

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES



TESIS

SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS EN GRAFENO PARA APLICACIÓN EN SERS.

PRESENTA

M. en C. RODOLFO DANIEL ÁVILA AVILÉS

TUTOR ACADÉMICO

DR. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR

TUTORES ADJUNTOS

DR. MARCO ANTONIO CAMACHO LÓPEZ

DR. GUSTAVO LÓPEZ TÉLLEZ

2024

1. Resumen.

Los sensores basados en la espectroscopía Raman mejorada de superficie (SERS) han ganado gran atención debido a su extrema sensibilidad y fácil implementación, permitiendo ser aplicados para una amplia variedad de problemas que requieren una detección de analitos sensible y dirigida. Por lo que el diseño y síntesis de sustratos posibles de ser ocupados en SERS plantea un reto en la búsqueda de una síntesis sencilla, asequible y amigable con el ambiente.

Recientemente se ha utilizado el grafeno como plantillas para la deposición de nanopartículas de oro (AuNPs) y plata (AgNPs), esto permite la formación de un nanocompuesto, maximizando las propiedades atribuibles a cada uno gracias a la interacción de estos dos nanomateriales. Aquí se reporta la síntesis de un solo paso de nanocompositos de material grafénico / nanopartículas de plata y material grafénico / nanopartículas de oro mediante una síntesis en un sistema surfactante/agua/extracto de *Anemopsis californica* guiada por exfoliación utilizando como surfactante dodecilsulfato de sodio o dodecilsulfosuccinato de sodio.

Se muestra la caracterización de los sistemas previamente sintetizados mediante espectroscopia Raman obteniendo las bandas características D, G y 2D. Mediante espectroscopía UV-vis se determinaron los picos de absorción correspondientes a la resonancia del plasmón superficial de nanopartículas de plata y oro (450nm y 560nm respectivamente). Mediante Microscopia Electrónica de Transmisión se determinó la morfología y tamaño de nanopartículas metálicas obtenidas en cada sistema, así como la distribución de las nanopartículas sobre las hojuelas de material grafénico mediante STEM de campo claro y de campo oscuro. Se realizó la caracterización de los nanocompositos como sustratos SERS empleando como molécula señal el azul de metileno, lo que permitió determinar que los sustratos sintetizados tienen la capacidad de mejorar la señal Raman esperada. Se presenta la caracterización del extracto mediante LC/MS determinando las moléculas principalmente presentes en el extracto de *A. californica*. Además se determinó la interacción de los principales componentes del extracto con la superficie del material grafénico a través de cálculos DFT-B3LYP/6-31G(d,p) para los cuatro compuestos mayormente presentes en extractos de *A. californica* (Elemicina, MetilEugenol, alcohol diacetona, y ftalato de dibutilo), así como de los surfactantes utilizados (SDS y AOT) en su interacción con material grafénico. Los resultados permitieron determinar que dichos compuestos son adsorbidos en la superficie del material grafénico mediante interacciones de tipo Van der Waals.

2. Abstract.

Sensors based on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) have gained significant attention due to their extreme sensitivity and ease of implementation, enabling their application to a wide range of problems requiring sensitive and targeted analyte detection. Therefore, the design and synthesis of substrates suitable for SERS pose a challenge in the quest for a simple, affordable, and environmentally friendly synthesis.

Graphene has recently been used as templates for the deposition of gold (AuNPs) and silver (AgNPs) nanoparticles, allowing the formation of a nanocomposite, maximizing the properties attributable to each material through the interaction of these two nanomaterials. Here, we report a one-step synthesis of graphene material / silver nanoparticles and graphene material / gold nanoparticles through a synthesis in a surfactant/water/*Anemopsis californica* extract system guided by exfoliation using sodium dodecyl sulfate or sodium dodecylsulfosuccinate as surfactants.

The characterization of the previously synthesized systems was performed using Raman spectroscopy, obtaining the characteristic D, G, and 2D bands. UV-vis spectroscopy determined the absorption peaks corresponding to the surface plasmon resonance of silver and gold nanoparticles (450nm and 560nm respectively). Transmission Electron Microscopy determined the morphology and size of the metallic nanoparticles obtained in each system, as well as the distribution of nanoparticles on graphene material flakes using Bright-Field and Dark-Field STEM. The nanocomposites were characterized as SERS substrates using methylene blue as a signal molecule, demonstrating the ability of the synthesized substrates to enhance the expected Raman signal. The extract was characterized through LC/MS, determining the molecules primarily present in the *A. californica* extract. Additionally, the interaction of the main components of the extract with the graphene material surface was determined through DFT-B3LYP/6-31G(d,p) calculations for the four compounds mostly present in *A. californica* extracts (Elemicin, Methyl Eugenol, diacetone alcohol, and dibutyl phthalate), as well as the surfactants used (SDS and AOT) in their interaction with graphene material. The results revealed that these compounds are adsorbed on the surface of graphene material through Van der Waals interactions.

4. Índice

1. Resumen.....	2
2. Abstract.....	3
3. Agradecimientos	5
4. Índice.....	6
5. Índice de abreviaturas	8
6. Índice de tablas	10
7. Índice de figuras.....	11
8. Introducción	15
8.1. La nanociencia y la nanotecnología	15
8.2. Nanomateriales (definición e introducción).....	16
8.3. Síntesis de nanomateriales.	17
8.3.1. Biosíntesis de nanomateriales mediante extractos de plantas.....	18
8.4. Nanocompositos.....	21
8.4.1. El soporte (Grafeno como soporte).....	22
8.4.2. Nanocompositos de grafeno.....	26
8.5. Efecto SERS.....	28
9. Justificación	31
10. Hipótesis	33
11. Objetivo general.....	33
12. Objetivos particulares	33
13. Metodología.....	34
13.1. Preparación de extracto de <i>A. californica</i>	34
13.2. Caracterización del extracto por cromatografía de Gases / espectroscopía de masas.	34

13.3.	Síntesis del material grafénico y de nanocompositos material grafenico/AgNPs y material grafénico/AuNPs.....	35
13.4.	Análisis de espectroscopía UV-Vis	36
13.5.	Análisis TEM.....	36
13.6.	Análisis SEM y EDS	36
13.7.	Análisis XPS.....	37
13.8.	Caracterización por espectroscopía Raman	37
13.9.	Preparación de sustratos SERS y análisis SERS	37
13.10.	Cálculos DFT.....	38
14.	Resultados y discusión.....	40
14.1.	Síntesis de los nanocompositos	40
14.2.	Caracterización de los nanocompositos.....	42
14.3.	Elucidación del papel del extracto de <i>A. californica</i>	58
14.4.	Determinación de la interacción surfactante / grafeno.	73
14.5.	Aplicación de los nanocompositos como sustratos SERS.....	81
14.6.	De la formación del nanocomposito al efecto SERS.....	84
15.	Conclusiones	89
16.	Referencias.....	91
17.	Anexos	102

5. Índice de abreviaturas

°C	Grados centígrados
μm	Micrómetros
0D	Cero dimensiones
1D	Una dimensión
2D	Dos dimensiones
3D	Tres dimensiones
Å	Angstroms
ads	Adsorción
Ac	<i>Anemopsis californica</i>
AgNPs	Nanopartículas de plata
AOT	Diocil sulfosuccinato de sodio
AuNPs	Nanopartículas de oro
BE	Energía de unión
cm ⁻¹	Uno entre centímetros
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
CVD	Deposición de vapor químico
DFT	Teoría de los funcionales de la densidad
EDS	Espectroscopia por dispersión de energía
EM	Campo electromagnético
eV	electronvoltio
Fig.	Figura
G/AgNPs	Nanocomposito de material grafénico con nanopartículas de plata
G/AuNPs	Nanocomposito de material grafénico con nanopartículas de oro
G-AOT	Material grafénico sintetizado con AOT como surfactante
G-AOT/AgNPs	Nanocomposito de material grafénico con nanopartículas de plata sintetizado con AOT
G-AOT/AuNPs	Nanocomposito de material grafénico con nanopartículas de oro sintetizado con AOT

G-AOT+Ac	Material grafénico sintetizado con AOT como surfactante y extracto de <i>A. californica</i>
G-SDS	Material grafénico sintetizado con SDS como surfactante
G-SDS/AgNPs	Nanocomposito de material grafénico con nanopartículas de plata sintetizado con SDS
G-SDS/AuNPs	Nanocomposito de material grafénico con nanopartículas de oro sintetizado con SDS
G-SDS+Ac	Material grafénico sintetizado con SDS como surfactante y extracto de <i>A. californica</i>
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
kV	Kilovoltios
Log	Logaritmo
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado
MEP	Potencial electrostático molecular
mL	Mililitro
nm	Nanómetro
NPs	Nanopartículas
PCM	Modelo polarizable continuo
PDDA	Policloruro de dialildimetilamonio
SAED	Área selecta del patrón de difracción de electrones.
SDBS	Dodecibenceno sulfonato de sodio
SDOC	Colato de sodio
SDS	Dodecil sulfato de sodio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SERS	Dispersión Raman mejorada en la superficie
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visible
XPS	Espectroscopía por emisión de rayos X
λ	Longitud de onda

6. Índice de tablas

Tabla		Página
1	Compuestos volátiles de <i>A. californica</i> identificados en aceite esencial o microextracción de fase sólida (SPME).....	21
2	Métodos más comunes de síntesis de grafeno.....	23
3	Energías de unión (BE) obtenidas tras la decomposición en los espectros XPS de los nanocompositos G-SDS/AgNPs, G-SDS/AuNPs, G-AOT/AgNPs y G-AOT/AuNPs.....	51
4	Distribución de los elementos en porcentajes atómicos para los nanocompositos sintetizados.....	55
5	Descriptores de reactividad química calculados para grafeno, alcohol diacetona, elemicina, metil eugenol y ftalato de dibutilo.....	67
6	Descriptores de reactividad química calculados para grafeno, grafeno/alcohol diacetona, grafeno/elemicina, grafeno/metil eugenol y grafeno/ftalato de dibutilo.....	73
7	Descriptores de reactividad química calculados para grafeno, SDS y AOT, así como para los complejos grafeno/SDS y grafeno/AOT.....	80

7. Índice de figuras

Figura		Página
1	Síntesis de nanopartículas utilizando extractos de plantas.....	19
2	Representación esquemática de métodos de obtención de grafeno: a) exfoliación mecánica, b) exfoliación en fase líquida y c) deposición de vapor químico	24
3	Proceso de exfoliación en fase líquida y sus subvertientes: exfoliación en base solventes orgánicos y exfoliación en fase acuoso-surfactante.....	25
4	Esquema de mejoramiento electromagnético y químico en SERS.....	29
5	Estrategia experimental general.....	34
6	Diseño de reacciones para la síntesis de nanocompositos.....	35
7	Estrategia de síntesis de nanocompositos material grafénico/AgNPs y material grafénico/AuNPs utilizando SDS como surfactante. Se muestran además una fotografía de las reacciones típicas en la parte superior derecha de la figura.....	41
8	Estrategia de síntesis de nanocompositos material grafénico/AgNPs y material grafénico/AuNPs utilizando AOT como surfactante. Se muestran además una fotografía de las reacciones típicas en la parte superior derecha de la figura.....	42
9	Cálculo de la dispersión fonónica del grafeno.....	43
10	Proceso de resonancia Raman de primer y segundo orden para la generación de las bandas características en Grafeno.....	44
11	Espectros Raman para los sistemas A) G-SDS y G-AOT, en los incisos B) y C) se comparan los espectros obtenidos cuando es añadido el extracto de <i>A. californica</i> , en B) G-SDS y G-SDS+Ac y en C) G-AOT y G-AOT+Ac.....	45
12	Espectro Raman para el material grafénico y los nanocompositos sintetizados con dos diferentes surfactantes, SDS en el panel izquierdo y AOT en el panel derecho.....	46
13	Espectro Raman de Grafeno con (A) y sin (B) una capa activa de nanopartículas de plata.....	47

14	Espectros UV-visible de los nanocompositos G-SDS/AgNPs, G-SDS/AuNPs, G-AOT/AgNPs y G-AOT/AuNPs.....	48
15	Caracterización XPS de los nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs. Se muestra el espectro a baja resolución y los picos C1s y O1s con su correspondiente deconvolución; además se muestran los espectros obtenidos para Ag o Au según corresponda.....	50
16	Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de los nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs; en los paneles izquierdos se muestran las micrografías obtenidas con electrones secundarios y en paneles derechos las obtenidas con electrones retrodispersados en modo Shadow.....	52
17	Mapeo SEM/EDS de los nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs; en el panel derecho se muestra el espectro EDS correspondiente.....	54
18	Caracterización TEM de los nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs, se muestra en el panel izquierdo la micrografía STEM-ABF, la distribución de los tamaños de las nanopartículas correspondientes y una micrografía TEM característica del sistema.....	56
19	Line scan TEM/EDS de los nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs.....	57
20	Micrografías HRTEM nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs, se muestran entre paréntesis los planos cristalográficos identificados.....	58
21	Espectro FTIR del extracto de <i>A. californica</i> utilizando A) agua (WE), B) metanol (ME) o C) isopropanol (IE) como solvente.....	59
22	Cromatograma del extracto de <i>A. californica</i> analizado por cromatografía de gases.....	60
23	Espectros de masas obtenidos del extracto de <i>A. californica</i> analizado, se muestra la estructura de las moléculas identificadas en cada espectro.....	61

24	Mapas de potencial electrostático molecular de: A) alcohol diacetona, B) elemicina, C) metil eugenol, D) ftalato de dibutilo y E) grafeno.....	64
25	Representación gráfica de orbitales moleculares HOMO de: A) alcohol diacetona, B) elemicina, C) metil eugenol, D) ftalato de dibutilo y E) grafeno.....	64
26	Representación gráfica de orbitales moleculares LUMO de: A) alcohol diacetona, B) elemicina, C) metil eugenol, D) ftalato de dibutilo y E) grafeno.....	66
27	Representación gráfica de interacciones no covalentes de los complejos: A) grafeno/alcohol diacetona, B) grafeno/elemicina, C) grafeno/metil eugenol, y D) grafeno/ftalato de dibutilo.....	69
28	Representación gráfica del potencial electrostático molecular de los complejos: A) grafeno/alcohol diacetona, B) grafeno/elemicina, C) grafeno/metil eugenol, y D) grafeno/ftalato de dibutilo.....	70
29	Representación gráfica de los orbitales moleculares HOMO de los complejos: A) grafeno/alcohol diacetona, B) grafeno/elemicina, C) grafeno/metil eugenol, y D) grafeno/ftalato de dibutilo.....	71
30	Representación gráfica de los orbitales moleculares LUMO de los complejos: A) grafeno/alcohol diacetona, B) grafeno/elemicina, C) grafeno/metil eugenol, y D) grafeno/ftalato de dibutilo.....	72
31	Mecanismo propuesto de exfoliación y dispersión de grafeno en solución acuosa a base de surfactante.....	74
32	Mecanismo propuesto de exfoliación y dispersión de grafeno en solución acuosa a base de surfactante.....	75
33	Representación gráfica del potencial electrostático molecular de A) SDS y B) AOT, y de los complejos: C) grafeno/SDS y D) grafeno/AOT.....	76
34	Representación gráfica de los orbitales moleculares HOMO de A) SDS y B) AOT, y de los complejos: C) grafeno/SDS y D) grafeno/AOT.....	77
35	Representación gráfica de los orbitales moleculares LUMO de A) SDS y B) AOT, y de los complejos: C) grafeno/SDS y D) grafeno/AOT.....	78

36	Representación gráfica de interacciones no covalentes de los complejos: A) grafeno/SDS, B) grafeno/AOT.....	79
37	Espectros Raman de azul de metileno obtenido utilizando como sustrato los nanosistemas sintetizados.....	82
38	Representación gráfica de la posible interacción en los sistemas material grafénico-SDS/NPs y material grafénico-AOT/NPs denotando la mayor distancia en la que se encontraría la NPs con respecto al material grafénico...	88

8. Introducción

8.1. La nanociencia y la nanotecnología

La palabra “nano” ocupada como prefijo es de origen griego y hace referencia a algo muy pequeño, comúnmente lo asociamos a una mil millonésima parte de una unidad, en específico, en el caso de una unidad dimensional hacemos referencia al nanómetro (10^{-9} m) [1]. Esta unidad dimensional es la que toma nuestra atención cuando hacemos referencia a la nanociencia y nanotecnología, así la nanociencia es el estudio de las estructuras y moléculas a escala nanométrica, a saber, en una escala de 1 a 100 nm, y esto contemplando al menos alguna de sus dimensiones (alto, largo o ancho) [1]. Por su parte la tecnología que utiliza dicha materia en esas dimensiones en su aplicación práctica es llamada nanotecnología [2].

Así la distinción entre nanociencia y nanotecnología podría distinguirse, mientras que en la nanociencia convergen disciplinas como la física, la ciencia de materiales y la biología, a fin de lograr la manipulación de la materia a escalas atómicas y moleculares, en la nanotecnología es la habilidad de observar, medir, manipular, ensamblar, controlar, y fabricar materia a una escala nanométrica [1]. Siendo más estrictos en la definición “The United States National Science Foundation” define la nanociencia y la nanotecnología como: “el estudio de la materia y los sistemas con las siguientes propiedades específicas” [2]:

- Dimensionalidad: la dimensión de la materia ha de estar entre los 1 a los 100 nm.
- Procesos: los procesos empleados han de estar diseñados con metodologías que muestren un control fundamental sobre los atributos físicos y químicos de las estructuras a escala molecular.
- Propiedad de construcción por bloques: hace referencia a la combinación de estructuras fundamentales a fin de construir estructuras de un mayor tamaño.

La importancia del estudio y aplicación de la nanociencia y la nanotecnología radica en el interés de la materia y sus propiedades a una escala nanométrica. Existen diferentes razones por las que la nanoescala se vuelve de importancia e interés [2]:

- Las propiedades de los electrones dentro de la materia de acuerdo a la mecánica cuántica están influenciadas por variaciones en la nanoescala. Así mediante el diseño de materiales

a nanoescala, es posible variar sus propiedades micro y macroscópicas, como la carga, las propiedades magnéticas y su temperatura de fusión sin alterar su composición química.

- Biomimetismo: así como las entidades biológicas logran una organización sistemática de la materia a la nanoescala, la aplicación de la nanociencia y la nanotecnología permitirá lograr nuevos materiales utilizando características de autoensamblaje
- La materia a nanoescala tiene una relación superficie/volumen muy alta por lo que se hace ideal para su uso en materiales compuestos, sistemas de reacción, administración de fármacos y el almacenamiento energía química.
- La densidad de sistemas macroscópicos formados por nanoestructuras es superior en varios ordenes de magnitud a la de los formados por microestructuras, lo que sugiere mejores capacidades de conducción de electricidad.

Si bien se ha definido a grandes rasgos la nanociencia y la nanotecnología como su estudio y aplicación de la materia a escala nanométrica es necesario definir a lo que nos referimos cuando nombramos a dichos nanomateriales.

8.2. Nanomateriales (definición e introducción)

Los nanomateriales como bien ya los hemos definido son estructuras con dimensiones entre los 1 a los 100 nm [3], que podríamos decir se encuentran entre el estado masivo o material en bulto y el estado molecular; por lo que a dicha dimensión sus propiedades son específicas y diferentes a las encontradas entre los dos estados dimensionales anteriormente mencionados. Una de las clasificaciones de los nanomateriales más utilizada versa en definirlos dependiendo del número de dimensiones en las que el material se encuentre dentro de la escala nanométrica; así los clasificamos en [4–6]:

- 0D (cero dimensiones): con ellos nos referimos al material en el que todas sus dimensiones están en el orden de escala nanométrico, es decir entre los 1-100nm. En este grupo asignamos materiales principalmente nanopartículas con diferentes morfologías como nanesferas, nanocubos, nanoflores, nanocajas, nanotriangulos, nanoicosahedros, entre otras.

- 1D (una dimensión): en este sentido se refiere a nanomateriales en los que una de sus dimensiones se encuentra más allá de los 100 nm, así definimos en este grupo estructuras como nanoalambres, nanotubos, nanobarras entre otros.
- 2D (dos dimensiones): consecuentemente los nanomateriales 2D son aquellos en los que dos de sus dimensiones están en una escala mayor a la nanométrica y una de ellas se encuentra en la escala de 1-100 nm. Así tenemos materiales como nanohojuelas o nanopelículas y nanorecubrimientos.
- 3D (tres dimensiones): aquí referimos materiales cuya constitución total no se encuentra en la escala nanométrica sin embargo alguno de sus componentes se encuentran dentro de esta escala; ejemplos de nanomateriales 3D son nanocompositos, multi nanocapas, cúmulos de nanoalambre o nanotubos, y partículas tipo core-shell.

Los nanomateriales muestran propiedades únicas a esta escala dimensional, debido a que al decrecer el tamaño el número de partículas en la superficie aumenta, así el número de coordinación de átomos en la superficie es menor que el de átomos internos lo que permite una mayor movilidad; así las propiedades superficiales de los nanomateriales permiten su aplicación en diferentes campos como catálisis, recubrimientos funcionales, absorbente, nanoelectrónicos y sensores [6]. De igual modo la excitación, la emisión, la reactividad química, estabilidad y las propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas son dependientes del tamaño cuando hablamos de la nanoescala [5,6]. De manera equiparable al tamaño la morfología influencia las propiedades del material por lo que el control del tamaño y morfología es importante en el diseño de nanomateriales; de manera que es importante lograr su síntesis de manera óptima.

8.3. Síntesis de nanomateriales.

Para la síntesis de nanomateriales pueden ser empleados diferentes métodos, que son categorizados en tres tipos principales:

- Métodos físicos: estos métodos pueden ser a su vez categorizados como “de arriba a abajo” y “de abajo a arriba”, en los primeros materiales en estado de bulto son pulverizados hasta obtener materiales en escala nanométrica, principalmente mediante exfoliación mecánica. Por su parte los métodos “de abajo a arriba” consideran el uso de fases acuosas o gaseosas permitiendo la condensación para lograr la formación del nanomaterial. En estas categorías

se contemplan métodos como evaporación láser, plasma RF, descomposición termal, ablación láser, entre otros[6].

- Métodos químicos: este tipo de métodos involucran la estrategia de síntesis “de abajo a arriba” comúnmente aplicable en fases líquidas o gaseosas, en este tipo se incluyen métodos de síntesis como sol-gel, coprecipitación, hidrotermal, solvotermal, sonoquímico, pirolisis, deposición de vapor, microemulsión, intercalación, intercambio de iones, entre otros [6].
- Métodos biológicos: en este tipo de métodos se incluye el uso de un organismo vivo o alguna de sus partes para lograr la síntesis del material; generalmente son síntesis de un solo paso y amigables con el ambiente. En los métodos biológicos pueden ser usados microorganismos como bacterias, hongos y algas, así como plantas y sus extractos a fin de lograr la síntesis del material [6].

8.3.1. Biosíntesis de nanomateriales mediante extractos de plantas

Dado el objetivo principal del presente trabajo nos centraremos en la síntesis de nanomateriales utilizando extractos de plantas. La síntesis mediada por extractos de plantas, principalmente de alguno de sus componentes (hojas, tallos, raíces, flores o semillas), se basa en el uso de los fitoquímicos presentes en plantas como flavonoles, ácidos orgánicos, polifenoles, cetonas entre otros como agentes reductores y estabilizadores. En este sentido, la base del método se centra en la reducción de iones partiendo de una sal precursora; para tal efecto en una solución la sal precursora para la formación del nanomaterial se disocia en los iones que lo componen, de esta manera los iones son reducidos por los fitoquímicos presentes en el extracto lo que permite pasar a un estado de átomos reducidos; dichos átomos comienzan un proceso de nucleación lo que permite la formación de nanoclusters, los cuales posteriormente son estabilizados mediante la interacción con los fitoquímicos del extracto (Fig. 1) [7].

