- [93] Lucas Galhardo Pimenta Tienne, Ludmila da Silva Candido, Barbara de Salles Macena da Cruz, Fernanda Fabbri Gondim, Matheus Pereira Ribeiro, Renata Antoun Simao, Maria de Fátima Vieira Marques, and Sergio Neves Monteiro. Reduced graphene oxide synthesized by a new modified hummer's method for enhancing thermal and crystallinity properties of poly (vinylidene fluoride). *journal of materials research and technology*, 18:4871–4893, 2022.

- [94] Bing Zhao, Peng Liu, Yong Jiang, Dengyu Pan, Haihua Tao, Jinsong Song, Tao Fang, and Weiwu Xu. Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide. *Journal of power sources*, 198:423–427, 2012.
- [95] Vaibhav Verma, Luv Gurnani, Arpita Das, Nirma Kumari, Titas Dasgupta, and Amartya Mukhopadhyay. Reduced graphene oxides prepared via explosive and non-explosive thermal reduction: Structural evolution, functional properties and reinforcing efficacy. *Carbon*, 209:118007, 2023.
- [96] JC Silva Filho, EC Venancio, SC Silva, H Takiishi, LG Martinez, and RA Antunes. A thermal method for obtention of 2 to 3 reduced graphene oxide layers from graphene oxide. *SN Applied Sciences*, 2(8):1450, 2020.
- [97] Fatima Tuz Johra, Jee-Wook Lee, and Woo-Gwang Jung. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5):2883–2887, 2014.
- [98] Mukesh Singh, Asha Yadav, Shailendra Kumar, and Pratima Agarwal. Annealing induced electrical conduction and band gap variation in thermally reduced graphene oxide films with different sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> fraction. *Applied Surface Science*, 326:236–242, 2015.
- [99] Yan Shen, Songbo Yang, Peng Zhou, Qingqing Sun, Pengfei Wang, Li Wan, Jing Li, Liangyao Chen, Xianbao Wang, Shijin Ding, et al. Evolution of the band-gap and optical properties of graphene oxide with controllable reduction level. *Carbon*, 62:157–164, 2013.
- [100] Youssef Ait Hamdan, Samia Elouali, Nadia Eladlani, Bertrand Lefeuvre, Hassane Oudadesse, and Mohammed Rhazi. Investigation on akis granulifera (coleoptera, sahlberg, 1823) as a potential source of chitin and chitosan: Extraction, characterization and hydrogel formation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 252:126292, 2023.
- [101] Zélia Alves, Nuno M Ferreira, Paula Ferreira, and Cláudia Nunes. Design of heat sealable starch-chitosan bioplastics reinforced with reduced graphene oxide for active food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 291:119517, 2022.
- [102] Moacir Fernandes Queiroz, Karoline Rachel Teodosio Melo, Diego Araujo Sabry, Guilherme Lanz Sassaki, and Hugo Alexandre Oliveira Rocha. Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation? *Marine drugs*, 13(1):141–158, 2014.
- [103] Michel Bocourt Povea, Jeny Cruz Riñack, Nancy Bada Rivero, and Carlos Peniche Covas. Síntesis y caracterización de hidrogeles biocompatibles interpenetrados de quitosana y poliacrilamida. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 2008.
- [104] Ahmad Umar, Rajesh Kumar, Pravin S More, Ahmed A Ibrahim, Hassan Algadi, Mohsen A Alhamami, Sotirios Baskoutas, and Sheikh Akbar. Polyethylene glycol embedded reduced graphene



- oxide supramolecular assemblies for enhanced room-temperature gas sensors. *Environmental Research*, 236:116793, 2023.
- [105] Novesar Jamarun, Dinda Amelia, Upita Septiani, Vivi Sisca, et al. The effect of temperature on the synthesis and characterization of hydroxyapatite-polyethylene glycol composites by in-situ process. *Hybrid Advances*, 2:100031, 2023.
- [106] Hiroki Kiuchi, Weihua Kai, and Yoshio Inoue. Preparation and characterization of poly (ethylene glycol) crosslinked chitosan films. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(6):3823–3830, 2008.
- [107] Mónica Cobos, Bernardina González, M Jesús Fernández, and M Dolores Fernández. Study on the effect of graphene and glycerol plasticizer on the properties of chitosan-graphene nanocomposites via in situ green chemical reduction of graphene oxide. *International journal of biological macromolecules*, 114:599–613, 2018.
- [108] Jeffrey R Potts, Daniel R Dreyer, Christopher W Bielawski, and Rodney S Ruoff. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52(1):5–25, 2011.
- [109] Reina Araceli Mauricio-Sánchez, Ricardo Salazar, J Gabriel Luna-Bárcenas, and Arturo Mendoza-Galván. Ftir spectroscopy studies on the spontaneous neutralization of chitosan acetate films by moisture conditioning. *Vibrational Spectroscopy*, 94:1–6, 2018.
- [110] Nataša Stipanelov Vrandečić, Matko Erceg, Miće Jakić, and Ivka Klarić. Kinetic analysis of thermal degradation of poly (ethylene glycol) and poly (ethylene oxide) s of different molecular weight. *Thermochimica Acta*, 498(1-2):71–80, 2010.
- [111] Vasiliy Brusko, Artur Khannanov, Aydar Rakhmatullin, and Ayrat M Dimiev. Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide. *Carbon*, 229:119507, 2024.
- [112] Daniel R Dreyer, Sungjin Park, Christopher W Bielawski, and Rodney S Ruoff. The chemistry of graphene oxide. *Chemical society reviews*, 39(1):228–240, 2010.
- [113] Songfeng Pei and Hui-Ming Cheng. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9):3210–3228, 2012.
- [114] Sanjeev Rao, Jahnavee Upadhyay, Kyriaki Polychronopoulou, Rehan Umer, and Raj Das. Reduced graphene oxide: Effect of reduction on electrical conductivity. *Journal of Composites Science*, 2(2):25, 2018.
- [115] Henry Apsey, Donald Hill, Thomas M McCoy, Marcos Villeda-Hernandez, Charl FJ Faul, and Shirin Alexander. Conductive hydrophobic graphene oxide films via laser-scribed surface modification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 687:189–196, 2025.

- [116] Partha Sarathi Roy, Amalesh Samanta, Manabendra Mukherjee, Bappaditya Roy, and Abhishek Mukherjee. Designing novel ph-induced chitosan–gum odina complex coacervates for colon targeting. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(45):15728–15745, 2013.
- [117] Manimegalai Ganesan and Vinay A Juvekar. Reduction self-assembly of three-dimensional graphene hydrogels: Implication as adsorbents. *ACS Applied Nano Materials*, 3(11):10823–10834, 2020.
- [118] Vincenzina Barbera, Silvia Guerra, Luigi Brambilla, Mario Maggio, Andrea Serafini, Lucia Conzatti, Alessandra Vitale, and Maurizio Galimberti. Carbon papers and aerogels based on graphene layers and chitosan: Direct preparation from high surface area graphite. *Biomacromolecules*, 18(12):3978–3991, 2017.
- [119] Yongzheng Pan, Hongqian Bao, and Lin Li. Noncovalently functionalized multiwalled carbon nanotubes by chitosan-grafted reduced graphene oxide and their synergistic reinforcing effects in chitosan films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(12):4819–4830, 2011.
- [120] Xiaoming Yang, Yingfeng Tu, Liang Li, Songmin Shang, and Xiao-ming Tao. Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(6):1707–1713, 2010.
- [121] Hoai T Nguyen and Thanh N Truong. Nature of interlayer carbon–carbon covalent bonding in graphene-based materials. *Theoretical Chemistry Accounts*, 138:1–8, 2019.