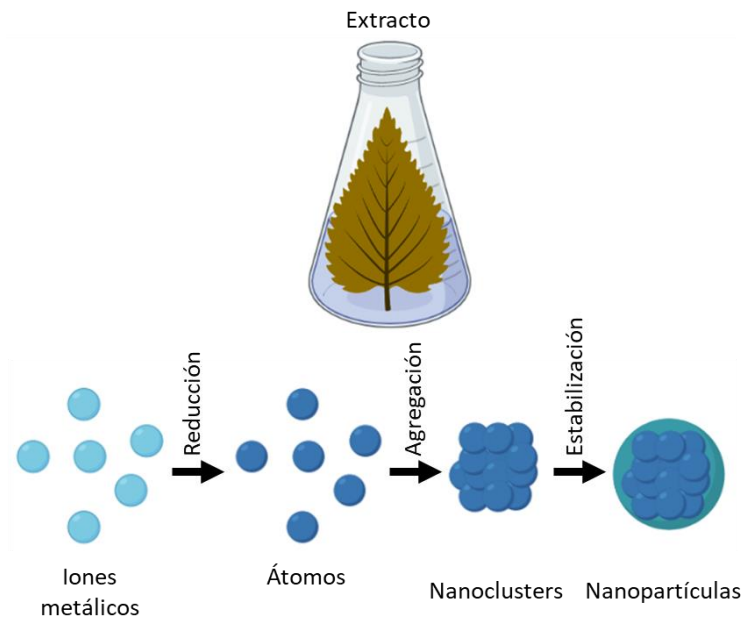


Figura 1. Síntesis de nanopartículas utilizando extractos de plantas.

La mayor ventaja de este tipo de biosíntesis versa en el hecho que el extracto funciona como agente reductor y estabilizador permite una síntesis con una eficiencia costo-beneficio, de manera amigable con el ambiente y la síntesis de un material con estabilidad larga. En 2016 se demostró la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) utilizando el extracto de hojas de *Cassia roxburghii*, permitiendo sintetizar AgNPs en el orden de 35 nm con una estabilidad mayor a un año. Del mismo modo diferentes extractos han sido utilizados a fin de obtener diferentes nanomateriales; extractos obtenidos a partir de *Ocimum sanctum*, *Aloe vera*, *Cacumen platycladi*, *Piper longum*, *Azadirachta indica*, *Camelia sinensis*, entre otros[3,4,7].

Recientemente se ha reportado de igual manera el uso de extractos de plantas medicinales, provenientes de la medicina tradicional mexicana, a fin de lograr la síntesis de nanomateriales que puedan ser beneficiados por las propiedades atribuidas a los fitoquímicos presentes en dichos extractos. En este sentido se ha reportado el uso de *Anemopsis californica*, una planta oriunda del norte de México y suroeste de Estados Unidos de América; como un agente reductor y estabilizante en la síntesis de AuNPs y AgNPs [3,8,9].

En la literatura se ha reconocido a *Anemopsis* como un integrante de cinco géneros reportados en la familia *Saururaceae*; de entre ellos una sola especie es categorizada como especie de gancho; que es *A. californica*, también llamada en la medicina tradicional como yerba mansa. De *A.*

californica sabemos que se ha utilizado tradicionalmente como un coadyuvante en el tratamiento del dolor, la infección y la inflamación, dado sus reportes de propiedades anticancerígenas y antimicrobianas y antioxidantes [10–12]. En su aceite esencial de raíces y rizoma se han identificado más de doce compuestos volátiles como metil eugenol, piperitona, éter timol, timol, metilcavicol, entre otros; un reporte en extenso se muestra en la Tabla 1 [10]. Sin embargo, nada se ha reportado de la composición de su extracto además del reporte de Del-Toro-Sánchez donde identificaron la cantidad de polifenoles totales en extracto de *A. californica*, pero sin la identificación de su composición química específica [11].

Compuesto	% área de pico	
	Aceite	SPME
2-(<i>E</i>)-hexenal	0.3-1.1	ND
tricyclene	ND	0.0-0.3
α -pinene	0.4-3.4	10.3-13.1
camphene	0.0-0.1	0.5-0.5
sabinene	0.0-0.1	4.4-5.7
β -pinene	0.3-1.5	0.0-0.3
myrcene	0.1-0.3	0.8-1.0
α -phellandrene	0.2-0.5	0.2-0.2
<i>p</i> -cymene	0.0-0.2	1.5-2.2
β -phellandrene	0.9-2.3	8.6-8.7
1,8-cineole	1.5-3.5	10.0-10.1
(<i>Z</i>)- β -ocimene	0.2-0.3	0.6-0.6
(<i>E</i>)- β -ocimene	1.1-2.1	2.0-2.3
linalool	0.8-0.8	0.9-1.0
borneol	0.3-0.3	0.3-0.3
α -terpineol	0.4-0.5	0.3-0.3
methylchavicol	0.7-0.8	1.2-1.3
piperitona	10.4-11.7	16.0-16.4
thymol	0.1-0.2	Trazas
β -elemene	0.1-0.3	0.1-0.1
methyl eugenol	6.5-7.3	5.0-5.2
(<i>E</i>)-caryophyllene	4.2-5.0	8.2-8.3
α -humulene	0.8-1.1	1.4-1.4

<i>(E)-β-farnesene</i>	0.2-0.5	0.3-0.3
<i>cis-β-guaiene</i>	1.2-1.5	1.2-1.3
<i>elemicin</i>	52.5-53.7	13.1-13.3

Tabla 1. Compuestos volátiles de *A. californica* identificados en aceite esencial o microextracción de fase sólida (SPME). [10]

8.4. Nanocompositos

De igual forma en que se disponen y clasifican los nanomateriales dependiendo de sus dimensiones como fueron definidos en un principio, podemos partiendo de ellos generar nanomateriales híbridos o nanocompositos. Así un nanocomposito refiere a un material heterogéneo compuesto al menos en una de sus fases en nano escala (conocido como dopante) que se dispone en una segunda fase (conocida como matriz o soporte) [13]. La estructura de los nanocompositos normalmente consiste en una matriz de material que contiene distribuidos componentes en una escala nano como partículas, fibras, nanotubos entre otros [14].

La bondad de los nanocompositos es que permiten combinar las propiedades individuales atribuibles a cada uno de los componentes o permitiendo obtener más allá de la suma de propiedades individuales la generación de propiedades nuevas o características del nanocomposito en sí [13]. El incremento en la atención que han recibido los nanocompositos se atribuye a diferentes razones que pueden ser asociadas a ellos, entre las que resaltan las siguientes [15]:

- Un umbral de percolación bajo (entre el 0.1-2% del volumen)
- Capacidad para lograr una correlación partícula-partícula (orientación y posición) que surge en fracciones de bajo volumen.
- Gran densidad de partículas por volumen
- Un área interfacial extensa por volumen de partículas
- Distancias cortas entre partículas

Los nanocompositos pueden clasificarse de acuerdo con la matriz que ocupan para soportarse, así podríamos separarlos en [14]:

- Nanocompositos de matriz cerámica: algunos ejemplos son $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, SiO_2/Ni , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$.

- Nanocompositos de matriz metal: Fe-Cr/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT.
- Nanocompositos de matriz polimérica: poliéster/TiO₂, polímero/CNT, polímero/hidróxidos de doble capa.

Y podríamos incluir un tipo más debido a sus propiedades y características especiales en donde la matriz es base carbón, en este sentido pueden incluirse nanocompositos con base grafeno, óxido de grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono entre otros.

8.4.1. El soporte (Grafeno como soporte)

Una de las principales matrices que pueden ser ocupadas en la formación de nanocompositos que han llamado la atención en los últimos tiempos es el Grafeno, los nanocompositos basados en grafeno poseen excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas y químicas [16]. Estos tienen potenciales aplicaciones como transistores, dispositivos biomédicos, sensores y en celdas solares[16].

El carbono puede tener múltiples alótropos, los que podemos clasificar dependiendo del tipo de enlace químico relacionado con su hibridación (sp, sp², sp³): pueden ser 0D sp² como los fullerenos, 2D sp² con una estructura de panal como el grafeno, o cristales 3D sp³ como el diamante [17]. Las propiedades mecánicas y electrónicas asociadas al compuesto dependerán del alótropo al que nos referimos [16].

En este sentido, el grafeno es un alótropo de carbón que consiste en una única capa de átomos arreglados en una estructura de tipo panal de manera bidimensional [18]. Los átomos de carbono en el grafeno están unidos covalentemente con un enlace de tipo sp² con un solo electrón libre; esto lo dota de un alta conductividad térmica y eléctrica, una alta razón superficie-volumen, fuerza mecánica y biocompatibilidad [19]. El grafeno además ha mostrado tener propiedades ópticas favorables, lo que lo catapulta a aplicaciones fotónicas y optoelectrónicas [20].

8.4.1.1. Síntesis de Grafeno

Múltiples vías han sido propuestas para obtener grafeno buscando mantener la obtención de grafeno de una a pocas capas y de alta calidad, es decir libre de desórdenes y defectos, dado que estos decrementan sus propiedades electrónicas, ópticas y térmicas [21]. De las diferentes técnicas

de síntesis del grafeno tenemos: exfoliación mecánica, exfoliación en fase líquida, deposición de vapor químico, crecimiento epitaxial en metales, y reducción de óxido de grafeno [22]. En este sentido, Chaudhuri recopila en una tabla los principales métodos de síntesis y su capacidad de escalabilidad, la cual se presenta a continuación [23]:

<i>Método</i>	<i>Material fuente</i>	<i>Producto</i>	<i>Calidad</i>	<i>Propiedades</i>	<i>Escalabilidad</i>
<i>Síntesis Química</i>	Polvo de Grafito	Grafeno de capa única o pocas capas	Buena	Hojuelas con defectos	No posible
<i>Exfoliación</i>	Grafito pirolítico altamente orientado, Óxido de grafeno	Grafeno de capa única o pocas capas	Buena	Apreciable área superficial	Posible
<i>Deposición de vapor químico</i>	Etileno, acetileno	Grafeno de capa única o bicapa	Alta	Defectos menores, menor velocidad de enfriamiento	Posible
<i>Descomposición termal – crecimiento epitaxial</i>	SiC (nanocristalino) / CO ₂	Grafeno de capa única o pocas capas	Buena	Apreciable área superficial	Posible
<i>Descarga en arco</i>	Electrodos de Grafito Puro / Mezcla de gas inertes	Grafeno de pocas capas dopado con nitrógeno	Alta	Apreciable área superficial	No posible
<i>Descompresión de CNT</i>	Nanotubos (CNT) de multicapa	Grafeno de pocas capas y hojuelas de grafeno	Alta	Hojuelas con defectos	No posible

Tabla 2: Métodos más comunes de síntesis de grafeno.

Dentro de los principales se encuentran los métodos de exfoliación, exfoliación en fase líquida y deposición de vapor químico (CVD) (Fig. 2). En los métodos de exfoliación el grafeno se obtiene colocando el grafito en contacto con una cinta adhesiva, la cual permite retirar capas de grafeno a partir del grafito tras pasos sucesivos de exfoliación; en este método el grafeno obtenido es de alta calidad sin embargo no es posible llevarlo a gran escala de manera efectiva [24]. Por su parte el método CVD es altamente utilizado para síntesis de nanoestructuras de carbón, en este método el

grafeno es sintetizado mediante descomposición termocatalítica de hidrocarburos (principalmente metano) en fase gas sobre una superficie de metal (principalmente cobre); esta técnica permite un control sobre el número de capas de crecimiento, sin embargo, el costo de fabricación es alto [25].

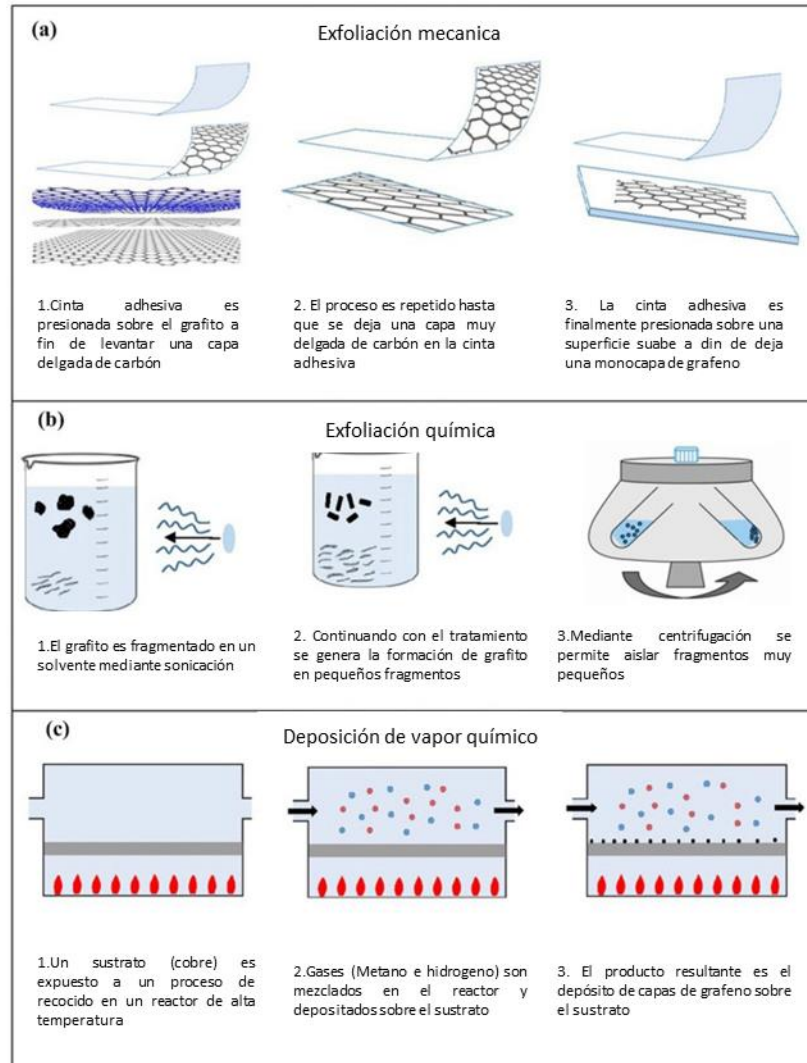


Figura 2. Representación esquemática de métodos de obtención de grafeno: a) exfoliación mecánica, b) exfoliación en fase líquida y c) deposición de vapor químico (Modificado de [16]).

Por su parte la exfoliación en fase líquida es uno de los métodos más utilizados para la producción y síntesis de grafeno debido a ser una síntesis fácil, de bajo costo y escalable. La exfoliación en fase líquida requiere de una dispersión del grafito en un medio líquido y un proceso de sonicación en un solvente apropiado [16]. Este método requiere de tres fases diferentes: 1) dispersión en el solvente, 2) exfoliación y 3) purificación a fin de separar el material que ha sido exfoliado [16].

Aquí el mecanismo de exfoliación es atribuido a la fuerza inducida por el ultrasonido que permite la separación de las capas y la interacción con el solvente. Esta técnica permite obtener una síntesis de grafeno de alta calidad, con bajos costos y alta escalabilidad [26].

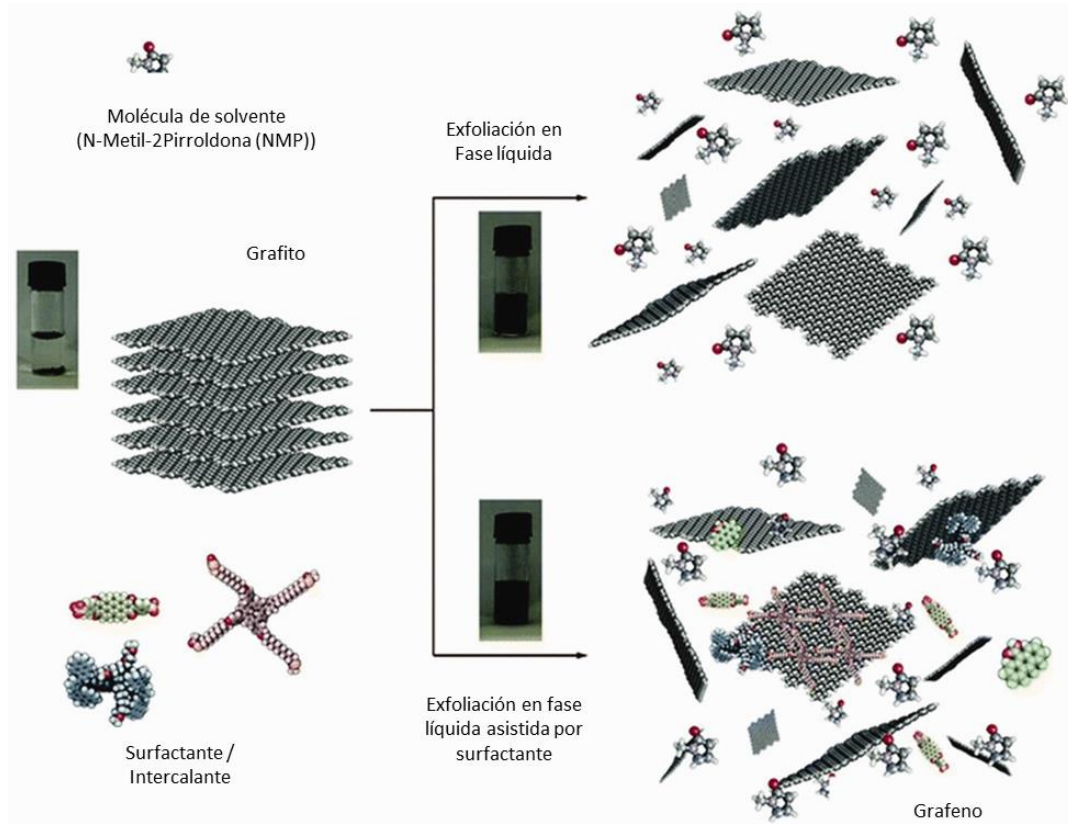


Figura 3. Proceso de exfoliación en fase líquida y sus subvertientes: exfoliación en base solventes orgánicos y exfoliación en fase acuoso-surfactante (Modificado de [27]).

El método de exfoliación en fase líquida puede adecuarse en varias subvertientes como: exfoliación en solventes orgánicos [28], exfoliación en base polímeros líquidos [29] y exfoliación en base surfactantes [30] (Figura 3). La producción de grafeno en una fase acuoso-surfactante permite sobre los otros métodos la formación de grafeno en altas concentraciones y con una excelente estabilidad [31]. Diferentes surfactantes han sido utilizados para lograr la síntesis de grafeno bajo este sistema, por ejemplo, surfactantes iónicos como bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) [32], dodecilbenzeno sulfonato de sodio (SDBS) [33], colato de sodio (SDOC) [33]. También surfactantes no iónicos como lo utilizado por Guardia que exploró las diferencias entre los tensioactivos iónicos y no iónicos para ayudar a la exfoliación y verificaron la ascendencia del surfactante no iónico [34]. Por su parte Wang investigó el efecto de los tensioactivos en la

concentración final de grafeno a través del método de exfoliación en fase líquida, encontrando que surfactantes no iónicos alcanzan su valor máximo de concentración de grafeno manteniendo una alta concentración independiente de aumentar la concentración de surfactante mientras que los iónicos disminuyen la concentración de grafeno obtenida a altas concentraciones de surfactantes[31]. Wang propone diferentes mecanismos de los de estabilización de la dispersión para surfactantes iónicos y no iónicos explicados por la teoría de la estabilidad coloidal; en ella las moléculas de surfactante pueden adherirse a láminas de grafeno exfoliadas y proporcionar una fuerza repulsiva disponible para su estabilización [31]. Además, se han propuesto modificaciones al solvente como Wang que introdujo etanol en la solución de surfactante/agua para reducir la energía de exfoliación en el medio surfactante/agua mejorando hasta 3 veces la producción de grafeno [35].

8.4.2. Nanocompositos de grafeno

Dadas las propiedades térmicas, mecánicas y electrónicas del grafeno, se han convertido en un referente a ser utilizado en la síntesis de nanocompositos. Dos diversas vertientes han surgido que versan en el uso de grafeno como nanocomposito, la primera de ellas explora el uso de grafeno como el dopante, es decir, utiliza las propiedades del grafeno para introducirlo dentro de una matriz y así mejore las propiedades fisicoquímicas de la matriz; esto principalmente se ha realizado en matrices de tipo polimérico [36–38]. La segunda, y la que es de interés para este trabajo, es el uso del grafeno como matriz, en este punto, el grafeno es funcionalizado o dopado con nanopartículas de diferente naturaleza química [23,39–41].

La gran área superficial y la conductividad térmica, mecánica y eléctrica son las propiedades que se buscan aprovechar en los nanocompositos del segundo tipo mencionado [39]. En ellos, el grafeno funciona como sustrato para las nanopartículas; buscando la transferencia interfacial de carga entre nanopartículas metálicas y el grafeno, la cual puede ir en ambas direcciones, además el área de unión entre las NPs y el grafeno permite la formación de “hot spots” que podrían catalizar reacciones o mejorar señales [42,43]. El mejoramiento en la transferencia de carga en el área interfacial dependerá del tipo de interacción entre el grafeno y la NPs en el nanocomposito [44]. Existen así dos vías para la generación del nanocomposito, la primera es mediante la síntesis in situ o directa de las NPs sobre el grafeno y la segunda mediante la mezcla del grafeno y nanopartículas previamente sintetizadas [39], ambas metodologías consideran una pre-

funcionalización o dopaje del grafeno utilizando heteroátomos para dotar al grafeno de los sitios necesarios para su unión con la NPs [45].

Los métodos de crecimiento *in situ* de las NPs en la superficie del grafeno comúnmente contemplan el uso de metodologías como hidrotermal y/o solvotermal o metodologías que contemplan la reducción a partir de sales precursoras para la generación de las nanopartículas [39–41,46,47]. En estas metodologías las NPs son nucleadas y crecidas en un óxido de grafeno que es reducido gracias a diferentes medios; en síntesis hidrotermal o solvotermal el ambiente de alta temperatura y alta presión permite que la nucleación se de en los grupos funcionales hidroxílicos y carboxílicos del óxido de grafeno permitiendo así su reducción; y en síntesis por reducción química, los compuestos utilizados para la reducción de las sales precursoras permiten a la vez la reducción del óxido de grafeno[39–41,48]. Otra vía que se ha explorado en este tipo de métodos es la generación de N-grafeno, este se logra sustituyendo los grupos funcionales hidroxílicos y carboxílicos por átomos de nitrógeno; el N-grafeno es preparado a partir de óxido de grafeno mediante un método solvotermal en presencia de NH_3 o Urea y NaOH; esto permite una mejor reducción del óxido de grafeno para lograr óxido de grafeno reducido y mejora la interacción con las NPs una vez sintetizadas [49,50].

Por su parte la segunda vía para la generación del nanocomposito considera el depósito de NPs sobre el grafeno en una solución mediante el autoensamblaje. En este sentido esta vía busca mantener el control y la uniformidad en el tamaño y morfología de la NP que formará parte del nanocomposito; para ello la estrategia más utilizada considera la preparación de NPs monodispersas en una primera instancia y su posterior ensamblaje en el grafeno [39]. Para ello se utiliza una dispersión del grafeno utilizando algún surfactante y las NPs de igual forma en dispersión; posteriormente ambas dispersiones son mezcladas en una sola solución, esto considera que el intercambio de surfactantes conduce a la deposición directa de las NP monodispersas en la superficie del grafeno [39,51]. En esta vía las variaciones a considerar dependen del método de síntesis de las NPs utilizado, el método de obtención del grafeno, así como la naturaleza y propiedades de la NP a depositar dado que la interacción interfacial dependerá de ello [39].

Nuestro interés específico es la generación de nanocompositos de grafeno con nanopartículas de oro [52] y plata [53], que dadas sus propiedades tiene gran aplicación en la energética y en la amplificación de señales, así como sus propiedades antibacteriales [54]. En este sentido Zhang y

col. [55] reportan la preparación de láminas de grafeno ampliamente solubles en agua decoradas con nanoprismas de plata mediante síntesis en verde a temperatura ambiente utilizando gelatina como agente reductor y estabilizador, sin embargo, la síntesis partió de óxido de grafeno sintetizado por el método Hummers modificado. Del mismo modo, Nimita y cols. [56] reportan la síntesis de óxido de grafeno mediante el método de Hummers modificado y la funcionalización covalente a través de un resto amino utilizando N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) como agente de acoplamiento y 7 etilendiamina (EDA) y 1,3-diaminopropano (DAP) como precursores de amino; dicho óxido de grafeno funcionalizado con amino sirvió como sitios de nucleación y crecimiento para nanopartículas de plata. Otro método es el reportado por Zhu y cols. [57] que utilizaron un método simple basado en interacciones electrostáticas utilizando policloruro de dialildimetilamonio (PDDA) para ensamblar AgNPs en láminas de grafeno, previamente sintetizadas. Por su parte, Fu y cols. [58] reportan la síntesis de híbridos de grafeno/AuNP generando la producción de AuNPs por la reducción asistida con hidrazina y iones de tiosina, partiendo desde óxido de grafeno previamente sintetizado. Hernandez y cols. [53] reportan la síntesis de híbridos AuNPs y óxido de grafeno fabricados en dispersión de óxido de grafeno sintetizado por método Hummers y un precursor de Au completamente libres de agentes estabilizadores mediante irradiación con luz ultravioleta. De manera similar Tang y cols. [59] reportan la síntesis de híbridos grafeno/AuNPs mediante una reacción redox entre óxido de grafeno y ácido cloroáurico sin usar ningún reductor adicional, utilizando para estabilizar emulsiones de Pickering. El uso de agentes biológicos representa alternativas prometedoras para producir nanomateriales con una amplia gama de aplicaciones, tales como matrices nanoestructuradas para la detección de espectroscopía Raman mejorada en superficie (SERS) [60–62], nanocompuestos de óxido de grafeno decorados por AuNPs que han demostrado ser un sustrato SERS superior a sólo AuNPs [55]

8.5. Efecto SERS

Dentro de las posibles aplicaciones de un nanocomposito de grafeno/AgNPs o de grafeno/AuNPs es ser utilizado como sustrato SERS, por ello y en razón al objetivo del presente trabajo ahondaremos un poco en este fenómeno.

La espectroscopía Raman mejorada por superficie (SERS) refiere a una técnica de espectroscopía vibracional que permite la detección estructural con alta sensibilidad de analitos a baja

concentración; esta detección es posible gracias a la amplificación de campos electromagnéticos generados por la excitación localizada por el plasmón de superficie [63]. Es decir, SERS es una vía para lograr el incremento significativo de una señal débil pero que permite la determinación estructural específica dada por la dispersión Raman característica [64,65].

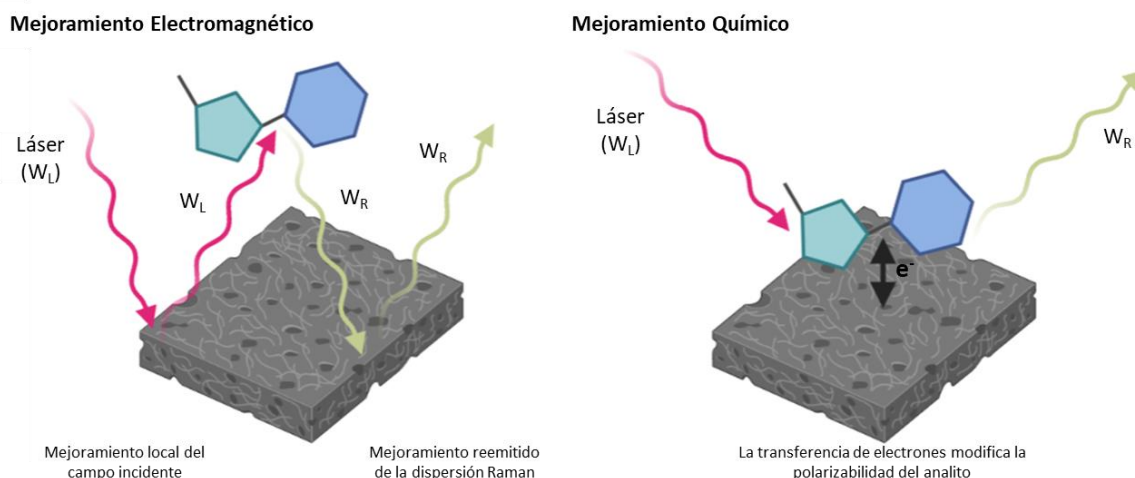


Figura 4. Esquema de mejoramiento electromagnético y químico en SERS.

Existen dos vías de mejoramiento de la señal Raman por SERS, la primera de ellas se da por un mejoramiento electromagnético y la segunda por un mejoramiento químico (Figura4). El mejoramiento a la señal Raman resulta de un proceso de amplificación de la luz por la excitación localizada de la resonancia del plasmón superficial. El plasmón refiere a una excitación colectiva de la nube de electrones, siendo el plasmón superficial una excitación confiada a los electrones mas cercanos a la superficie. La concentración de la luz ocurre preferencialmente en huecos, grietas o puntas en materiales plasmónicos, que son tradicionalmente metales nobles (oro, plata o cobre) en una escala nanométrica [63]. La energía del plasmón promueve el proceso Raman a ocurrir en el analito, lo que ocasiona que la energía se transfiera de nuevo al plasmón y la radiación dispersa pueda ser detectada por el espectrómetro [66]. El mejoramiento de la señal SERS dependerá de la estructura del material plasmónico de soporte, este mejoramiento teóricamente calculado tiene factores de $10^{10} - 10^{11}$, siendo en la mayoría de los casos un factor de mejoramiento aproximado por la magnitud del campo electromagnético localizado a la cuarta potencia [67].

Recordemos que la resonancia de plasmón superficial hace referencia a la oscilación colectiva de los electrones en la banda de conducción, y esta oscilación surge dada una radiación ejercida sobre

el material mediante un campo electromagnético externo, y se logra cuando la longitud de onda incidente es mayor que el tamaño del material [60]. Dos factores determinan la resonancia de plasmón superficial, el primero de ellos es el asociado al tamaño y el segundo a su morfología [60]; además existe la posibilidad de generar los llamados “hot spots” que se generan cuando dos partículas resonantes se encuentran cercanas una de otra lo que permite el acoplamiento entre ellas y el aumento del campo electromagnético, así cuando una molécula a ser analizada se localiza entre ellas el mejoramiento de la señal de dispersión Raman se ve incrementado [68].

Un segundo mecanismo implicado en el mejoramiento de la señal es el llamado mejoramiento químico que a diferencia del mejoramiento electromagnético este depende primordialmente de mecanismos de transferencia de carga, aquí la excitación de la longitud de onda es resonante con la interacción metal-molécula lo que permite una transferencia de estados electrónicos [69]. Teóricamente el factor de mejoramiento químico se encuentra sobre 10^3 calculado usando la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo, determinando que las magnitudes de mejoramiento a través de transferencia de carga son altamente específicas de la molécula [69,70]. En este sentido la transferencia de carga del complejo formado incrementa considerablemente la polarización de la molécula dada la interacción con los electrones de la superficie, lo que genera señales Raman nuevas, modificadas o bordeadas [66,71]. El proceso de dispersión Raman ocurre en el analito y la energía es transferida de regreso a la superficie para ser dispersada [72]. Así la transferencia de carga ocurre cuando hay conducción de electrones entre la superficie y los orbitales desocupados más bajos de la molécula que ha sido absorbida en la superficie [73].

De esta manera el factor de mejoramiento SERS es el producto de la contribución de los mecanismos de mejoramiento químico y electromagnético [63]. Así el uso de nanomateriales y nanocompositos que puedan aprovechar ambos mejoramientos de interés; por ejemplo nanocompositos de grafeno con nanopartículas de oro o de plata podrían mejorar la señal Raman asociada; mientras las nanopartículas como material plasmónico permiten el mejoramiento de la señal por la vía electromagnética, el grafeno con sus propiedades de conductividad térmica y eléctrica permiten la mejora de la transferencia de carga y así el mejoramiento químico; además al ser utilizado el grafeno como soporte permite la disposición y confinamiento de las nanopartículas lo que favorece la cercanía entre ellas y así la generación de hot spots que permitan un efecto SERS.

9. Justificación

La nanociencia es una ciencia emergente que se desarrolla en el marco de la interdisciplinariedad, lo que implica la necesidad de comprender los fundamentos de la física, la química y la biología para estudiar la materia y sus fenómenos a nanoescala.

La nanotecnología, como aplicación tecnológica de la nanociencia, requiere de estos conocimientos previos, así como de la creatividad y la innovación para generar tecnologías de alto impacto a partir del entendimiento de la materia y sus propiedades.

En este contexto, la cooperación entre disciplinas y el reconocimiento de las investigaciones que se generan alrededor de la nanotecnología son clave para desarrollar nuevas metodologías que permitan la obtención de materiales nanoestructurados bajo nuevos estándares de amigabilidad con el medio ambiente y alta escalabilidad.

Por tanto, resulta fundamental que las nuevas metodologías de síntesis consideren el cuidado del medio ambiente mediante síntesis amigables, sin descuidar la calidad y la capacidad del escalamiento industrial. En este sentido, la biosíntesis se propone como una metodología ideal para generar nanomateriales que puedan ser aplicados y utilizados de manera efectiva.

Anemopsis californica, una planta endémica de México de fácil acceso es un ejemplo de cómo utilizar lo que tenemos a nuestro alcance para generar metodologías de síntesis económicas, amigables con el ambiente y de alta escalabilidad. Esta planta nos brinda la oportunidad de producir nanocompuestos de grafeno con nanopartículas de plata u oro mediante biosíntesis, lo que permite demostrar la viabilidad de las rutas biológicas para la síntesis sin perder la calidad de lo sintetizado. Los análisis de propiedades SERS respaldan esta afirmación.

Dicha propuesta surge en el tenor de que las rutas de síntesis actuales para el grafeno se basan en reacciones del grafito con oxidantes fuertes mixtos, que presentan riesgo de explosión, contaminación ambiental grave y un tiempo de reacción prolongado de hasta cientos de horas, y posterior reducción para la obtención de grafeno. Por tal motivo la propuesta de la obtención de grafeno mediante una exfoliación y funcionalización mediada por el extracto de *A. californica* propone una metodología amigable con el ambiente que evita la generación de desechos tóxicos y previene la obtención de un grafeno con mayor biocompatibilidad. Por su parte la dicha obtención de grafeno propone la posibilidad de la generación de compositos grafeno/AgNPs y

grafeno/AuNPs en donde la nucleación de las nanopartículas tanto de oro como de plata se realice mediante la presencia de agentes reductores en el extracto de *A. Californica* y las propiedades fisicoquímicas del grafeno como se ha reportado con anterioridad; permitiendo bajo la metodología propuesta una síntesis de un solo paso que permita la facilidad en el proceso, la reducción de costos, la escalabilidad y siendo amigable con el ambiente.

10. Hipótesis

Será posible sintetizar nanocompositos grafeno/AgNPs y/o grafeno/AuNPs mediante una síntesis de un solo paso en un sistema acuoso-surfactante-extracto de *A. californica*, que podrán ser utilizados como sustratos para SERS.

11. Objetivo general

Obtener nanopartículas de oro y/o nanopartículas de plata soportadas en grafeno y evaluar dichos nanocompositos en su aplicación como sustrato SERS.

12. Objetivos particulares

- I. Sintetizar grafeno mediante la exfoliación del grafito.
- II. Sintetizar nanocompositos de grafeno como soporte de nanopartículas de plata u oro
- III. Caracterizar las nanopartículas metálicas mediante espectroscopia de UV-vis, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopía por dispersión de energía (EDS).
- IV. Caracterizar el nanocomposito con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia por dispersión de energía (EDS), Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X.
- V. Evaluar el nanocomposito como sustrato para SERS.
- VI. Proponer un mecanismo de formación y estabilización mediante cálculos DFT

13. Metodología

La estrategia experimental general para seguir a fin de lograr la síntesis de los nanocompositos se presenta en la figura 5.

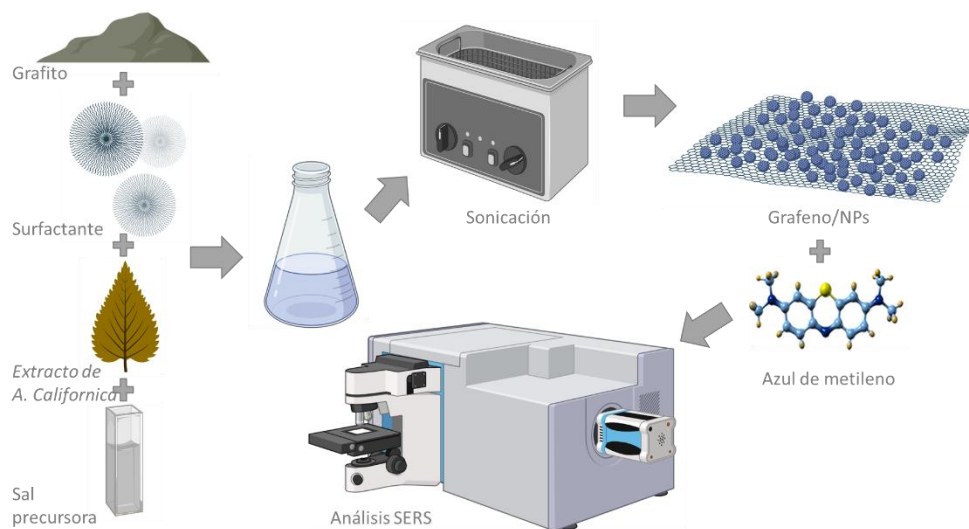


Figura 5. Estrategia experimental general

13.1. Preparación de extracto de *A. californica*

Las hojas de *A. californica* fueron obtenidas de Ensenada, Baja California, México. Las hojas fueron secadas a temperatura ambiente y luego se cortaron en trozos pequeños para aumentar la superficie de contacto antes de usarse para la preparación del extracto, posteriormente se lavaron con agua desionizada para su limpieza. El extracto base isopropanol se preparó mezclando biomasa en isopropanol a temperatura de ebullición (1g/100ml) durante 2 minutos, luego se dejó enfriar a 20 °C y se filtró para eliminar la biomasa.

13.2. Caracterización del extracto por cromatografía de Gases / espectroscopía de masas.

El extracto base isopropanol de *A. californica* fue caracterizado mediante espectroscopía de masas utilizando un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer, modelo Clarus 680 acoplado a espectrómetro de masas con analizador másico cuadrupolo marca Perkin Elmer, modelo Clarus SQ8CT. Se ocupó un método cromatográfico durante 20 min utilizando una inyección automatizada de 1 μ L, con una temperatura del inyector de 300 °C, a una razón de inyección de 1

L/min, manteniendo las siguientes condiciones 100 °C por 1min y posteriormente un aumento de temperatura de 20 °C/min hasta mantener 300 °C por 9 min. El método de espectrometría de masas se llevó a cabo durante 25 min con una línea de transferencia y cámara de ionización a 250 °C ambas, permitiendo el paso del solvente por un minuto y realizándose el escaneo de 50 a 300 m/z. Los espectros obtenidos para la identificación de los metabolitos fueron comparados con la librería NIST (National Institute of Standards and Technology).

13.3. Síntesis del material grafénico y de nanocompositos material grafenico/AgNPs y material grafénico/AuNPs

El diseño de las reacciones para la síntesis de material grafénico y de nanocompositos material grafénico/AgNPs y material grafénico/AuNPs se presenta en la figura 6.

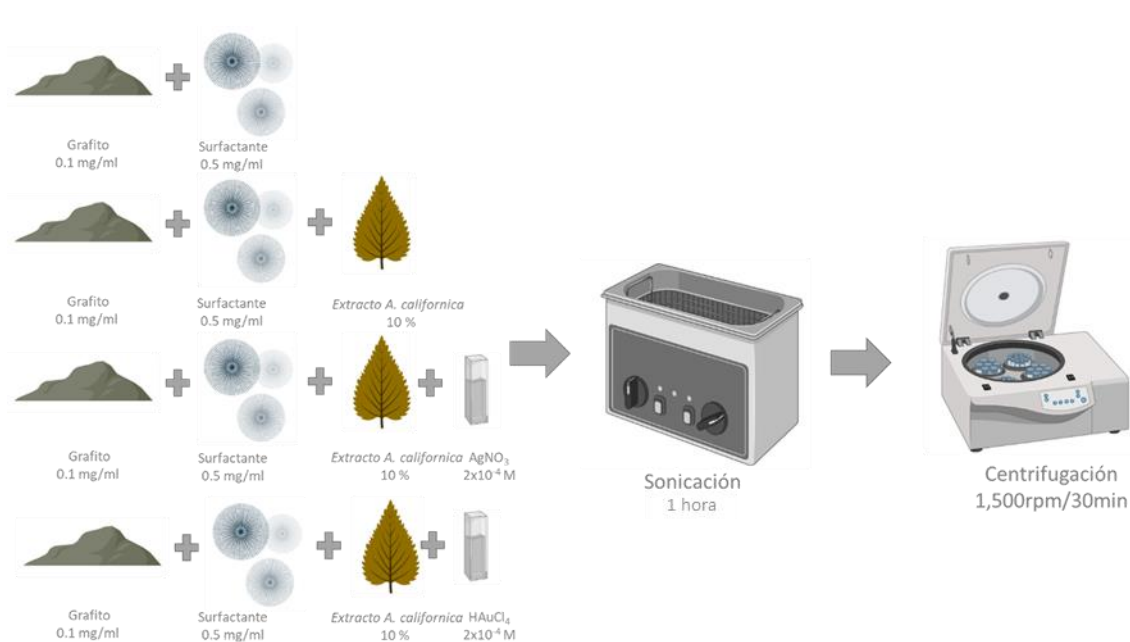


Figura 6. Diseño de reacciones para la síntesis de nanocompositos.

Se generaron dos sistemas a fin de conocer el efecto del surfactante en la síntesis de los nanocompositos; para dicho fin se utilizaron como surfactantes a dodecil sulfato de sodio (SDS) y dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT). Una reacción típica consistía en: grafito (0.1 mg/ml) y surfactante (0.5 mg/ml) (sistema llamado material grafénico-SDS o material grafénico-AOT), un segundo sistema al que se añadió extracto base isopropanol de *A. californica* (Ac) a una

concentración volumen/volumen de 10% final sobre la reacción (sistemas llamados material grafénico-SDS+Ac y material grafénico-AOT+Ac), al tercer y cuarto sistema se añadieron sales precursoras (nitrato de plata o ácido tetracloroaurico) a concentraciones finales de 10^{-4} molar (sistemas llamados material grafénico-SDS/AgNPs, material grafénico-SDS/AuNPs, material grafénico-AOT/AgNPs y material grafénico-AOT/AuNPs). Todos los sistemas fueron sometidos a exfoliación por ultrasonido durante una hora utilizando un baño ultrasónico marca Branson 2510, con un poder de 130W y una frecuencia de 40 kHz. Posteriormente se realizó una centrifugación de los sistemas a 1500 rpm durante 30 min para retirar el grafito que no haya sido exfoliado y los sistemas resultantes fueron utilizados para su caracterización.

13.4. Análisis de espectroscopía UV-Vis

El análisis de espectroscopía UV-Vis del material grafénico, material grafénico/AgNPs y material grafénico/AuNPs sintetizados se llevó a cabo en un espectrofotómetro Varian Cary-5000 UV/Vis/NIR operado a una resolución de 1 nm. Los espectros se obtuvieron de 300 nm a 800 nm de longitudes de onda a las 24 h de la reacción.

13.5. Análisis TEM

Después de 24 h de reacción, se colocaron cinco microlitros de cada muestra (material grafénico, material grafénico/AgNPs y material grafénico/AuNPs) en rejillas de cobre recubiertas de carbón (SPI-supplies®) y después de secarlas completamente, las muestras se analizaron bajo un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL-2100 operado a un voltaje de aceleración de 200 kV y equipado con dos detectores para STEM, campo claro (detector BF) y campo oscuro anular (detector ADF). Las micrografías TEM, HRTEM y SAED se analizaron utilizando el software Gatan DigitalMicrograph™ para determinar el tamaño y la morfología de las partículas metálicas. Para el análisis HRTEM y SAED, los datos experimentales se indexaron en la base de la tarjeta JCPDS No. 00-004-0784 de oro y No. 00-004-0783 de plata con estructura FCC.

13.6. Análisis SEM y EDS

Después de 24 horas de reacción para cada síntesis de los nanocompuestos material grafénico/AgNPs y material grafénico/AuNPs, se filtraron ocupando un filtro de jeringa con un filtro de nitrocelulosa de 1.2 micrones, dejándose secar a temperatura ambiente, las películas resultantes se montarán sobre una cinta cobre para análisis mediante microscopía electrónica de

barrido y análisis de dispersión de energía acoplada (EDS). Las muestras fueron analizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV, con un voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, el filamento de tungsteno, así mismo el microscopio está acoplado al detector de rayos X, para realizar análisis químicos mediante Dispersión de Energía (EDS) marca QUANTAX EDS BRUKER, con resolución de 126 eV.

13.7. Análisis XPS

Para la caracterización de los nanocompositos, los mismos, previamente filtrados y secados, se depositaron sobre cinta de carbón y se analizaron mediante un espectrómetro fotoeléctrico de rayos X JEOL JPS-9200, el cual tiene una fuente estándar de Aluminio y Magnesio, y un aluminio monocromático. Se obtuvieron los espectros completos (wide) para cada nanocomposito y los espectros específicos (narrow) fueron obtenidos para los picos C1s, O1s, Ag3d_{5/2}, Ag3d_{3/2}, Au4f_{7/2} y Au4f_{5/2} según fuese el caso. Los espectros XPS fueron analizados utilizando el software SDP v4.1 (Spectral Data Processor) donde se realizó una deconvolución de los picos C1s y O1s mediante una aproximación gaussiana y laurenciana; así mismo se determinó el porcentaje de participación de cada pico ajustado mediante la determinación del área bajo la curva. Las gráficas mostradas fueron obtenidas mediante el software Origin Pro 2019b.

13.8. Caracterización por espectroscopía Raman

Para la caracterización del material grafénico, material grafénico/AgNPs y material grafénico/AuNPs mediante espectroscopía Raman el mismo fue depositado en un portaobjetos mediante goteo; se analizó utilizando un Espectrómetro inVía MICRORAMAN: RENISHAW, equipado con láseres de 532 nm y 633 nm de longitud de onda, filtros holográficos Notch o filtros dieléctricos y un fotodetector para medir la luz dispersa. Los análisis se realizaron utilizando el láser con una longitud de onda de 532 nm, analizando un rango de 100 a 3500 cm⁻¹, con un tiempo de exposición de 20 segundos y una intensidad del láser de 1%.

13.9. Preparación de sustratos SERS y análisis SERS

La molécula de azul de metileno se utilizó para probar la respuesta de SERS de los sustratos. Los sustratos de SERS se prepararon de la siguiente manera: cada nanocompuesto y suspensión de material grafénico sintetizados se depositaron sobre portaobjetos de vidrio, dejando caer 10 µl del material permitiendo que el solvente se evapore, esto se repitió hasta completar 200 µl depositados

del material en dispersión. Después, se añadieron 10 μl de solución de azul de metileno (0,012% p / v) a cada muestra, dejando que la misma se evaporara y luego se añadió el mismo volumen en etapas hasta completar 50 μl . El análisis SERS se realizó con un espectrómetro Raman inVía MICRORAMAN: RENISHAW, equipado con láseres de 532 nm y 633 nm de longitud de onda, filtros holográficos Notch o filtros dieléctricos y un fotodetector para medir la luz dispersa. Los análisis se realizaron utilizando el láser con una longitud de onda de 532 nm, analizando de 100 a 3500 cm^{-1} , con un tiempo de exposición de 20 segundos y una intensidad del láser de 1%.

13.10. Cálculos DFT.

Para la determinación de la posible ruta de síntesis de los nanocompositos se realizaron cálculos de la interacción del material grafénico con los principales componentes del extracto de *A. californica* mediante cálculos de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). El modelo de grafeno consideró 47 átomos de carbono en disposición hexagonal estabilizados por 18 átomos de hidrógeno en las fronteras de la hojuela para evitar efectos de límite. Las estructuras de los compuestos de *A. californica* más representativas (elemicina, metil eugenol, piperitona, Dialchol cetona, Ftalato de dibutilo) y los surfactantes (duodecil sulfato de sodio y dioctilsulfosuccinato de sodio) se obtuvieron de ChEMBL (CHEMBL458690, CHEMBL108861, CHEMBL2252746, CHEMBL31256, CHEMBL319062006, CHEMBL3423265 y CHEMBL23673837). Se crearon complejos de compuestos específicos con grafeno utilizando el programa Avogadro. Todas las moléculas y complejos se utilizaron para realizar un estudio de propiedades electrónicas por DFT. Determinamos propiedades electrónicas de las moléculas y complejos como estructura más estable, potencial electrostático, energía de adsorción, orbitales moleculares de frontera (HOMO-LUMO) y descriptores de reactividad global (afinidad electrónica, energía de ionización, índices de electronegatividad y electrofilia, dureza y blandura química global y potencial químico)

Los cálculos DFT se realizaron con Gaussian 09 suite [74] ocupando un modelo de solvente implícito llamado modelo polarizable continuo (PCM). En todos los cálculos se utilizó la base polarizada 6-31G (d, p). En todos los cálculos DFT se empleó el modelo funcional B3LYP[75], considerando la función de intercambio de parámetros de Becke (B3), y la correlación de Lee-Yang-Parr (LYP). El método y las bases se determinaron por sus excelentes resultados en la predicción de índices de reactividad de moléculas orgánicas reportado anteriormente de grafeno y complejos de grafeno [76–80]. Se realizó un análisis vibracional para verificar las frecuencias

vibratorias de las moléculas y complejos, y su correspondiente mínima global y energía potencial superficial. Además, la visualización de las estructuras y complejos se realizó utilizando el software VESTA[81] y Molden[82]. También se usaron complejos optimizados para realizar un análisis del índice de interacción no covalente (NCI). Las interacciones no covalentes se asociaron por densidades promoleculares (ρ_{pro}), considerando todos los aportes atómicos. El NCI se basa en la densidad electrónica (ρ), sus derivados y los gradientes de densidad reducidos (s), cuyos cálculos se realizaron utilizando el software NCIPLOT[83].