- [122] Jiang-Bin Wu, Miao-Ling Lin, Xin Cong, He-Nan Liu, and Ping-Heng Tan. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 47(5):1822–1873, 2018.
- [123] Kunmo Chu, Sung-Chul Lee, Sangeui Lee, Dongearn Kim, Changyoul Moon, and Sung-Hoon Park. Smart conducting polymer composites having zero temperature coefficient of resistance. *Nanoscale*, 7(2):471–478, 2015.
- [124] Ji-Hyeon Lee, Do-Hyeong Kim, and Moon-Sung Kang. Surface-modified pore-filled anion-exchange membranes for efficient energy harvesting via reverse electrodialysis. *Membranes*, 13(12):894, 2023.
- [125] Rui Chen, Tao Luo, Da Geng, Zheng Shen, and Wei Zhou. Facile fabrication of a fast-response flexible temperature sensor via laser reduced graphene oxide for contactless human-machine interface. *Carbon*, 187:35–46, 2022.
- [126] Ronggang Han, Liang Wang, Xinling Tang, Jing Qian, Jiabing Yu, Xianping Chen, and Yexiong Huang. Facile fabrication of rgo/lig-based temperature sensor with high sensitivity. *Materials Letters*, 304:130637, 2021.

- [127] Wolfgang Klimm and Kawai Kwok. Mechanism of resistance relaxation and hysteresis in viscoelastic piezoresistive polymer nanocomposites. *International Journal of Mechanics and Materials in Design*, 18(4):769–783, 2022.
- [128] Quanyi Mu, Ting Hu, Xinya Tian, Tongchuan Li, and Xiao Kuang. The effect of filler dimensionality and content on resistive viscoelasticity of conductive polymer composites for soft strain sensors. *Polymers*, 15(16):3379, 2023.
- [129] Daniel Lordan, Micheal Burke, Mary Manning, Alfonso Martin, Andreas Amann, Dan O’Connell, Richard Murphy, Colin Lyons, and Aidan J Quinn. Asymmetric pentagonal metal meshes for flexible transparent electrodes and heaters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(5):4932–4940, 2017.
- [130] Iman Zare, Mojdeh Mirshafiei, Bahareh Kheilnezhad, Bahareh Farasati Far, Mahnaz Hassanpour, Esmail Pishbin, Shahrzad Sadat Eftekhari Vaghefi, Fatemeh Yazdian, Hamid Rashedi, Anwarul Hasan, Xiangdong Wang, Mohsen Adeli, and Pooyan Makvandi. Hydrogel-integrated graphene superstructures for tissue engineering: From periodontal to neural regeneration. *Carbon*, 223: 118970, 2024.
- [131] Todorka G. Vladkova. Surface engineered polymeric biomaterials with improved biocontact properties. *International Journal of Polymer Science*, 2010(1):296094, 2010.
- [132] Mariam Mir, Murtaza Najabat Ali, Afifa Barakullah, Ayesha Gulzar, Munam Arshad, Shizza Fatima, and Maliha Asad. Synthetic polymeric biomaterials for wound healing: a review. *Progress in Biomaterials*, 7:1–21, 2018.
- [133] May-Yuan Wong, Bahman Amini Horri, and Babak Salamatnia. Chapter 8 - grafted copolymerized chitosan and its applications as a green biopolymer. In Vijay Kumar Thakur, editor, *Biopolymer Grafting*, pages 285–333. Elsevier, 2018.
- [134] Erhan Demirel, Ezgi Karaca, and Yasemin Yuksel Durmaz. Effective pegylation method to improve biocompatibility of graphene derivatives. *European Polymer Journal*, 124:109504, 2020.
- [135] Kunyu Zhang, Qian Feng, Zhiwei Fang, Luo Gu, and Liming Bian. Structurally dynamic hydrogels for biomedical applications: pursuing a fine balance between macroscopic stability and microscopic dynamics. *Chemical Reviews*, 121(18):11149–11193, 2021.