14. Resultados y discusión.

14.1. Síntesis de los nanocompositos

Para lograr la síntesis de los nanocompositos de material grafénico con NPs de plata u oro fue propuesta una síntesis de un solo paso que permitiera la obtención del nanocomposito de una manera eficiente, de bajo costo, rápida y amigable con el ambiente. Para ello una reacción típica del nanocomposito contempla el uso de grafito como fuente para la obtención de material grafénico, agua destilada como medio de dispersión del nanocomposito, un surfactante que funja como estabilizador en la dispersión; sales precursoras ya sea AgNO_3 para AgNPs o HAuCl_4 para AuNPs, y el extracto base isopropanol de *A. californica* que permita la reducción y estabilización en la síntesis de las nanopartículas. De manera experimental dichos elementos de la reacción fueron mezclados y sometidos a ultrasonido lo que permite la exfoliación del grafito para la obtención del material grafénico mientras que el extracto de *A. californica* funciona como agente reductor y estabilizador para la síntesis de las nanopartículas, lo que lleva a la formación del nanocomposito. Además, fue explorado el uso de diferentes surfactantes y sus implicaciones en la síntesis de los nanocompositos, para tal efecto se ocuparon duodecil sulfato de sodio (SDS) y dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT); ambos surfactantes de naturaleza catiónica que permiten la estabilización de la dispersión del nanocomposito y favorecen la exfoliación del grafito mediante la ultrasonificación. Por su parte a fin de tener un seguimiento del proceso de formación del nanocomposito, es decir los cambios significativos y la participación que pudiera tener cada elemento en la síntesis, se realizaron cuatro sistemas, en el primero solo se realizó la síntesis de material grafénico, en el segundo se adicionó a la reacción típica el extracto de *A. californica*, y los subsecuentes se realizaron con todos los elementos antes mencionados; un esquema de las síntesis es mostrado en la figura 7 para cuando se usa SDS como surfactante y figura 8 para cuando se usa AOT.

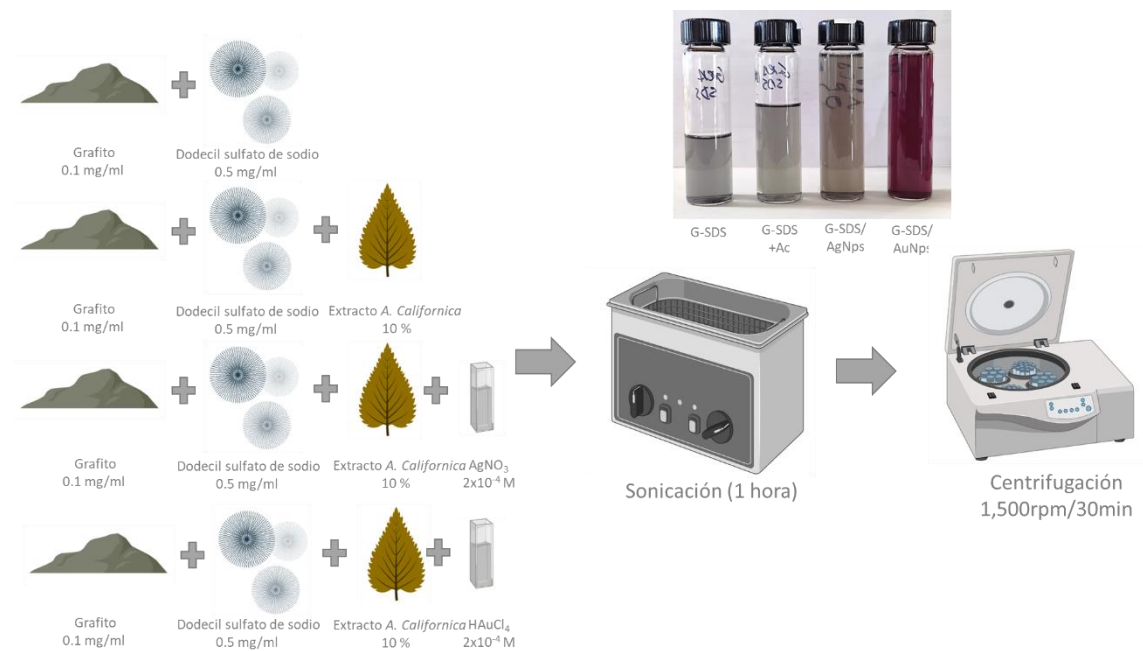


Figura 7. Estrategia de síntesis de nanocompositos material grafénico/AgNPs y material grafénico/AuNPs utilizando SDS como surfactante. Se muestran además una fotografía de los viales de G-SDS, G-SDS+Ac, G-SDS/AgNPs y G-SDS/AuNPs en la parte superior derecha de la figura.

Como se puede ver en las imágenes de las figuras 7 y 8 tanto los sistemas con SDS como con AOT permitieron la síntesis de material grafénico como ha sido reportado anteriormente, y como se logra ver para el caso de los nanocompositos con AgNPs (G-SDS/AgNPs y G-AOT/AgNPs) tornan a una coloración marrón característica de la presencia de AgNPs, mientras que los nanocompositos con AuNPs tornan a una coloración roja a violeta (G-SDS/AuNPs y G-AOT/AuNPs), viéndose claras diferencias entre los sistemas a simple vista, lo que sugiere que el cambio en surfactante de SDS a AOT tiene implicaciones en la formación de los nanocompositos.

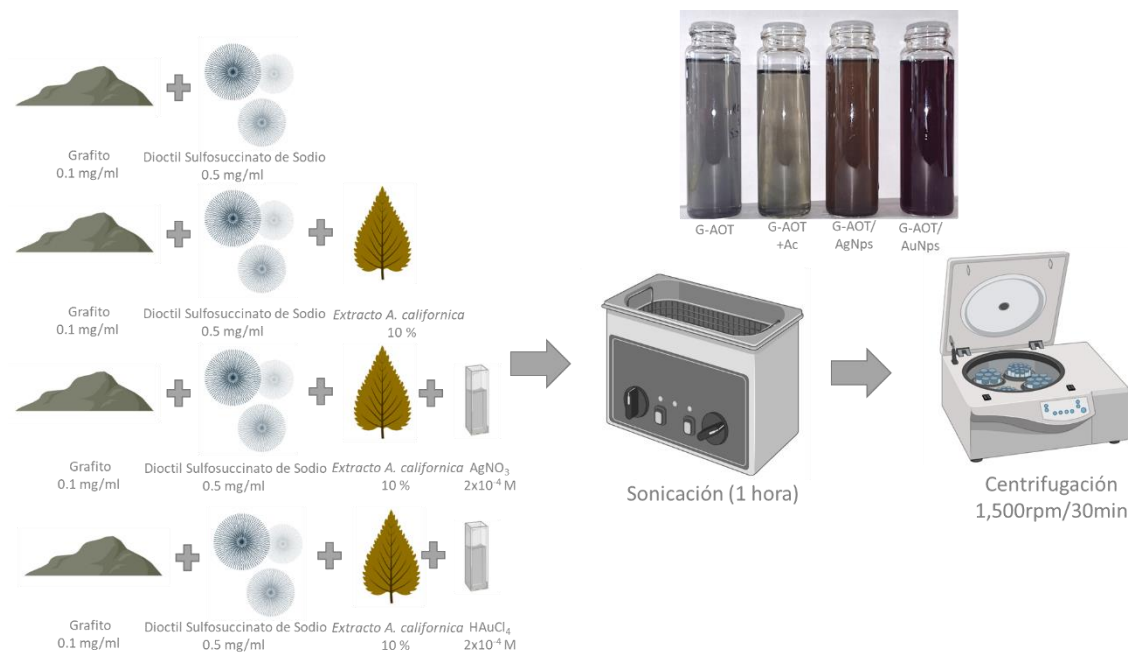


Figura 8. Estrategia de síntesis de nanocompositos material grafénico/AgNPs y material grafénico/AuNPs utilizando AOT como surfactante. Se muestran además una fotografía de los viales de G-AOT, G-AOT+Ac, G-AOT/AgNPs y G-AOT/AuNPs en la parte superior derecha de la figura.

14.2. Caracterización de los nanocompositos

A fin de seguir la formación de material grafénico en las reacciones antes mencionadas se realizó su caracterización mediante espectroscopía Raman. La espectroscopía Raman se ha categorizado como una técnica poderosa, no destructiva y específica para la caracterización del material grafénico, esta permite inferir características como el grado de desorden, número de capas, el dopaje o la conductividad [84]. Para lograr la interpretación del espectro Raman del Material grafénico es necesario entender a fondo la dispersión fonónica que tiene efecto en este material. Si se considera que la celda unitaria del grafeno en monocapa contiene dos átomos de carbono A y B se asignarían seis bandas de dispersión de fonones, de las mismas tres son acústicas (A) y tres ópticas (O). Para una de las dispersiones acústicas y una de las ópticas las vibraciones son perpendiculares al plano del grafeno, es decir, son modos del fonón fuera de plano (o); las restantes son vibraciones en el mismo plano (i); de las vibraciones i pueden considerarse con respecto a la dirección de los átomos de carbono-carbono llamándose así longitudinales (L) o transversales (T) según sean vibraciones perpendiculares o paralelas (Figura 9) [84]. De estos modos fonónicos los

que se generan alrededor del punto K son de especial interés, y esto es porque las bandas D y 2D (también llamada G') están relacionadas a la vecindad del punto K.

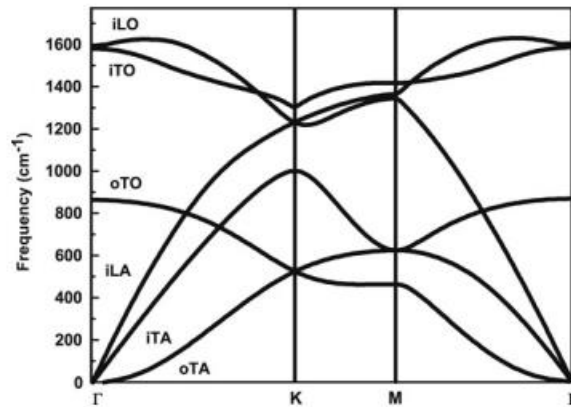


Figura 9. Cálculo de la dispersión fonónica del grafeno [84].

El pico más prominente en el espectro Raman del Grafeno es el llamado banda G, la cual aparece cercana a 1582 cm^{-1} en el grafito y la banda 2D cercana a los 2700 cm^{-1} ; además en caso de desórdenes en la estructura del grafeno se genera una banda más, cercana a 1350 cm^{-1} llamada banda D. La banda G es asociada a la degeneración de los modos fonónicos iTO y LO, de hecho esta banda es la única que se considera proviene de un proceso de dispersión de primer orden en el grafeno. Por otra parte, las bandas 2D y D provienen de procesos de dispersión de segundo orden que implican a dos fonones iTO cercanos al punto K para la banda 2D y un fonón proveniente de un defecto en el caso de la banda D. las bandas D y 2D por lo tanto se originan por un proceso de doble resonancia en Raman (Ver figura 10), este efecto comienza cuando un electrón del vector de onda k alrededor de K absorbe la energía de un fotón del láser incidente; el electrón es inelásticamente dispersado por un fonón o defecto de longitud de onda q y con energía característica a un punto cercano alrededor del punto K' con un vector de onda $q+k$, entonces el electrón es dispersado de nuevo hacia el estado k [84]. En el caso de la banda D, la doble resonancia consiste en una dispersión elástica dada por los defectos del cristal y una dispersión inelástica dada por la emisión o absorción de un fonón, por lo tanto, la intensidad de la banda D aumentará en razón del aumento en la presencia de defectos en la estructura del grafeno. Para la banda 2D son dos dispersiones inelásticas en donde dos fonones se ven involucrados[84]. En este sentido las interacciones no covalentes de las capas de grafeno apiladas a medida que aumenta, esto alterará la generación de resonancias 2D lo que inducirá un crecimiento en la intensidad del pico indicando

la presencia de un número mayor de capas. Por lo tanto, para el grafeno apilado AB, el número de las capas se pueden derivar de la relación de intensidades máximas, I_{2D}/I_G , así como de la posición y forma de estos picos [85].

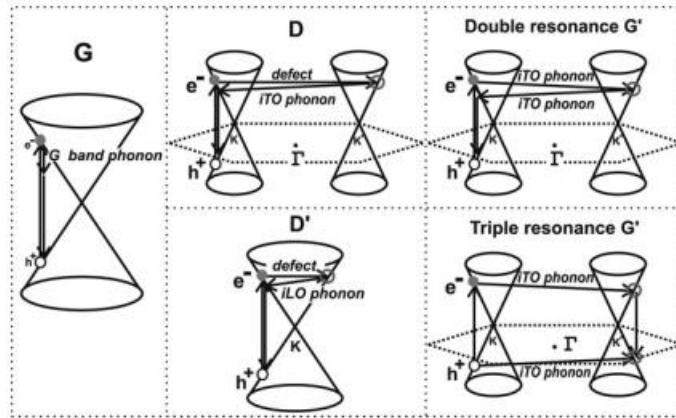


Figura 10. Proceso de resonancia Raman de primer y segundo orden para la generación de las bandas características en Grafeno [84].

En la figura 11-A) se muestran los espectros Raman obtenidos para los sistemas G-SDS y G-AOT, en ellos se pueden ver las bandas características de grafeno, la banda G se ubicó alrededor de 1576 cm^{-1} , la banda D en 1351 cm^{-1} , mientras que la banda 2D se localizó en 2700 cm^{-1} . La relación de las bandas 2D con respecto a la banda G muestran que el grafeno sintetizado es grafeno de pocas capas, por lo que siendo congruentes con la nomenclatura científica nombraremos a este material como material grafénico. Además la banda D muestra que el material grafénico obtenido es bajo en defectos. Al comparar los espectros obtenidos para los sistemas G-SDS y G-AOT se puede ver que no existen diferencias entre las intensidades de las señales Raman obtenidas lo que sugiere que no existen cambios característicos al utilizar SDS o AOT como surfactante, lo que concuerda con lo reportado anteriormente para los cambios en el uso de surfactantes catiónicos [31,32].

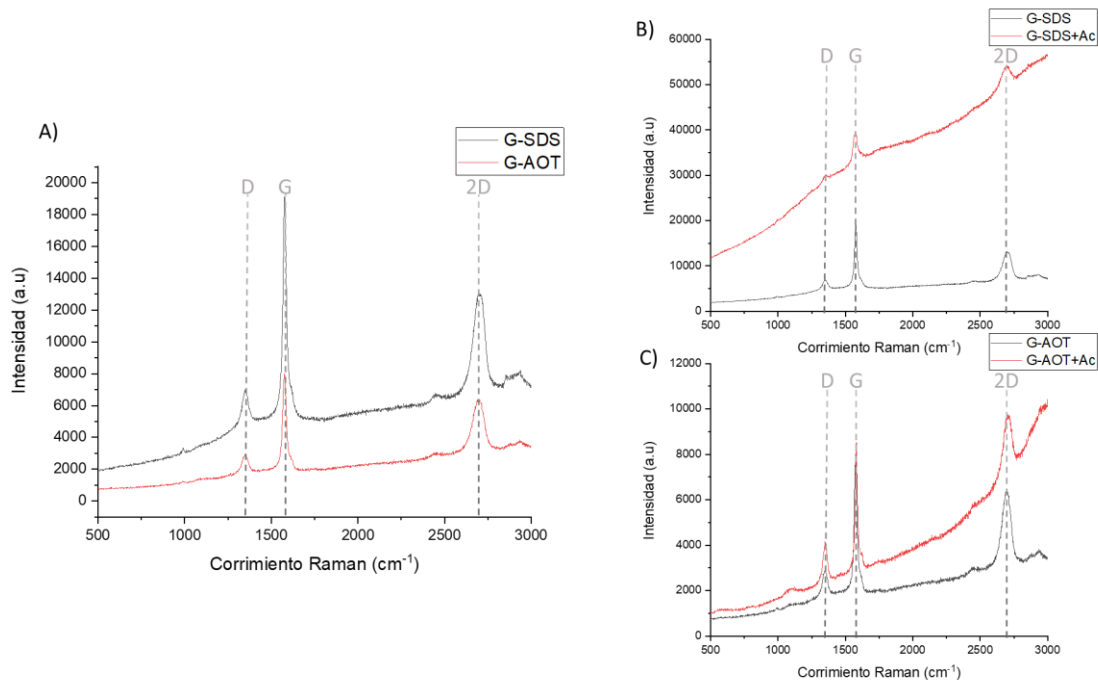


Figura 11. Espectros Raman para los sistemas A) G-SDS y G-AOT, en los incisos B) y C) se comparan los espectros obtenidos cuando es añadido el extracto de *A. californica*, en B) G-SDS y G-SDS+Ac y en C) G-AOT y G-AOT+Ac respectivamente.

Posteriormente se obtuvieron los espectros Raman del material gráfenico obtenido en presencia del extracto base isopropanol de *A. californica*, estos espectros se muestra su comparación con su respectivo espectro cuando el extracto está ausente, en la figura 11-B) se muestran los sistemas G-SDS y G-SDS+Ac y en la figura 11-C) los sistemas G-AOT y G-AOT+Ac. Al comparar las intensidades de las bandas características D, G y 2D se puede inferir que el extracto de *A. californica* no tiene un efecto directo sobre la estructura, defectos o número de capas característicos del material gráfenico. Además, podemos ver un claro incremento en la fluorescencia obtenida por los espectros Raman cuando el extracto es añadido a la reacción lo que podría sugerir ser un efecto de las moléculas del extracto distribuidas a lo largo de la hojuela de material gráfenico, dicha hipótesis fue analizada posteriormente mediante cálculos DFT.

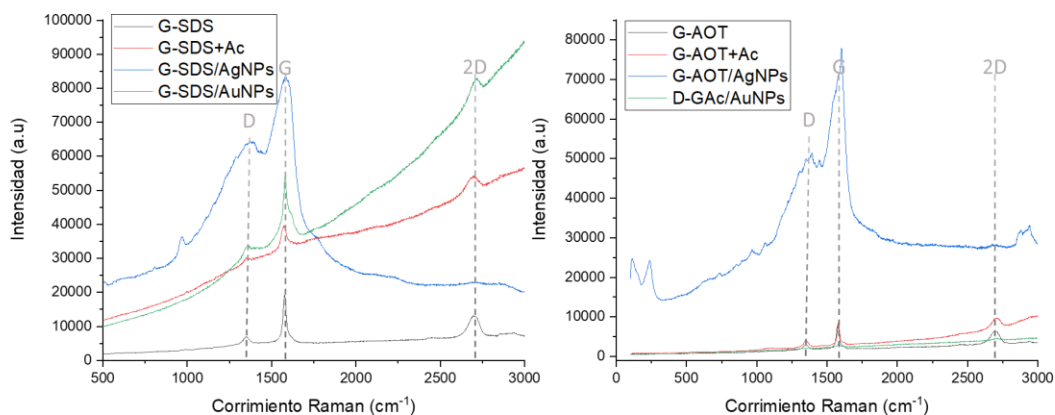


Figura 12. Espectro Raman para el material grafénico y los nanocompositos sintetizados con dos diferentes surfactantes, SDS en el panel izquierdo y AOT en el panel derecho.

Una vez obtenida la caracterización del material grafénico mediante espectroscopía Raman, determinar la síntesis de material grafénico de pocas capas y con pocos defectos, y de determinar que el extracto de *A. californica* no modifica estas características al ser añadido en la síntesis se procedió a la caracterización de los nanocompositos (figura 12). Las bandas características D, G, y 2D del material grafénico fueron obtenidas en los espectros Raman de los nanocompositos con nanopartículas de oro, G-SDS/AuNPs y G-AOT/AuNPs independientemente del surfactante utilizado, la posición de las bandas y la relación de las intensidades no se vio modificada tras la formación del nanocomposito. Por su parte los nanocompositos con AgNPs, a saber, G-SDS/AgNPs y G-AOT/AgNPs, alteraron la intensidad de las bandas y su forma, generando bandas más grandes y anchas, en específico para las bandas D y G, además de la no detección de la banda 2D en ambos casos. Este efecto se puede deber a un proceso de mejoramiento de la señal Raman o SERS que se esté induciendo por las nanopartículas de plata como ha sido reportado anteriormente [86], véase figura 13, en este caso las propiedades específicas del material grafénico no se vieron modificadas dado que la adición de las AgNPs se realizó posterior a la síntesis del material grafénico; lo que permite inferir que el nanocomposito obtenido por nosotros mantiene en el material grafénico las características que hemos reportado para los sistemas con el material grafénico sin las nanopartículas. Este efecto SERS no fue observado al tener el nanocomposito con AuNPs, sin embargo, la discusión de dicho efecto es mencionada en un apartado posterior.

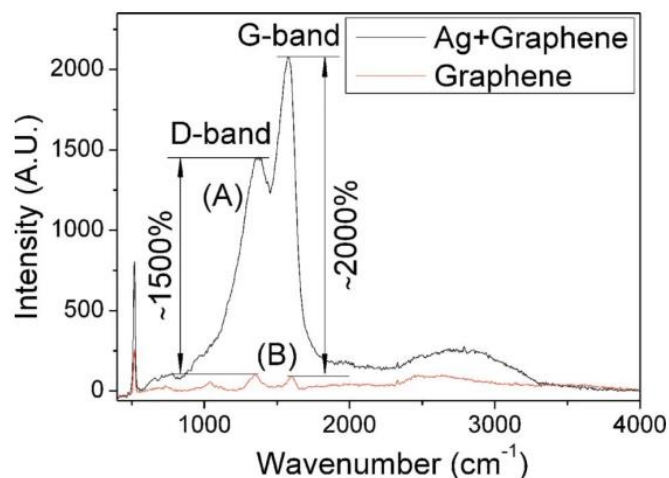


Figura 13. Espectro Raman de Grafeno con (A) y sin (B) una capa activa de nanopartículas de plata [86].

Los nanocompositos fueron caracterizados mediante espectroscopía UV-vis, a fin de determinar la presencia de las nanopartículas mediante el seguimiento de la resonancia del plasmón superficial asociado a las NPs. Recordemos que la resonancia del plasmón superficial puede ser descrito como una resonancia u oscilación colectiva de los electrones de valencia en un sólido cuando es estimulado por un haz incidente [87]. Como ha sido mencionado anteriormente esta es una característica dada en las nanopartículas en específico cuando la longitud de onda del haz incidente es menor al tamaño de la nanopartícula, siendo así una respuesta óptica de la nanopartícula. Esta respuesta óptica de nanopartículas metálicas se verá influenciada por su tamaño, forma, y ambiente [60].

Teniendo esto en cuenta la síntesis de las nanopartículas en los nanocompositos se siguió mediante espectroscopía UV-vis; los espectros obtenidos se muestran en la figura 14. En el sistema G-SDS/AuNPs se obtuvo una resonancia del plasmón superficial con un pico 532 nm, mientras que el sistema G-AOT/AuNPs se obtuvo en 527 nm; por su parte el sistema G-SDS/AgNPs y G-AOT/AgNPs mostraron un plasmón con un pico ensanchado con un máximo en 450 nm. Las diferencias en el máximo de los plasmones de cada sistema sugieren que el cambio de surfactante utilizado en la síntesis tiene un efecto sobre la morfología o tamaño de las nanopartículas; esto induce a pensar que en la síntesis de las nanopartículas mediada por la reducción y estabilización por el extracto de *A. californica* interviene el surfactante, probablemente en su capacidad de estabilizar a las nanopartículas. También surge la posibilidad de que el surfactante esté

interaccionando con los iones metálicos, sobre todo de plata, antes de la reducción; esto dada la naturaleza catiónica de los surfactantes utilizados.

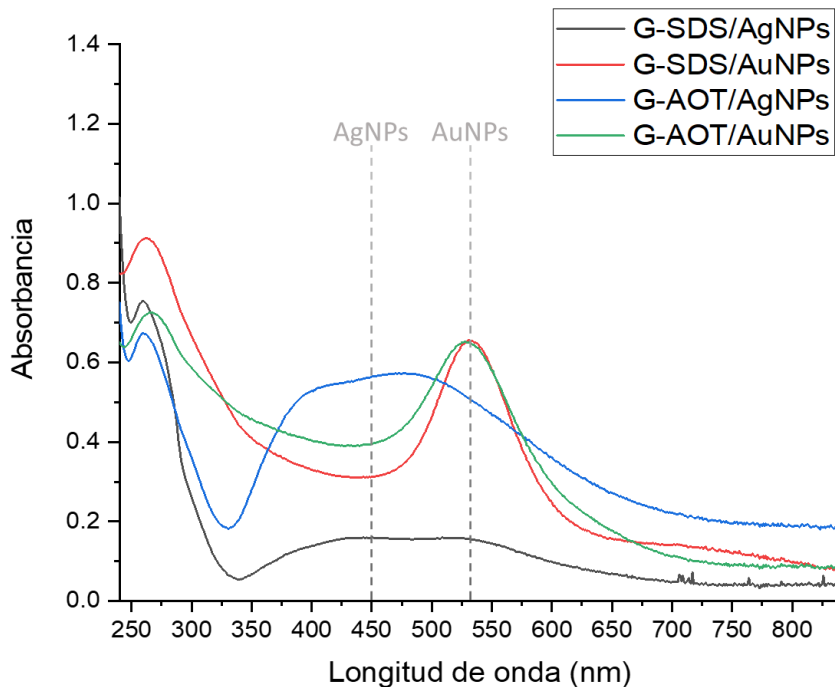


Figura 14. Espectros UV-visible de los nanocompositos G-SDS/AgNPs, G-SDS/AuNPs, G-AOT/AgNPs y G-AOT/AuNPs.

Cabe destacar que las resonancias del plasmón superficial obtenidos en el presente trabajo, guarda relación a la síntesis de nanopartículas de oro y plata utilizando extractos de *A. californica* donde las nanopartículas de oro tienden a generar plasmones más definidos mientras que nanopartículas de plata muestran plasmones más ensanchados [8,9]. Además, es claramente visible la presencia de un pico que para los nanosistemas con AuNPs se encuentra cercano a los 265 nm y para los sistemas con AgNPs se encuentra en los 258 nm; este pico ha sido asociado a la presencia de material grafénico. Ha sido demostrado que la transición $\pi-\pi^*$ de enlaces C-C es un modo activo en UV-vis cercano a los 270 nm, mientras que la transición $n-\pi^*$ de los enlaces C=O se encuentra entre los 300 nm [88]. De este modo en trabajos donde se evalúa la capacidad de reducción del óxido de grafeno se sigue la transición de este pico hacia valores que se ubican entre los 250 nm y 280 nm siendo un indicativo de la reducción del óxido de grafeno para la obtención de óxido de grafeno reducido [89,90]; extrapolando dicho efecto a nuestro resultado podría sugerir que el

material gráfénico que se está obteniendo por nuestra metodología propuesta no está sufriendo un proceso de oxidación no deseado, sino que mantiene los valores de calidad esperados.

Además, los respectivos nanocompositos fueron caracterizados mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) a fin de determinar la composición química de la muestra determinando los estados de oxidación asociados a los elementos del nanocomposito. En la figura 15 se muestran los espectros XPS a baja resolución y los espectros de alta resolución “narrow” de los picos C1s y O1s, para los mismos les fue aplicado una deconvolución con método gaussiano y laurenciano a fin de determinar los picos componentes característicos, considerando para el ajuste un valor de Chi-cuadrada no mayor a 1.5; además en la tabla 3 se muestra los valores de energía de unión obtenidos para cada pico, así como el porcentaje obtenido tras el cálculo del área bajo la curva. Para el caso del pico C1s en todos los sistemas se asignaron los picos correspondientes al carbono en una hibridación sp^2 en su mayoría, así como los picos del carbono en hibridación sp^3 y del C con un enlace a O (C-O); el área bajo la curva calculada para el pico C- sp^2 determinó una composición del 76.3% al 83.9%, con valores de energía de unión alrededor de los 284 eV; por su parte el área bajo la curva asociada al pico C- sp^3 arrojó porcentajes de participación del 11.6% al 19% y con energías de unión alrededor de los 286 eV; mientras que los picos C-O tuvieron áreas bajo la curva asociadas a una composición de entre el 4.2% al 5.1% y valores de energía de unión cercanos a los 288 eV. Por su parte los picos XPS O1s de los nanocompositos mostraron la presencia de oxígeno enlazado al carbono mediante uno o dos enlaces covalente con energías de unión de 532 eV y 533 eV respectivamente, siendo el pico correspondiente al O-C el más representativo en todos los sistemas una vez calculada el área bajo la curva con porcentajes de entre el 82.8% al 90.5%. De acuerdo a los resultados mostrados por los espectros XPS de los nanocompositos en el pico C1s, podemos sugerir que el material obtenido es en efecto material gráfénico dado que el área bajo la curva calculada para los picos una vez realizada la deconvolución arrojó una mayor presencia de carbono en hibridación sp^2 , que es como se encuentra el carbono en el material gráfénico, mientras que la presencia de C en hibridación sp^3 y el carbono unido covalentemente al oxígeno, es asociado a la presencia de remanentes del surfactante, sugiriendo que puede existir surfactante que se encuentre interaccionando con el nanocomposito.

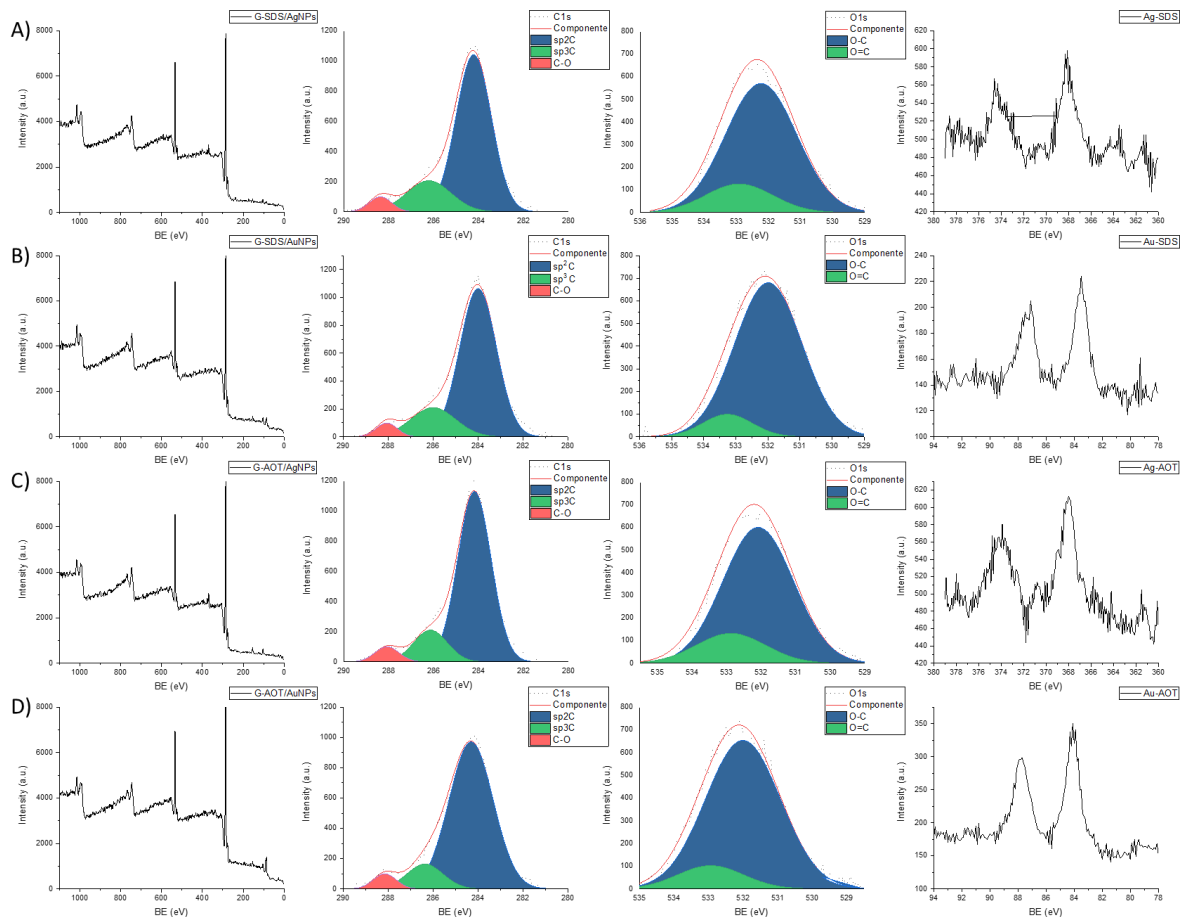


Figura 15. Espectros XPS de los nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs. Se muestra el espectro a baja resolución y los picos C1s, O1s y Ag o Au según corresponda.

Además, XPS nos permite estudiar la superficie del nanocomposito. Los espectros asociados a los picos Ag3d para los nanocompositos G-SDS/AgNPs y G-AOT/AgNPs se muestran en la figura 15 en ellos se muestran dos picos en la región energética de la transición Ag3d, estos dos picos son característicos del Ag metálica y se encuentran con energías de unión alrededor de los 368 eV ($Ag3d_{5/2}$) y 374 eV ($Ag3d_{3/2}$) [91]. Para el caso del sistema G-SDS/AgNPs los picos se ubican en 368.2 eV ($Ag3d_{5/2}$) y 374.5 eV ($Ag3d_{3/2}$) con una distancia del doblete Ag3d de 6.3 eV, mientras que en el sistema G-AOT/AgNPs se ubican en 368.01 eV ($Ag3d_{5/2}$) y 374.14 eV ($Ag3d_{3/2}$) con una distancia del doblete de 6.13 eV. La distancia de los dobletes en el pico Ag3d en AgNPs típicamente se ha caracterizado en 6.0 eV por lo que la transición a 6.3 eV y 6.13 eV es indicativo de la interacción fuerte en el nanocomposito, siendo esta mayor en el nanocomposito G-

SDS/AgNPs [91,92]. Por su parte los nanocompositos G-SDS/AuNPs y G-AOT/AuNPs mostraron el doblete Au4f con los picos característicos Au4f_{7/2} y Au4f_{5/2} con energías de unión para el sistema G-SDS/AuNPs de 83.50 eV (Au4f_{7/2}) y 87.20 eV (Au4f_{5/2}), con una distancia del doblete de 3.70 eV; mientras que para el sistema G-AOT/AuNPs fueron de 84.08 eV (Au4f_{7/2}) y 87.77 eV (Au4f_{5/2}) con una distancia de doblete de 3.69 eV. La diferencia en energía típica obtenida de los dobletes Au4f en AuNPs reportada en la literatura se ubica en los 3.70 eV lo que indica que la interacción entre las AuNPs y el material grafénico en las nanopartículas no generó modificaciones en los valores de energía de unión del Au4f lo que permite inferir que la interacción entre sus elementos es menor energéticamente a la presente en los nanocompositos con AgNPs [93].

Sistema/Elemento	C1s		O1s		Ag3d	Au4f
	BE (eV)	%	BE (eV)	%	BE (eV)	BE (eV)
G-SDS/AgNPs	284.19	79.8	532.24	82.6	368.2	
	286.15	15.1	532.92	17.4	374.5	-----
	288.08	5.1				
G-SDS/AuNPs	284.22	76.9	532.01	87.8		83.5
	286.22	19.0	532.94	12.2	-----	87.2
	288.37	4.7				
G-AOT/AgNPs	284.30	83.9	532.09	82.2	368.01	
	286.36	11.6	532.88	17.8	374.14	-----
	290.15	4.5				
G-AOT/AuNPs	284.00	77.2	532.18	85.9		84.08
	285.99	18.7	533.36	14.1	-----	87.77
	288.06	4.2				

Tabla 3: Energías de unión (BE) obtenidas tras la decomposición en los espectros XPS de los nanocompositos G-SDS/AgNPs, G-SDS/AuNPs, G-AOT/AgNPs y G-AOT/AuNPs. Se muestra el porcentaje (%) asociado a cada pico una vez realizado el cálculo de área bajo la curva.

Los nanocompositos también fueron evaluados mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS) esto para lograr describir la homogénea distribución de las NPs sobre el material.

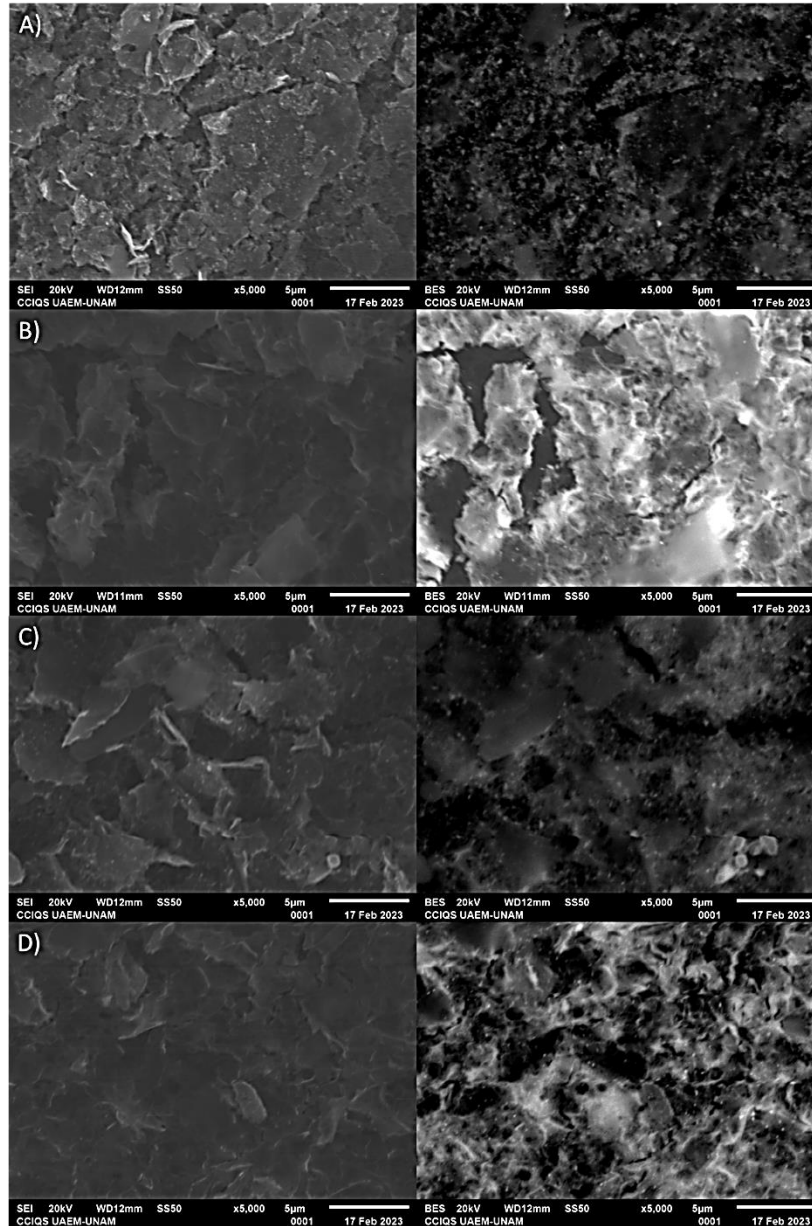


Figura 16. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de los nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs; en los paneles izquierdos se muestran las micrografías obtenidas con electrones secundarios y en paneles derechos las obtenidas con electrones retrodispersados en modo Shadow.

En la figura 16 se muestran las micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido. Se muestran así mismo las micrografías que se obtuvieron mediante electrones secundarios y las obtenidas mediante electrones retrodispersados mostrándose el mismo campo para ambos casos. Las micrografías obtenidas mediante electrones retrodispersados nos permiten

distinguir mediante el contraste los diferentes elementos del nanocomposito, describiendo en señales más brillantes la presencia de las nanopartículas ya sea AuNPs o AgNPs dadas sus diferencias en número atómico con respecto al carbono que forma al material grafénico; en este sentido la distribución de las nanopartículas se logra ver homogénea sobre el material. Llama la atención un mayor contraste en los nanocompositos con AuNPs respecto a los nanocompositos conformados con AgNPs; este contraste suponemos no solo se debe a las diferencias en el número atómico del Au con respecto a la Ag, sino a una distribución diferencial de las nanopartículas sobre el material; recordemos que la metodología por la que se realizó la preparación de estas muestras contempló pasar la dispersión del nanocomposito a través de un filtro de nitrocelulosa ocupando un filtro de jeringa; esto pudo propiciar que nanopartículas de oro que no estuvieran interaccionando con el material grafénico pudieran distribuirse sobre la superficie de la película generada del nanocomposito, y siendo esta técnica de caracterización una técnica superficial permite ver una mayor presencia de estas NPs sobre la superficie analizada. Esta notación permite también inferir que los nanocompositos obtenidos con AgNPs guardan una mayor interacción entre las NPs y el material grafénico que la interacción que se da entre las AuNPs y el material grafénico; lo que refuerza lo observado en los espectros Raman del material donde los nanocompositos G/AgNPs indujeron una amplificación de las señales Raman características del material grafénico mientras que los nanocompositos G/AuNPs no; dicho efecto puede ser asociado una vez más a la capacidad de los surfactantes catiónicos para interaccionar con los iones Ag^+ durante el proceso de síntesis in situ del nanocomposito.

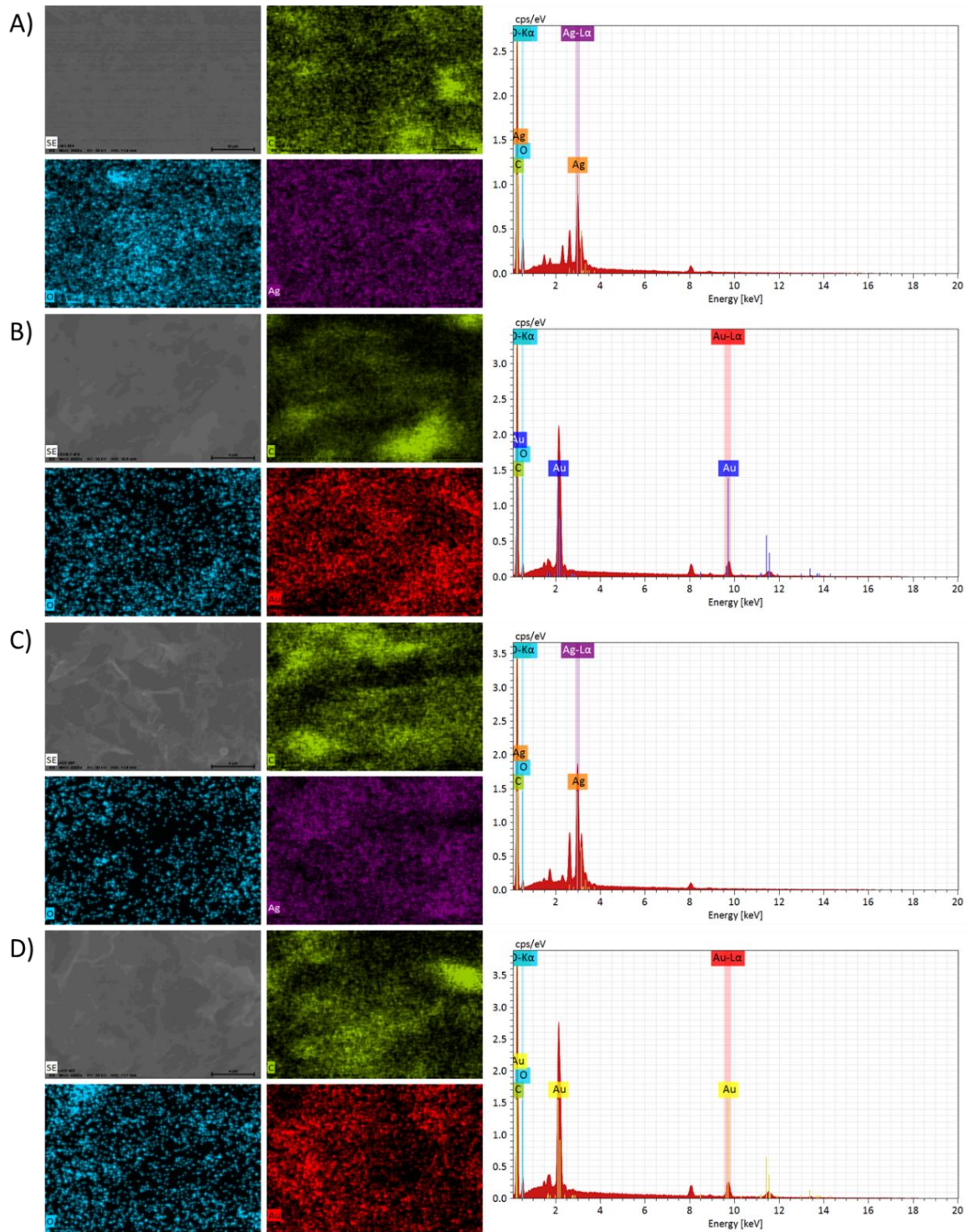


Figura 17. Mapeo SEM/EDS de los nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs; en el panel derecho se muestra el espectro EDS correspondiente. Codigo de color: verde (carbono), azul (oxígeno), magenta (Ag) y rojo (Au).

El mapeo SEM/EDS realizado se muestra en la figura 17 para los nanocompositos sintetizados, como fue inferido mediante las micrografías de electrones retrodispersados la señal EDS correspondiente al Au o Ag se encuentra homogéneamente distribuida en el material. Además del mapeo EDS se realizaron mediciones en diferentes zonas del material a fin de recabar la distribución en porcentaje atómico de los elementos más característicos, carbono, oxígeno, plata y oro; los porcentajes atómicos de la composición y su desviación estándar son presentados en la tabla 4. Reconociendo que el análisis EDS realizado tiene características semicuantitativas, las diferencias claves en los porcentajes atómicos para los metales Ag y Au que corresponderían a la presencia de las nanopartículas pueden asociarse a un efecto de la deposición de las mismas sobre la superficie analizada, dado que no puede asociarse a una mayor presencia de las mismas de manera generalizada debido a que en la síntesis de todos los sistemas se partió en una concentración igual entre los mismos.

<i>Sistema/Elemento</i>	<i>Carbono</i>	<i>Oxigeno</i>	<i>Plata</i>	<i>Oro</i>
<i>G-SDS/AgNPs</i>	65.61±7.70	32.01±9.35	2.02±0.91	-----
<i>G-SDS/AuNPs</i>	88.38±2.08	8.99±2.27	-----	2.62±0.49
<i>G-AOT/AgNPs</i>	83.93±2.65	11.82±2.84	4.24±0.58	-----
<i>G-AOT/AuNPs</i>	84.86±3.46	12.05±4.51	-----	3.08±1.56

Tabla 4: Distribución de los elementos en porcentajes atómicos para los nanocompositos sintetizados.

Con el fin de determinar la distribución de las nanopartículas sobre la hojuela de material gráfenico, se realizó una caracterización mediante microscopia electrónica de transmisión en su modalidad STEM/ADF, esto permite identificar mediante contraste la presencia de las nanopartículas sobre la hojuela de material gráfenico, esto dado por el número atómico de la plata o el oro en comparación al número atómico del carbono, en este sentido las nanopartículas se muestran con un brillo mayor respecto al resto del material. En la figura 18 se muestran las micrografías STEM/ADF que revelan la distribución homogénea de las nanopartículas sobre las hojuelas de material gráfenico. A fin de comprobar la composición de lo asignado como NP en las micrografías STEM/ADF se realizó un análisis EDS de tipo line-scan en las micrografías STEM/ADF o STEM/ABF, como se muestra en la figura 19 cuando el haz de electrones interacciona con lo asignado como nanopartícula la señal EDS atribuible a Au o Ag es detectada.

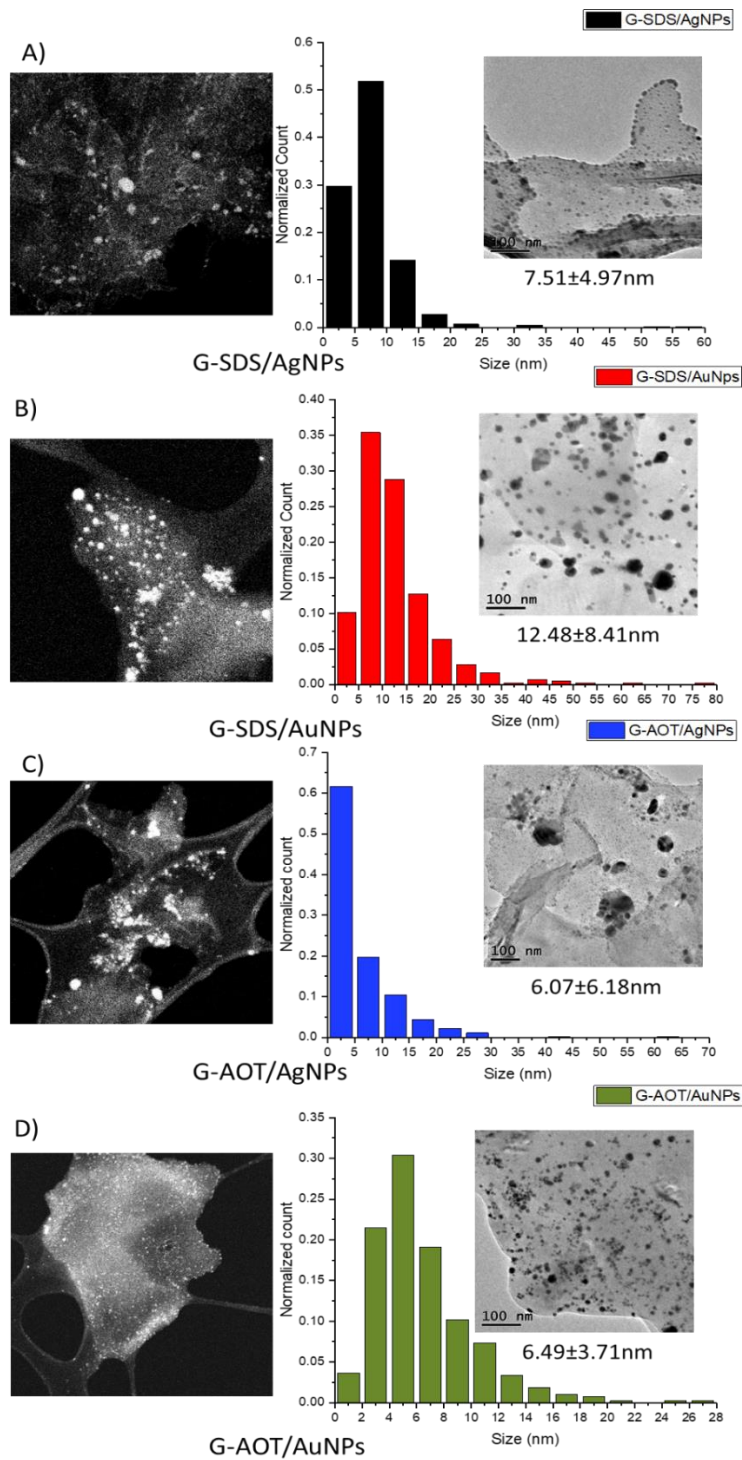


Figura 18. Caracterización TEM de los nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs, se muestra en el panel izquierdo la micrografía STEM-ABF, la distribución de los tamaños de las nanopartículas correspondientes y una micrografía TEM característica del sistema.

Las nanopartículas obtenidas mediante biosíntesis *in situ* obtenidas en los nanocompositos fueron de morfología cuasiesférica, morfologías distintas no fueron obtenidas al sintetizar las nanopartículas. La distribución de tamaños de las nanopartículas se presenta mediante graficas de barras en conteos normalizados en la figura 18. Las AgNPs obtenidas en el sistema G-SDS/AgNPs tuvieron un tamaño promedio de 7.51nm con un rango de distribución mayoritaria de las NPs de 5 a 10 nm, mientras que las obtenidas en el sistema G-AOT/AuNPs tuvieron un tamaño promedio de 6.07nm con un rango de distribución mayoritaria de nanopartículas con un tamaño menor a 5nm. Por su parte las AuNPs obtenidas con G-SDS/AuNPs tuvieron un tamaño promedio de 12.48nm con un rango de distribución mayoritaria de 5 a 10 nm, mientras que en el sistema G-AOT/AuNPs con un tamaño promedio de 6.49nm y un rango de distribución mayoritaria de tamaños menores a 5nm. Las diferencias en tamaños observados muestran que el surfactante utilizado para la síntesis de los nanocompositos participa en la síntesis de las nanopartículas, principalmente mediante la interacción con los iones a ser reducidos o en la estabilización de las nanopartículas; esto comprueba que las diferencias obtenidas al hacer la caracterización mediante espectroscopía UV-vis observadas en las diferentes resonancias del plasmón superficial son asociadas a los diferentes tamaños obtenidos de las nanopartículas.

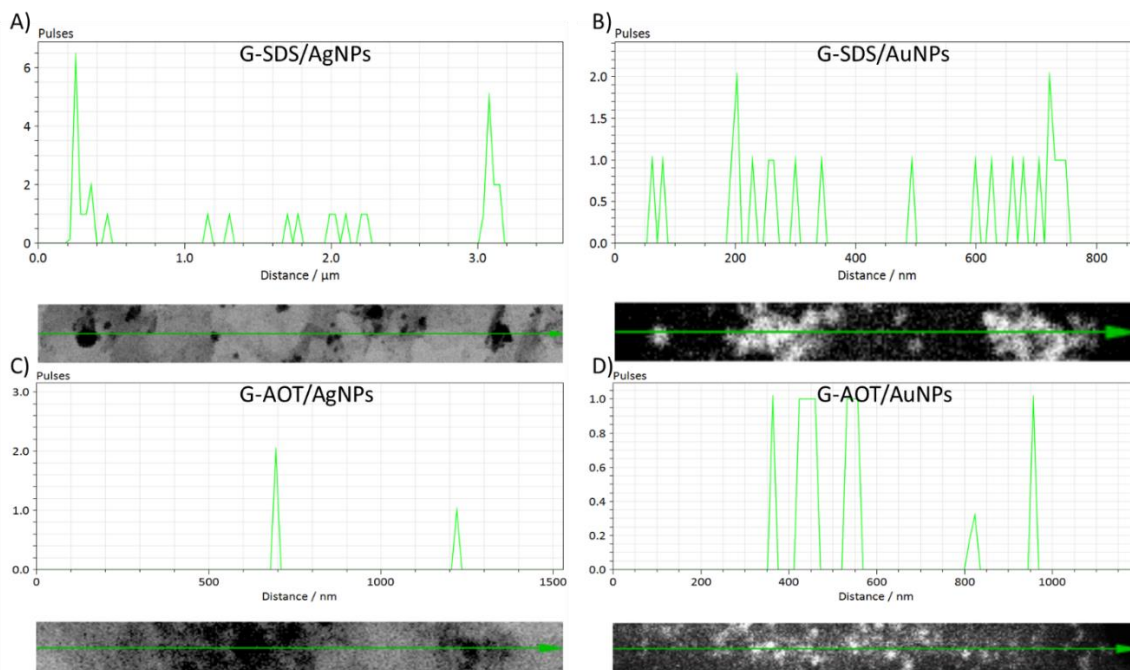


Figura 19. Line scan STEM-BF-ADF/EDS de los nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs.

Las nanopartículas obtenidas fueron de naturaleza policristalina como se ve reflejado en las micrografías HRTEM mostradas en la figura 20. En este caso las AgNPs obtenidas en los sistemas G-SDS/AgNPs y G-AOT/AgNPs fueron indexadas en los planos cristalográficos (111) y (200) comparando con las distancias planares 2.359 Å y 2.044 Å respectivamente, con referencia a la JCPDS No. 0-004-0783. Por su parte las AuNPs sintetizadas en los sistemas G-SDS/AuNPs y G-AOT/AuNPs fueron indexadas con respecto a la JCPDS No. 0-004-0784 y se determinaron los planos (111) y (200) con distancias inter-planares 2.355 Å y 2.039 Å.

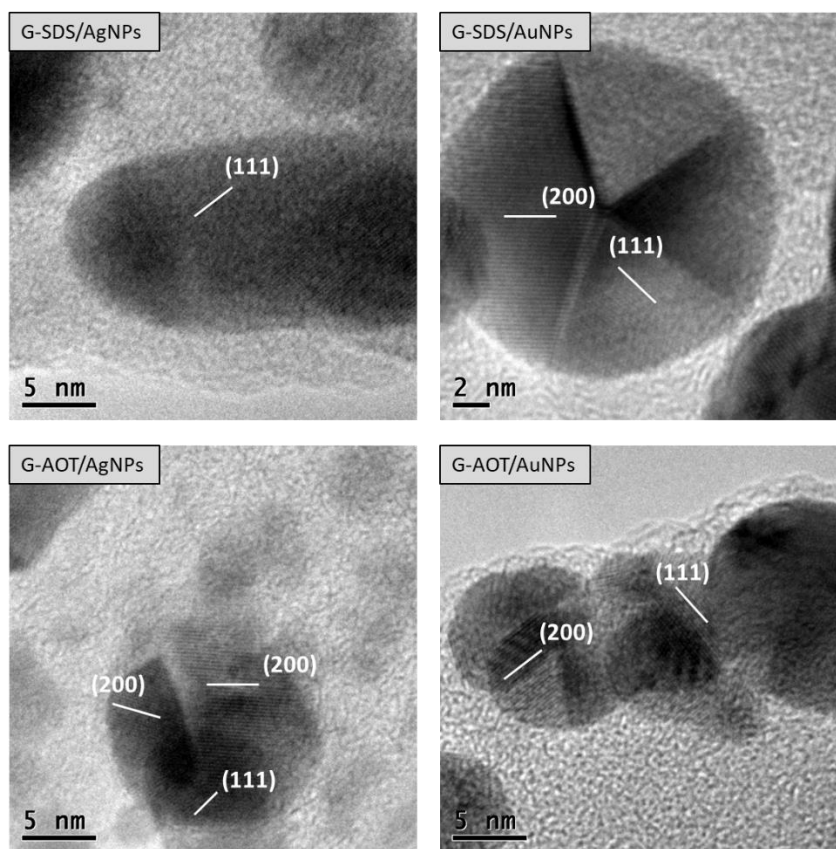


Figura 20. Micrografías HRTEM de los nanocompositos A) G-SDS/AgNPs, B) G-SDS/AuNPs, C) G-AOT/AgNPs y D) G-AOT/AuNPs, se muestran entre paréntesis los planos cristalográficos identificados.

14.3. Elucidación del papel del extracto de *A. californica*.

El uso de *A. californica* se ha extendido de la medicina tradicional mexicana a diversos estudios donde evalúan sus propiedades antivirales, anticancerígenas y antioxidantes [11,12,94]. Por esta razón se han realizado estudios donde evalúan la composición de aceites esenciales de *A.*

californica, como se mostró en apartados anteriores [10]. Sin embargo, el extracto de *A. californica* no ha sido sujeto de determinación de su composición siendo que es probable que existan diferencias en la composición del extracto con respecto a la composición del aceite esencial. Mediante espectroscopía FT-IR se ha mostrado diferencias en el extracto de *A. californica* cuando son utilizados diferentes solventes en su preparación (Figura 21) [9]. En ellos se mostró una banda a 3273 cm^{-1} que se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los grupos O–H en agua, alcohol y fenoles y al estiramiento de N–H en aminas. Las bandas en 2918 y 2850 cm^{-1} corresponden al estiramiento C–H en los alcanos y al estiramiento O–H en el ácido carboxílico, respectivamente. La banda de 1613 cm^{-1} se atribuyó típicamente al C=C en el anillo aromático y al C=O en los polifenoles. El estiramiento C–O–C en los polisacáridos da una banda de 1733 cm^{-1} y fue más fuerte en los extractos de metanol e isopropanol en comparación con el extracto acuoso. Por su parte el estiramiento C–O en el aminoácido provoca una banda a 1033 cm^{-1} presente en todos los extractos. Este análisis permitió determinar que el extracto es rico en polifenoles, ácido carboxílico, polisacáridos, aminoácidos y proteínas [9].

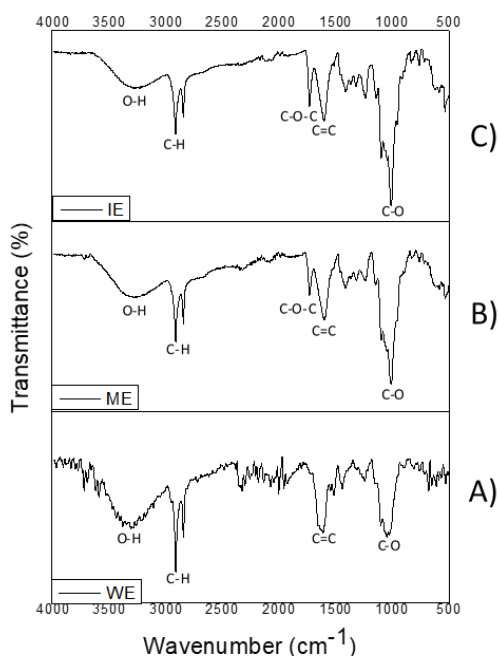


Figura 21. Espectro FTIR del extracto de *A. californica* utilizando A) agua (WE), B) metanol (ME) o C) isopropanol (IE) como solvente [9].

Las variaciones observadas en el espectro IR sugieren la presencia de distintos compuestos o diferente cantidad de las moléculas en el extracto de *A. californica*. Si bien se tuvo un acercamiento a la composición del extracto mediante su caracterización por FTIR, la identificación específica de las moléculas que componen el extracto quedó aun por resolver. Para este efecto el extracto base isopropanol de *A. californica* fue caracterizado mediante cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas. En la figura 22 se muestra el cromatograma obtenido tras el análisis por cromatografía de gases del extracto, en él se pueden observar la presencia de siete picos obtenidos a lo largo del tiempo; cada uno de los picos fue analizado mediante espectroscopía de masas a fin de determinar la composición de la elución.

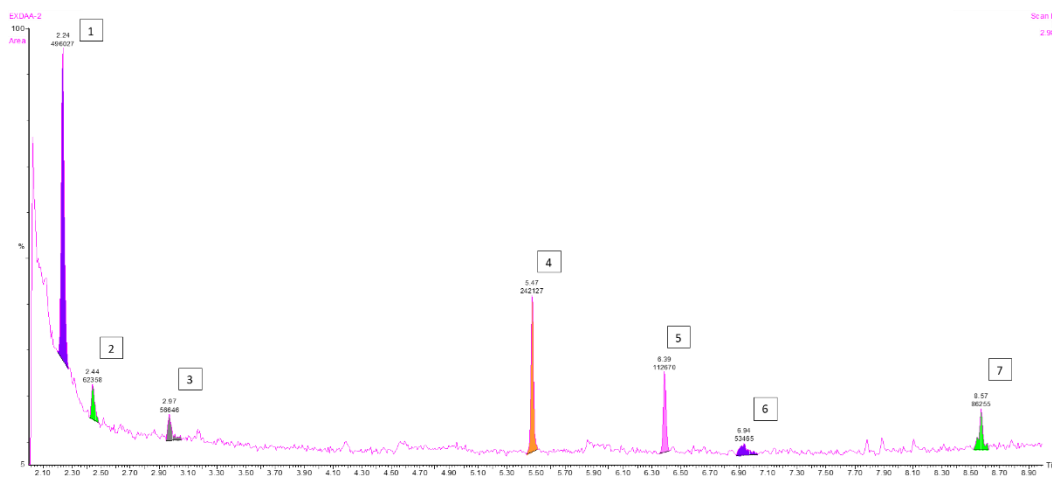


Figura 22. Cromatograma del extracto de *A. californica* analizado por cromatografía de gases.

La espectroscopía de masas reveló la identidad de los picos obtenidos por cromatografía de gases; los espectros se muestran en la figura 23 donde se identificó que la presencia de los compuestos: alcohol diacetona, estireno, 3-oxobutil acetato, metil eugenol, elemicina y ftalato de dibutilo; que corresponden a los picos 1, 2, 3, 4, 5 y 7 respectivamente; el pico 6 por su parte corresponde a la fase sólida de la cromatografía por lo que no es considerado.

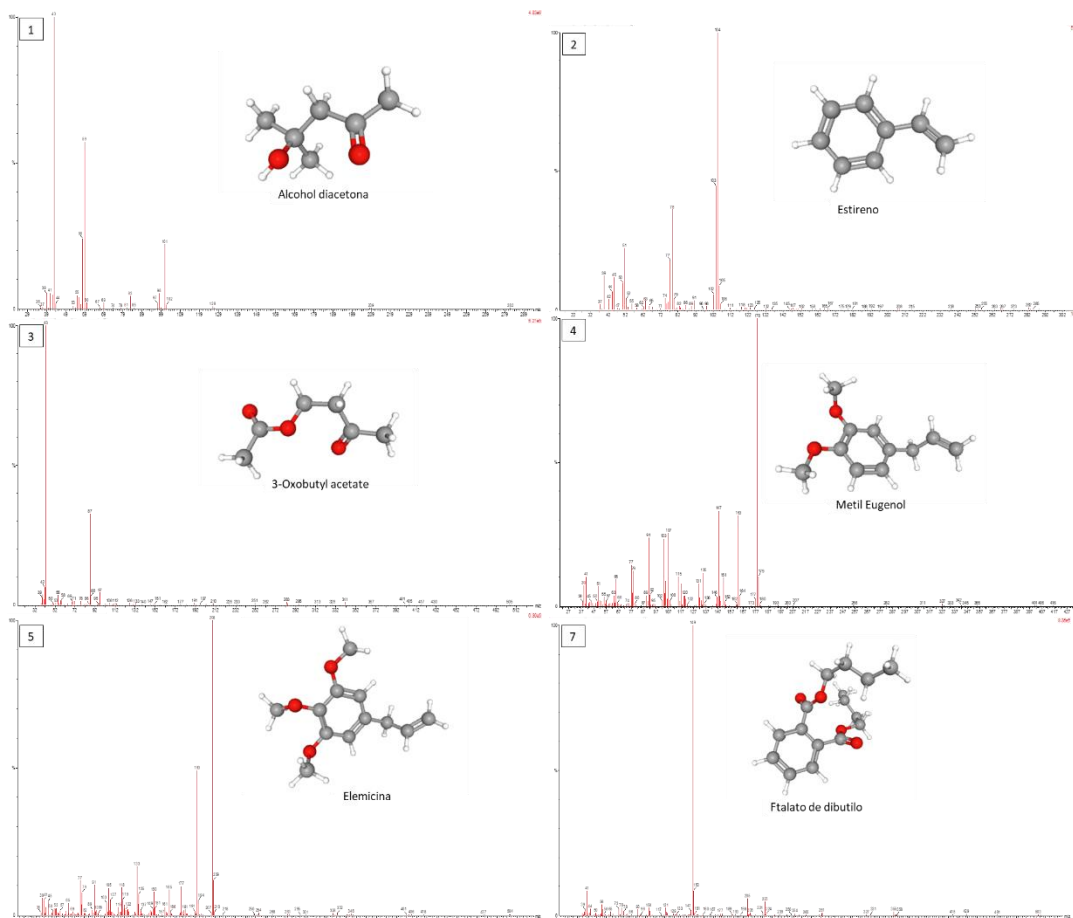


Figura 23. Espectros de masas obtenidos del extracto de *A. californica* analizado, se muestra la estructura de las moléculas identificadas en cada espectro.

Una vez determinado a grandes rasgos la composición del extracto de *A. californica* fue de nuestro interés determinar qué tipo de interacción podría existir entre el material grafénico y el extracto que pudiera favorecer la formación del nanocomposito; esto considerando que de los elementos presentes en la reacción se conoce el papel y la interacción que se podría formar entre el material grafénico y el surfactante, y entre el extracto y las nanopartículas, pero desconocemos que tipo de interacción puede tener el material grafénico con el extracto.

A fin de determinar el tipo y propiedades de la interacción entre el material grafénico y diferentes moléculas orgánicas y no orgánicas, se han propuesto realizar dicho análisis en base a cálculos de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) [78,79,95,96]. Para lograr lo propuesto realizamos cálculos DFT utilizando la base polarizada 6-31G (d, p) y el modelo funcional B3LYP, además se consideró un modelo de solvente implícito polarizable PCM. El fundamento de los

análisis DFT radica en un entendimiento de la mecánica cuántica, donde se expresa la conducción de electrones y núcleos atómicos en cualquier situación [97]. Para lograr esta descripción nos acercamos a la resolución de la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Donde \hat{H} hace referencia al Hamiltoniano asociado, Ψ a la función de onda y E a la energía del sistema [98]. Por lo que la resolución de la ecuación de Schrödinger requiere de realizar una aproximación a la función de onda que determinará así la energía del sistema. Sin embargo, existe una limitación asociada a la complejidad de la ecuación y su resolución genera un alto costo computacional [98]. Para lograr una resolución a la ecuación, Hohenberg y Kohn postularon dos teoremas que permiten ser el fundamento de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), el primero de ellos establece que un sistema que tiene n electrones que interactúan, la función de onda del estado fundamental de muchos cuerpos de todos los electrones es una función única de densidad electrónica. Mientras que el segundo teorema describe un principio mínimo para la densidad y propone que la energía del estado fundamental de cualquier densidad de electrones no puede ser menor que el sistema fundamental [98].

Es por esto que es necesario seguir una aproximación que permita la resolución de una función de onda específica en base a una aproximación de los funcionales de la densidad electrónica. En nuestro caso específico utilizamos una aproximación de gradiente generalizada (B3LYP) en donde se añade a la aproximación de la densidad local un gradiente de densidad como una variable independiente; lo que introduce un valor de no localidad dentro de la descripción de intercambio y correlación [99]. Las aproximaciones de gradientes generalizadas tienen dos direcciones, una es determinada por expansiones de coeficientes conocidos y condiciones teóricas exactas, mientras que la segunda es empírica con parámetros determinados de datos experimentales o acercamientos calculados por propiedades atómicas y moleculares [99]; es por esto por lo que este tipo de modelos son llamados modelos híbridos.

El enfoque DFT ha sido ampliamente utilizado para calcular las propiedades de la estructura electrónica de moléculas y materiales nanoestructurados [100,101], esto permite que al determinar la energía del sistema se pueda realizar una minimización energética a fin de encontrar la estructura más estable; la determinación de este mínimo energético permite a su vez el cálculo de otras

propiedades fisicoquímicas y moleculares que pueden servir en el análisis de un compuesto o sistema en específico.

A fin de determinar el tipo de interacción entre el material grafénico y las moléculas del extracto se realizaron los cálculos para las moléculas por separado y posteriormente en complejo. Se tomaron en cuenta las moléculas con mayor presencia en el extracto de *A. californica* considerando el área bajo la curva del correspondiente pico obtenido en cromatografía de gases; estos compuestos fueron alcohol diacetona, metil eugenol, elemicina y ftalato de dibutilo que corresponden a los picos 1, 4, 5, y 7 (Figuras 22 y 23).

Una vez realizada la minimización energética se realizaron la determinación de mapas de potencial electrostático molecular (MEP), esta revela la posible distribución de densidad de electrones en la estructura y es un buen descriptor para predecir sitios con predisposición a reacciones electrofílicas y nucleofílicas o los sitios de predisposición de interacciones electrostáticamente no covalentes [102]. Los valores de MEP se muestran en la figura 24. Los valores en MEP se presentan en diferentes colores de manera creciente: rojo, naranja, amarillo, verde y azul. Los sitios específicos con predisposición a ataques electrofílicos (regiones azules) se ubican principalmente en átomos de Hidrógeno, favoreciendo interacciones de tipo electrostático, teniendo afinidad con átomos cargados negativamente. En cambio, las regiones susceptibles al ataque nucleofílico (regiones rojas) se posicionan sobre los átomos de oxígeno, revelando la posible participación en interacciones con átomos o sitios de carga positiva. El mapa MEP de grafeno tiene una distribución homogénea de cargas, que muestra una región específica de carga negativa en el enlace de carbono covalente (regiones rojas) y una región neutra siguiente en los átomos de carbono (regiones verdes).

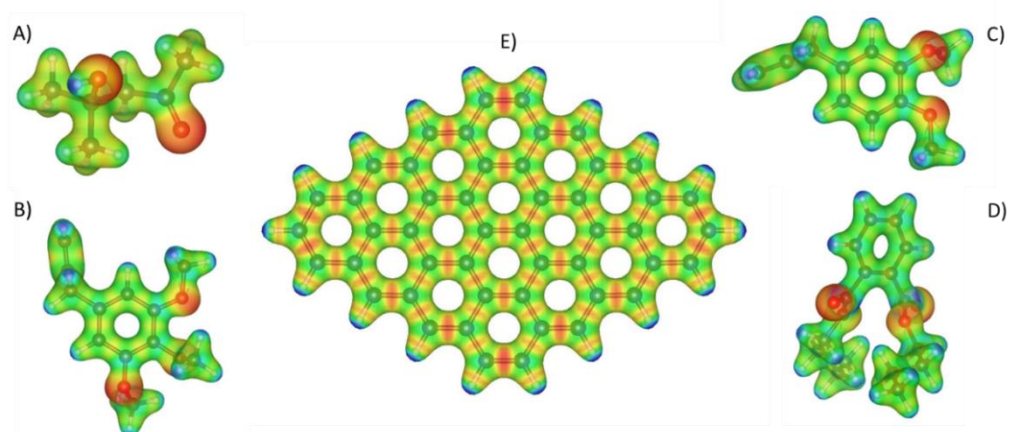


Figura 24. Mapas de potencial electrostático molecular de: A) alcohol diacetona, B) elemicina, C) metil eugenol, D) ftalato de dibutilo y E) grafeno.

Después de eso, evaluamos los orbitales moleculares Frontier (FMO) estos analizan la ocupación de electrones dentro de la estructura se puede determinar cómo podría interactuar determinada molécula [103]. FMO se clasifican como, HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado). El HOMO muestra regiones en la molécula con capacidad de donar electrones, mientras que el LUMO da información de las regiones propensas a recibir electrones. La diferencia entre LUMO y HOMO se denomina brecha de energía o GAP y está dada por $\Delta E_{LUMO-HOMO}$. La representación de los orbitales moleculares para compuestos de *A. californica* y el grafeno se muestra en la figura 25 (para HOMO) y la figura 26 (para LUMO); los valores específicos se presentan en la tabla 5.

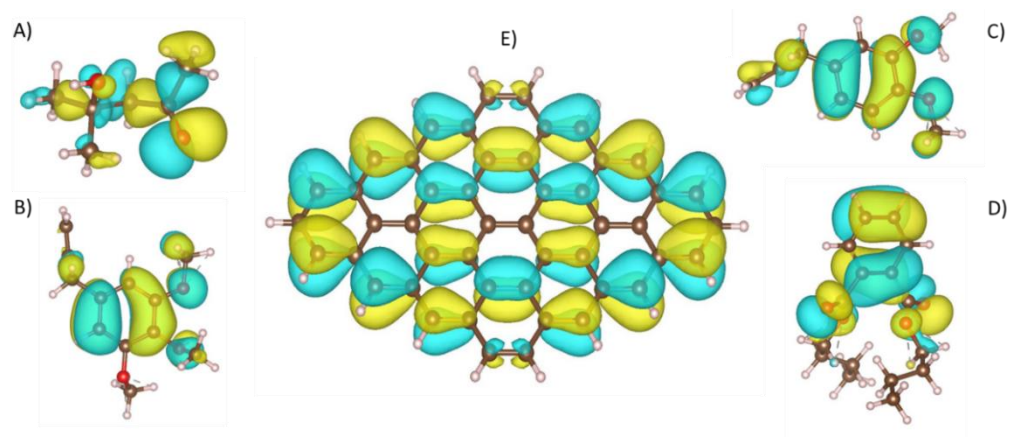


Figura 25. Representación gráfica de orbitales moleculares HOMO de: A) alcohol diacetona, B) elemicina, C) metil eugenol, D) ftalato de dibutilo y E) grafeno.

El análisis de la estructura electrónica de los compuestos se complementó con el cálculo de descriptores de reactividad global. Evaluamos 10 descriptores de química cuántica de los compuestos, donde los descriptores están dados por las ecuaciones:

Potencial de ionización (I)	$I = -\epsilon_H$
Electroafinidad (A)	$A = -\epsilon_L$
Potencial químico (μ)	$\mu \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_H)$
Dureza global (η)	$\eta \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L - \epsilon_H)$

Suavidad global (S)	$S \approx \frac{1}{2\eta} \approx (\epsilon_L - \epsilon_H)^{-1}$
Electronegatividad (χ)	$\chi \approx -\frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_H)$
Electrofilicidad (ω)	$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \approx \frac{(\epsilon_L + \epsilon_H)^2}{2(\epsilon_L - \epsilon_H)}$
Aceptor de electrones (ω^+)	$\omega^+ = \frac{(\epsilon_L + 3\epsilon_H)^2}{16(\epsilon_L - \epsilon_H)}$
Donador de electrones (ω^-)	$\omega^- = \frac{(3\epsilon_L + \epsilon_H)^2}{16(\epsilon_L - \epsilon_H)}$
Electrofilicidad neta ($\Delta\omega^\pm$)	$\Delta\omega^\pm = \omega^+ + \omega^-$

Los valores específicos de los descriptores moleculares se presentan en la tabla 5. El FMO también puede determinar la estabilidad cinética, así como la reactividad de una molécula mediante el cálculo de la energía de brecha o GAP. Un GAP mayor implica una alta estabilidad cinética y una baja reactividad química, mientras que un GAP menor implica una reactividad química mayor pero una estabilidad cinética menor [104,105]. Los valores GAP fueron superiores para los compuestos de *A. californica* que, para el calculado del grafeno, esto indica una mayor reactividad predicha para al grafeno que para los compuestos. En específico el valor menor de los compuestos fue predicho para el ftalato de dibutilo (131.0239 kcal/mol) y el de mayor calor asociado a alcohol diacetona (143.4397 kcal/mol) esto indica que al ordenar por reactividad los compuestos analizados los tendríamos como ftalato de dibutilo > metil eugenol > elemicina > alcohol diacetona.

Los valores de GAP están directamente asociados a la dureza y la blandura globales, como se puede ver en las fórmulas estas dependen del valor calculado de GAP, así un compuesto mayormente reactivo tendrá una energía GAP baja, una dureza global baja y una blandura alta. La dureza global mide el grado en que una molécula tiene prohibido realizar una transferencia de carga, mientras que la blandura global mide el grado en que una molécula puede aceptar electrones [106]. Los valores asociados a los compuestos de *A. californica* tienen la misma tendencia observada que en la energía GAP calculada, manteniendo así el ordenamiento de los compuestos por su blandura global como ftalato de dibutilo > metil eugenol > elemicina > alcohol diacetona y por su dureza global de la manera inversa. Cabe destacar que la dureza global calculada para el grafeno es de 14.0595 kcal/mol comparado con la de los compuestos de *A. californica* que rondan los 65 kcal/mol a 72 kcal/mol, esto refleja la capacidad ya conocida del grafeno a donar electrones, por eso su dureza global es menor, por su parte la suavidad global se ve aumentada comparando 14003.3809 kcal/mol con valores que van de los 2745 kcal/mol a los 3006 kcal/mol.

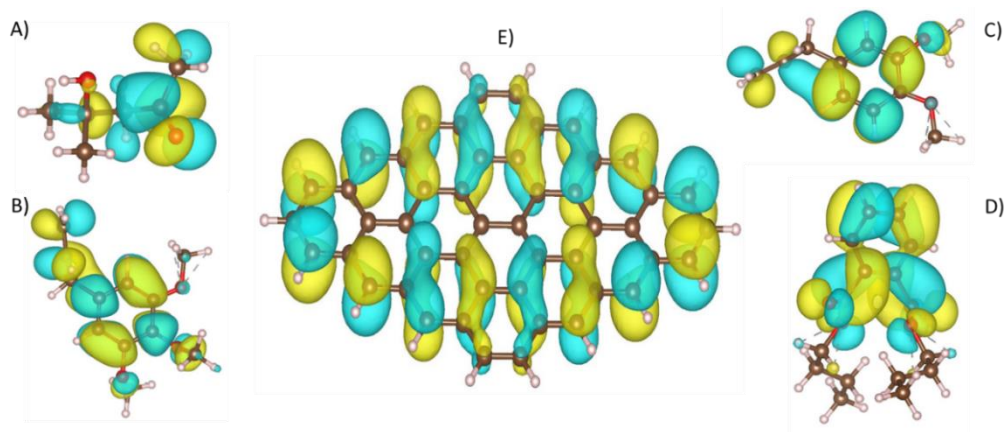


Figura 26. Representación gráfica de orbitales moleculares LUMO de: A) alcohol diacetona, B) elemicina, C) metil eugenol, D) ftalato de dibutilo y E) grafeno.

Los descriptores de electronegatividad, índice de electrofilicidad, donadores y aceptores de electrones son derivados del cálculo de potencial químico [107]. El potencial químico describe la tendencia de transferencia de carga de los electrones de un sistema [108,109], así, si una molécula tiene un valor grande de potencial químico indicara que la molécula tiene una mayor capacidad de transferir carga que puede ser asociado a una mayor reactividad; si bien la dureza global de esta molécula indica una alta resistencia al cambio en su configuración electrónica, el potencial químico define de una mejor manera su capacidad de transferencia de carga [108]. En los compuestos de *A. californica* variaron del orden de reactividad predicho por los valores de energía GAP, dureza y suavidad a los obtenidos en base al potencial químico, el orden de los compuestos por su capacidad de transferencia de carga fue ftalato de dibutilo > alcohol diacetona > elemicina > metil eugenol. Este cambio al comparar los valores obtenidos para la energía GAP con los obtenidos para el potencial químico se deben directamente a los valores obtenidos en los descriptores moleculares HOMO y LUMO, los valores de Lumo pasan de -34.46 kcal/mol predicho para el ftalato de dibutilo a -2.07 kcal/mol y -1.83 kcal/moles asociados a elemicina y metil eugenol.

Molécula / Índice	Grafeno	Alcohol diacetona	Elemicina	Metil eugenol	Ftalato de dibutilo
HOMO	-99.1455	-153.8773	-137.4232	-133.6581	-165.4866
LUMO	-71.5353	-10.4380	-2.0708	-1.8386	-34.4627
GAP	28.1189	143.4397	135.3562	132.0342	131.0239

<i>Energía eléctrica total</i>	-1154747.30	-242428.74	-434571.67	-362709.90	-579768.76
<i>Potencial de ionización</i>	99.3930	153.8773	137.4289	133.8735	165.4866
<i>Electroafinidad</i>	71.2741	10.4380	2.0726	1.8391	34.4627
<i>Potencial químico</i>	-85.3335	-82.1576	-69.7508	-67.8563	-99.9746
<i>Dureza global</i>	14.0595	71.7197	67.6781	66.0172	65.5119
<i>Suavidad global</i>	14003.3809	2745.1320	2909.0642	2982.2541	3005.2537
<i>Electronegatividad</i>	85.3335	82.1576	69.7508	67.8563	99.9746
<i>Índice de electrofilicidad (w)</i>	258.9648	47.0573	35.9434	34.8733	76.2832
<i>Aceptores de electrones (w+)</i>	218.0555	14.9435	9.5278	9.1973	34.4849
<i>Donadores de electrones (w-)</i>	303.3890	97.1011	79.2786	77.0537	134.4596
<i>Electrofilicidad neta</i>	521.4444	112.0446	88.8064	86.2510	168.9445

Tabla 5. Descriptores de reactividad química calculados para grafeno, alcohol diacetona, elemicina, metil eugenol y ftalato de dibutilo. Todos los valores presentados se encuentran en kcal/mol.

Posterior a la minimización energética realizada para los compuestos de forma individual, así como el cálculo de los descriptores moleculares para los mismos, se ocuparon dichas estructuras para formar un complejo y determinar de igual manera mediante una minimización energética en el mismo nivel de teoría la interacción de los compuestos del extracto de *A. californica* con las hojuelas de grafeno. La optimización y cálculo energético de compuestos específicos de *A. californica*, del grafeno y la optimización de los complejos permiten determinar la energía de adsorción de los compuestos a la monocapa de grafeno con la ecuación [78,79,96]:

$$E_{ads} = E_{complex} - (E_{substrate} + E_{adsorbate})$$

Donde la energía de adsorción (E_{ads}) se asocia a la energía del complejo específico ($E_{complex}$) menos la energía del sustrato (grafeno) ya la energía del adsorbato (compuestos de *A. californica*). La energía de adsorción de los complejos fue de -0.7469 kcal/mol, -0.2681 kcal/mol, -0.6895 kcal/mol y de -0.1150 kcal/mol para los complejos grafeno/alcohol diacetona, grafeno/elemicina, grafeno/metil eugenol y grafeno/ ftalato de dibutilo. Estas energías de adsorción son energías bajas

pero favorables energéticamente, situando a la interacción de estos compuestos en un fenómeno de fisisorción.

Para caracterizar esta interacción realizamos un análisis de interacción no covalente utilizando el software NCIPLLOT. Las interacciones no covalentes como la repulsión estérica, las interacciones de van der Waals y los enlaces de hidrógeno se describieron mediante densidades promoleculares (ρ pro), obtenidas por la suma de todas las contribuciones atómicas. El análisis NCI considera la densidad electrónica (ρ) y sus derivados y los gradientes de densidad reducidos (s) dados por:

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{\nabla\rho}{\rho^{3/4}}$$

Las interacciones son locales y se muestran en el espacio real como isosuperficies de bajo gradiente mediante isosuperficies coloreadas con los valores correspondientes de la $\text{sing}(\lambda^2)\rho$. La escala BGR está de acuerdo con la fuerza y el tipo de interacción. Aquí, el azul indica interacciones fuertes y atractivas, el verde indica interacciones débiles de van der Waals y el rojo indica una fuerte repulsión. Los gráficos de NCI (Figura 27) muestran que alcohol diacetona, elemicina, metil eugenol y ftalato de dibutilo interactúan con la capa de grafeno mediante interacciones no covalentes en el orden de las interacciones de van del Waals, lo que respalda el modelo de adsorción física [78].

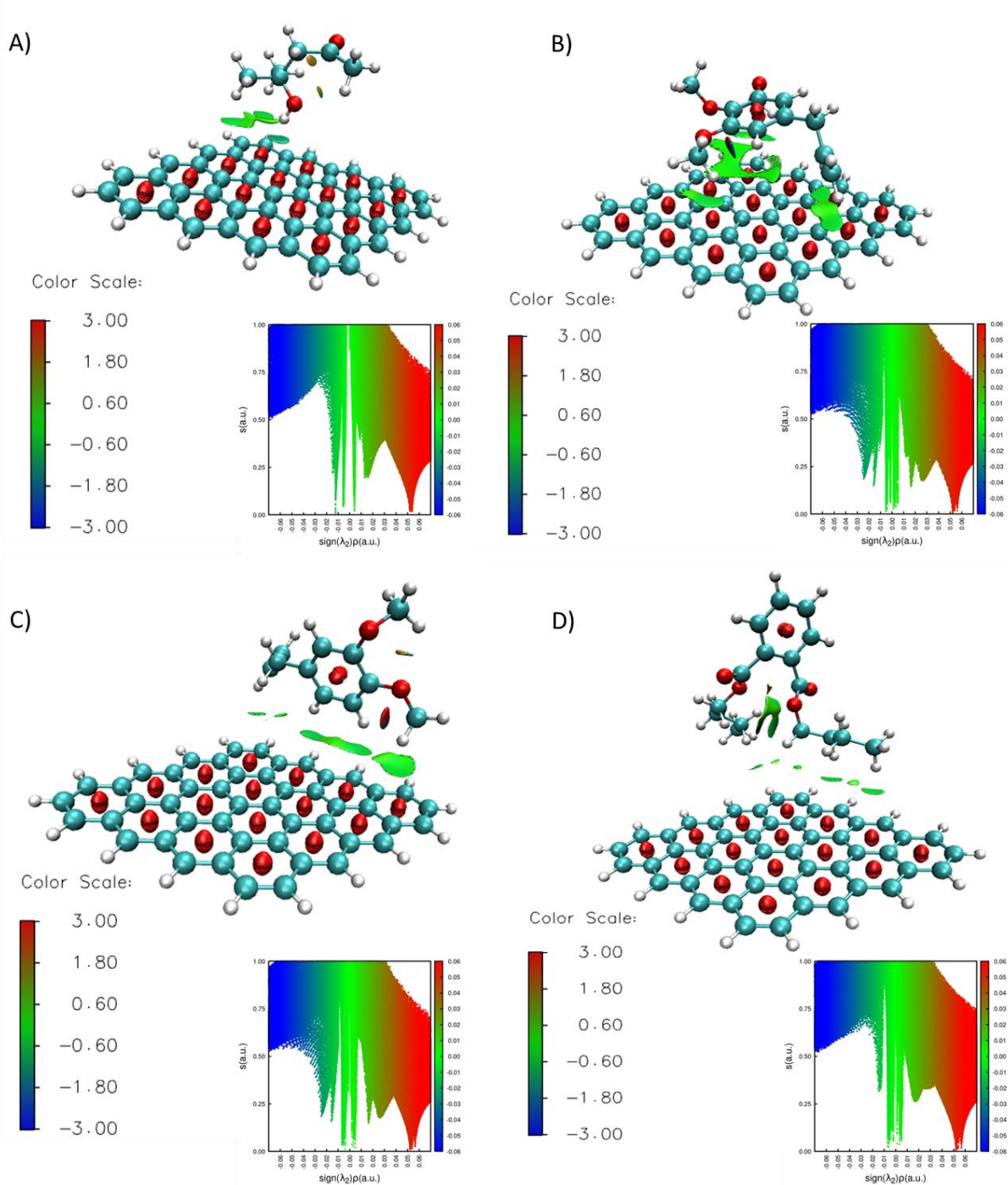


Figura 27. Representación gráfica de interacciones no covalentes de los complejos: A) grafeno/alcohol diacetona, B) grafeno/elemicina, C) grafeno/metil eugenol, y D) grafeno/ftalato de dibutilo.

La figura 27 muestra como las interacciones no covalentes de tipo Van der Waals están estabilizando la formación del complejo, las isosuperficies coloreadas en este rango son más

prominentes en los complejos de grafeno con alcohol diacetona y elemicina, lo que muestra una interacción considerable, por su parte metil eugenol se localizó tras la minimización energética en los límites de la hojuela lo que puede favorecer una mayor interacción debido a la presencia de los átomos de hidrógeno que estabilizan la estructura del grafeno; por su parte el ftalato de dibutilo a pesar de su reactividad química aumentada en comparación a las otras moléculas su interacción con el grafeno es débil debido a las interacciones intramoleculares mostradas.

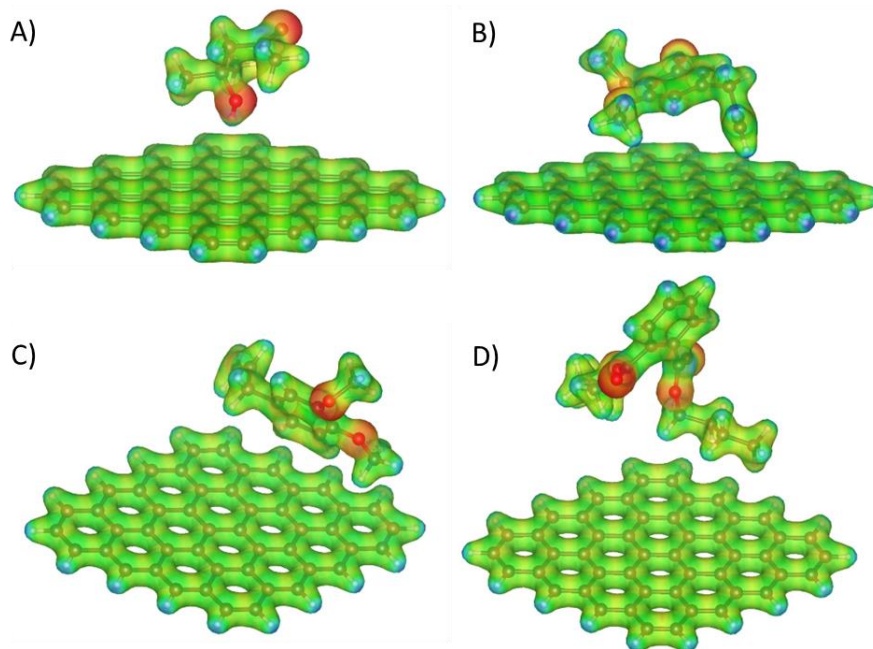


Figura 28. Representación gráfica del potencial electrostático molecular de los complejos: A) grafeno/alcohol diacetona, B) grafeno/elemicina, C) grafeno/metil eugenol, y D) grafeno/ftalato de dibutilo.

Posterior a estos análisis se realizó la representación gráfica del potencial electrostático molecular (Figura 28); en este caso llama la atención los cambios obtenidos sobre la hojuela de grafeno, en específico vemos claras diferencias entre lo obtenido en este cálculo para el grafeno solo que para los complejos donde la representación mostró un aumento de la distribución homogénea denotada por el color verde de los electrones en el grafeno; esto permite corroborar la predicción de un evento de transferencia de carga entre el grafeno y los compuestos de *A. californica* lo que soporta la idea de un proceso de fisisorción.

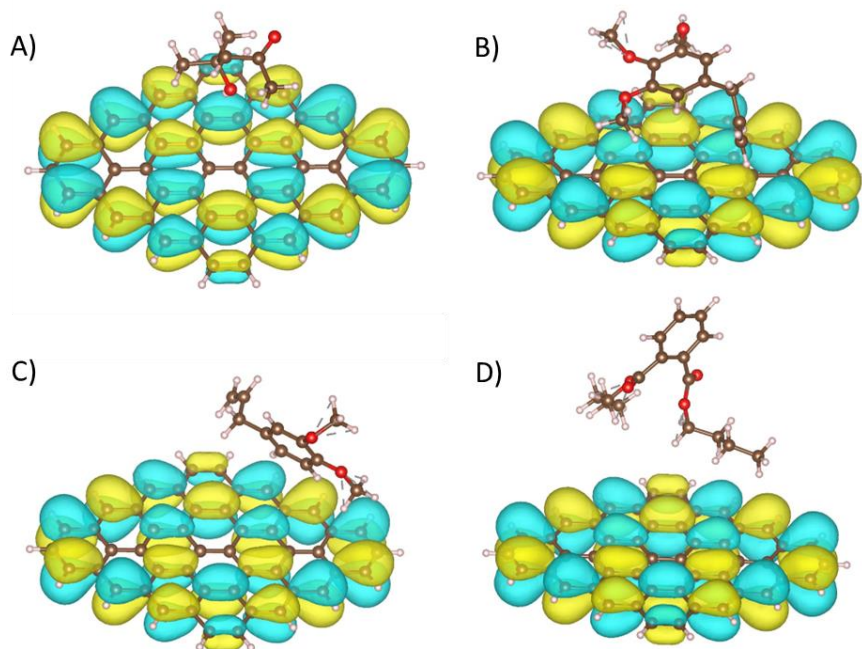


Figura 29. Representación gráfica de los orbitales moleculares HOMO de los complejos: A) grafeno/alcohol diacetona, B) grafeno/elemicina, C) grafeno/metil eugenol, y D) grafeno/ftalato de dibutilo.

Los orbitales moleculares HOMO y LUMO mostrados en las figuras 29 y 30 muestran la distribución de estos sobre la hojuela de grafeno, la distribución es homogénea sobre la hojuela y se mantiene la distribución observada de cuando se realizó el cálculo para la hojuela sola (figuras 25 y 26). La localización de HOMO o LUMO en los complejos grafeno/alcohol diacetona, grafeno/elemicina, grafeno/metil eugenol y grafeno/ftalato de dibutilo inducen a concluir que la interacción entre los compuestos de *A. californica* y la monocapa de grafeno se puede caracterizar como fisisorción [78,79].

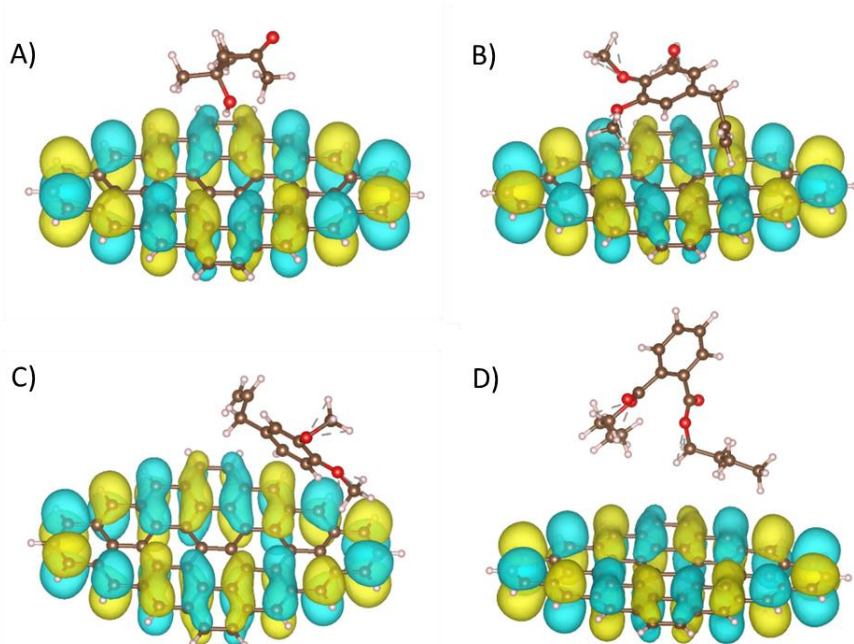


Figura 30. Representación gráfica de los orbitales moleculares LUMO de los complejos: A) grafeno/alcohol diacetona, B) grafeno/elemicina, C) grafeno/metil eugenol, y D) grafeno/ftalato de dibutilo.

Los valores calculados de descriptores de reactividad para los complejos son mostrados en la tabla 6. La brecha HOMO-LUMO o GAP para los complejos grafeno/elemicina, grafeno/metil eugenol, y grafeno/ftalato de dibutilo disminuyó (28.1109 kcal/mol, 28.1039 kcal/mol y 28.1103 kcal/mol) al compararse con el valor obtenido para el grafeno (28.1189), esto permite inferir que la adición de los compuestos al interactuar con el grafeno puede generar un aumento en su reactividad. Lo obtenido mediante el análisis del GAP fue reproducible en los valores de dureza y suavidad global. Por su parte en todos los complejos el potencial químico asociado a los complejos aumentó pasando de -85.87 kcal/mol (grafeno/alcohol diacetona), -85.43 kcal/mol (grafeno/elemicina), -85.60 kcal/mol (grafeno/metil eugenol), y -85.51 kcal/mol (grafeno/ftalato de dibutilo) en contraste con -85.33 kcal/mol asociado al grafeno no unido; este cambio sugiere que la capacidad de transferencia de carga del complejo formado por los compuestos de *A. californica* con el grafeno no se ve alterada a la baja sino que sufre un ligero aumento. En conjunto estos resultados sugieren que la interacción de los compuestos de *A. californica* con el grafeno se da mediante interacciones no covalentes en un proceso categorizado como fisisorción; además la adición de estos compuestos no modifican sustancialmente sus capacidades de transferencia de carga, reactividad química y

estabilidad, incluso realizando pequeños aumentos en estas propiedades, lo que correlaciona con lo observado mediante espectroscopía Raman donde la adición del extracto de *A. californica* no generó cambios en las características del material grafénico sintetizado.

<i>Molécula / Índice</i>	<i>Grafeno</i>	<i>Grafeno / Alcohol diacetona</i>	<i>Grafeno / Elemicina</i>	<i>Grafeno / Metil eugenol</i>	<i>Grafeno / Ftalato de dibutilo</i>
<i>HOMO</i>	-99.1455	-99.7730	-99.7730	-99.7730	-99.7730
<i>LUMO</i>	-71.5353	-71.5353	-71.5353	-71.5353	-71.5353
<i>GAP</i>	28.1189	28.1793	28.1109	28.1039	28.1103
<i>Energía eléctrica total</i>	-1154747.30	-1397176.79	-1589319.25	-1517457.90	-1734516.18
<i>Potencial de ionización</i>	99.3930	99.9690	99.4892	99.6591	99.5732
<i>Electroafinidad</i>	71.2741	71.7898	71.3783	71.5553	71.4629
<i>Potencial químico</i>	-85.3335	-85.8794	-85.4337	-85.6072	-85.5181
<i>Dureza global</i>	14.0595	14.0896	14.0555	14.0519	14.0551
<i>Suavidad global</i>	14003.3809	13973.3874	14007.3700	14010.9056	14007.6908
<i>Electronegatividad</i>	85.3335	85.8794	85.4337	85.6072	85.5181
<i>Índice de electrofilicidad (w)</i>	258.9648	261.7268	259.6473	260.7685	260.1660
<i>Aceptores de electrones (w+)</i>	218.0555	220.5483	218.6874	219.7215	219.1638
<i>Donadores de electrones (w-)</i>	303.3890	306.4277	304.1211	305.3287	304.6819
<i>Electrofilicidad neta</i>	521.4444	526.9760	522.8085	525.0501	523.8457

Tabla 6. Descriptores de reactividad química calculados para grafeno, grafeno/alcohol diacetona, grafeno/elemicina, grafeno/metil eugenol y grafeno/ftalato de dibutilo. Todos los valores presentados se encuentran en kcal/mol.

14.4. Determinación de la interacción surfactante / grafeno.

La interacción del grafeno con el surfactante durante la síntesis de grafeno a partir de grafito en un sistema surfactante agua ya ha sido estudiada con anterioridad; esta interacción ha sido interpretada mediante dinámica molecular [110,111]. El mecanismo propuesto para la síntesis de grafeno

mediante esta metodología se muestra en la figura 31 [111]. En él las nanoláminas de grafeno multicapa (I) se colocan en una solución acuosa que contiene surfactante, luego los surfactantes se adsorben en la superficie del grafeno (II); posteriormente las capas de grafeno se aíslan de las nanoláminas de grafeno multicapa mediante la ultrasonificación (III), formando láminas de grafeno monocapa cubiertas por el surfactante (IV) [111].

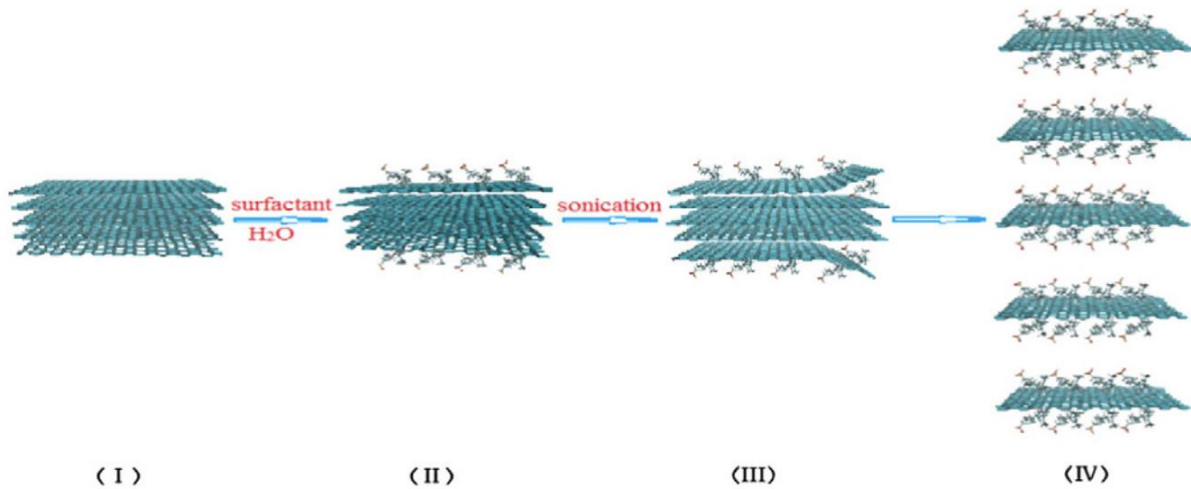


Figura 31. Mecanismo propuesto de exfoliación y dispersión de grafeno en solución acuosa a base de surfactante [111].

Mediante estudios de dinámica molecular utilizando SDS como surfactante determinaron el mecanismo de exfoliación de grafeno [110]. Esto fue realizado por los autores mediante el cálculo de la energía total en función de la distancia entre capas (deslizamiento) a diferentes concentraciones de cobertura superficial de SDS (es decir concentraciones de SDS) [110]. La barrera de energía entre las capas se puede disminuir primero de forma continua con el aumento de la concentración de SDS hasta que desaparezca casi por completo en el rango óptimo de concentración de SDS (1.5–2.0/nm²). Los autores también determinaron que mediante el análisis del perfil de densidad de aniones SDS en la superficie de grafeno indicó que la interacción grafeno-surfactante juega un papel importante en el proceso de separación al estabilizar la hoja de grafeno separada (Figura 32) [110].

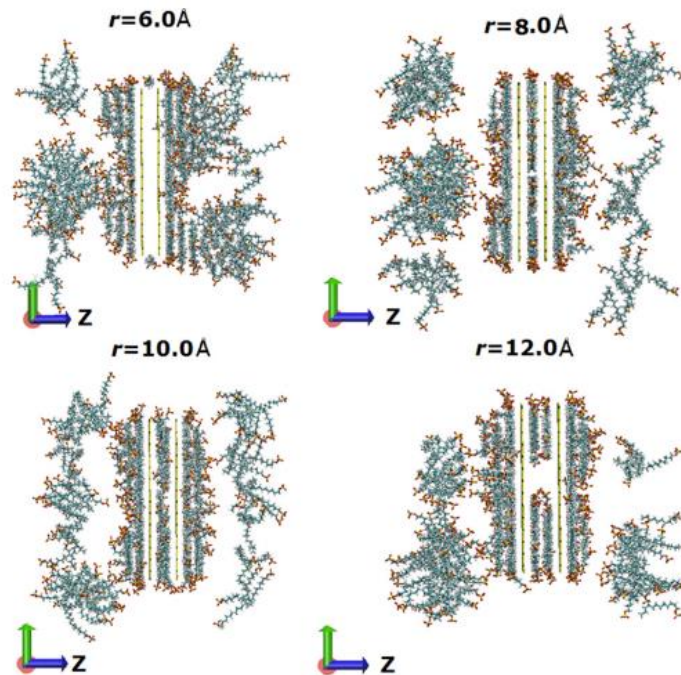


Figura 32. Mecanismo propuesto de exfoliación y dispersión de grafeno en solución acuosa a base de surfactante [110].

Si bien ha sido determinado el proceso por el cual se puede llevar a cabo la síntesis de grafeno a partir de un sistema surfactante-agua, el tipo de interacción que el surfactante mantiene con el grafeno sintetizado que mantiene la dispersión aún queda por explorar. Teniendo esto en consideración y recapitulando que en nuestro sistema tenemos tanto el extracto de *A. californica* como el surfactante, decidimos explorar la interacción que tendría el surfactante con la hojuela de grafeno mediante cálculos DFT.

Siguiendo la misma metodología antes mencionada para la determinación de los sistemas grafeno/compuestos de *A. californica*, comenzamos con un cálculo de minimización energética de los surfactantes utilizados AOT y SDS mediante la base polarizada 6-31G (d, p), el modelo funcional B3LYP, considerando un modelo de solvente implícito polarizable PCM.

Los cálculos DFT aplicados a los surfactantes revelaron que tienen características fisicoquímicas diferentes. En la figura 33 A) y B) se muestra la representación gráfica del potencial electrostático molecular; en este punto las cabezas polares conformadas por el grupo sulfato mantienen característicamente una densidad electrónica mayor en los átomos de oxígeno y una carga positiva

en el átomo de azufre; a diferencia de SDS en AOT el grupo es un sulfo-succinato por lo que hay una mayor densidad electrónica dada por una mayor presencia de átomos oxígeno; es esta característica de acumulación de cargas negativas en la cabeza polar de ambos surfactantes la que permitiría una interacción con los iones plata (Ag^+) en la reacción de síntesis y lo que podría explicar las diferencias significativas entre la capacidad de interacción de las nanopartículas de plata con respecto a las nanopartículas de oro donde la sal precursora se disocia en los iones tetracloroaurato $[\text{AuCl}_4]^-$ e H^+ . Por su parte podemos distinguir diferencias significativas entre las colas apolares de ambos surfactantes, primero cabe destacar que éstas tienen una densidad de carga prácticamente neutra lo que permitirá que sea mediante esta zona de la molécula la que permita la interacción con el grafeno que tiene una naturaleza apolar y no mediante las cabezas polares de los surfactantes.

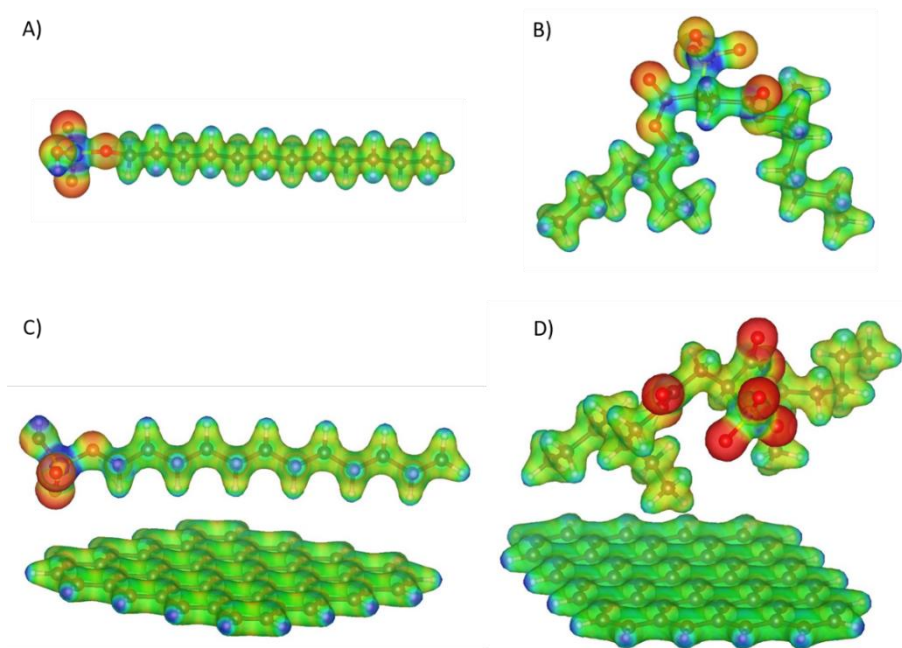


Figura 33. Representación gráfica del potencial electrostático molecular de A) SDS y B) AOT, y de los complejos: C) grafeno/SDS y D) grafeno/AOT.

Además mientras SDS tiene una cadena de doce carbonos lineal, AOT tiene dos cadenas de 8 carbonos ramificada; esto podría explicar las diferencias entre las nanopartículas sintetizadas en presencia SDS y AOT; siendo las últimas de un tamaño menor; así cuando la nanopartícula es estabilizada mediante la interacción con el surfactante existe un impedimento estérico dado por

la doble cadena ramificada del AOT que induce un menor tamaño en la nanopartícula si lo comparamos con la cadena lineal del SDS.

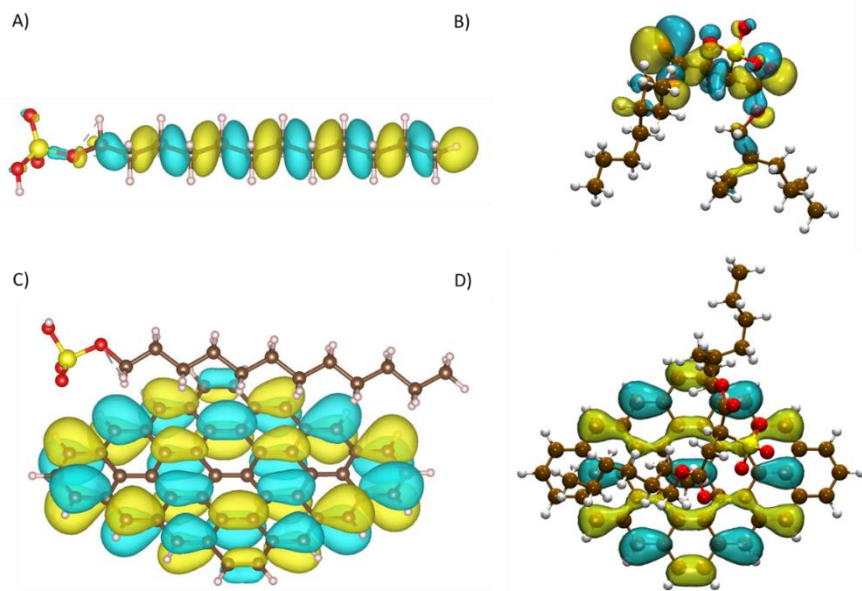


Figura 34. Representación gráfica de los orbitales moleculares HOMO de A) SDS y B) AOT, y de los complejos: C) grafeno/SDS y D) grafeno/AOT.

Además, en las figuras 34 y 35 se muestran las representaciones gráficas de los orbitales moleculares HOMO y LUMO y en la tabla 7 los descriptores de reactividad. Los orbitales HOMO de ambas moléculas se localizaron sobre las colas apolares, mientras que los orbitales LUMO sobre la cabeza pola. La brecha HOMO-LUMO calculada para SDS y AOT fue de 195.5852 kcal/mol y 159.1166 kcal/mol respectivamente, esto permite inferir una mayor reactividad asociada a AOT como surfactante que a SDS; lo que se confirma al ver una menor dureza y una mayor suavidad asociada a AOT con respecto a SDS. Por su parte el potencial químico calculado fue de -84.6016 kcal/mol para SDS y de -100.0410 kcal/mol para AOT, lo que refrenda la capacidad de reactividad mayor asociada a AOT sobre SDS, incluso este valor de potencial químico es mayor en AOT que en grafeno. Estas características predicen que la interacción entre AOT y grafeno será energéticamente más favorable que las interacciones entre SDS y grafeno.

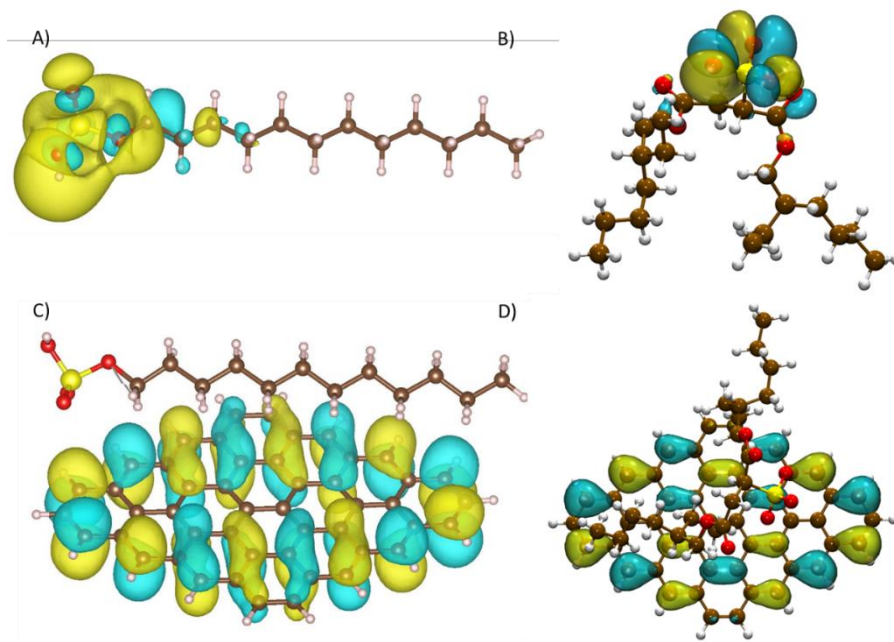


Figura 35. Representación gráfica de los orbitales moleculares LUMO de A) SDS y B) AOT, y de los complejos: C) grafeno/SDS y D) grafeno/AOT.

Tras la minimización energética calculada a los complejos grafeno/SDS y grafeno/AOT se obtuvieron energías de adsorción favorables para ambos complejos, siendo esta de -1.22 kcal/mol para el complejo grafeno/SDS y de -57.37 kcal/mol para el complejo grafeno/AOT, esto comprueba lo esperado dado la mayor reactividad sugerida al AOT sobre el SDS. Además, se realizó el cálculo de las interacciones no covalente (NCI) para ambos complejos (figura 36); lo que muestra que el surfactante SDS interactúa mediante interacciones de tipo Van der Waals con el grafeno situadas a lo largo que la cadena lineal de 12 carbonos que corresponde al tipo de interacción que fue descrita mediante dinámica molecular al comparar la figura 36-A) con la figura 32 [110]. Por su parte la interacción grafeno/AOT se realizó mediante la cadena ramificada de carbonos y mediante interacciones de Van der Waals. Las interacciones obtenidas para ambos surfactantes con la parte apolar de cada molécula fueron las esperadas y mantenidas por la literatura [110,111].

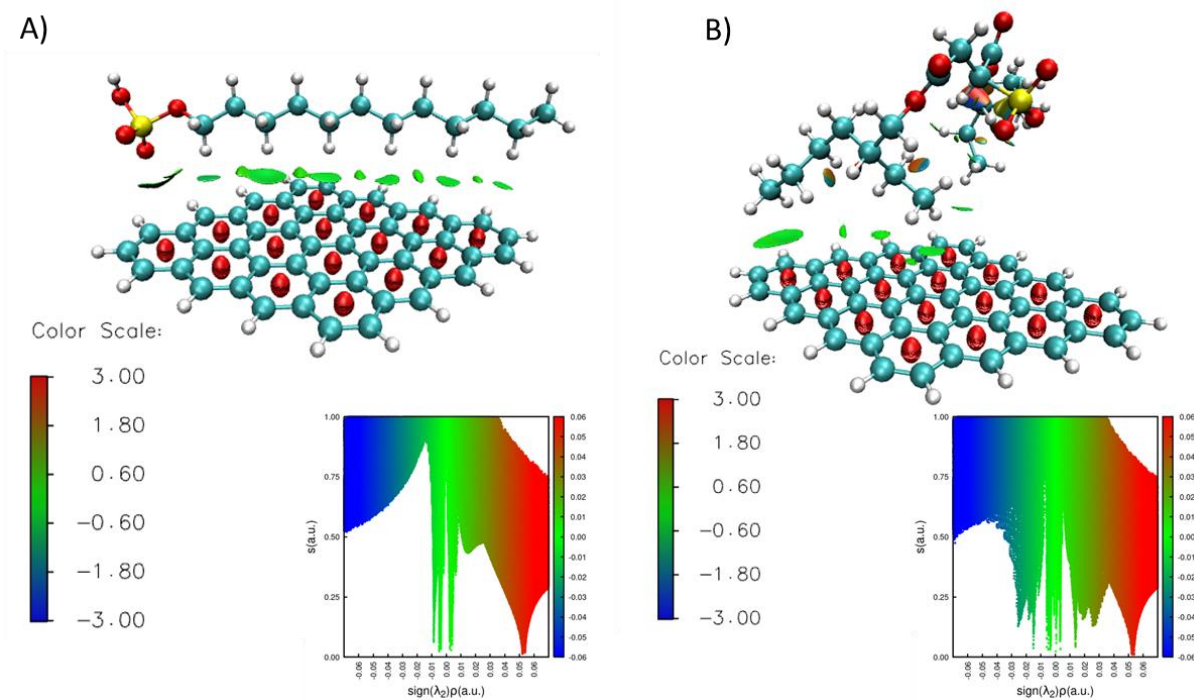


Figura 36. Representación gráfica de interacciones no covalentes de los complejos: A) grafeno/SDS, B) grafeno/AOT.

El cálculo del potencial electrostático molecular mostrado en la figura 33-C) y D) muestran que ambos surfactantes mantienen una interacción no covalente con el grafeno y se puede observar el mismo cambio en la distribución de cargas asociado al grafeno que fue observado en los complejos con los compuestos de *A. californica* lo que sugiere que tanto las moléculas del extracto como los surfactantes interaccionan con la superficie del grafeno mediante interacciones no covalentes estabilizadas por transferencia de carga. De modo similar los orbitales moleculares HOMO y LUMO (figuras 34 y 35) se distribuyeron sobre la hojuela de grafeno independientemente del surfactante utilizado sin cambios aparentes en su distribución lo que sugiere que los surfactantes son adsorbidos en superficie del grafeno por un proceso de fisisorción [78,79].

En la tabla 7 se muestran los índices de reactividad calculados para los complejos donde se puede ver como a nivel de la brecha HOMO-LUMO existe una disminución del valor calculado para los complejos con respecto al calculado para el grafeno no unido, siendo de 28.1189 kcal/mol para el grafeno, de 28.1060 kcal/mol para el complejo grafeno/SDS y de 27.0672 kcal/mol para el complejo grafeno/AOT. Esta disminución en el GAP aunado a la disminución de la dureza global

y el aumento en la blandura global sugieren que la formación del complejo no modifica a la baja las propiedades reactivas del grafeno cuando se encuentra en complejo, sino que induce un aumento de ellas. Por su parte el potencial químico mantuvo la misma tendencia al aumento siendo de -85.33 kcal/mol para el grafeno, de -85.63 kcal/mol para el complejo grafeno/SDS y de -100.83 kcal/mol para el complejo grafeno/AOT; lo que sugiere que la capacidad de transferencia de carga, así como la electrofilicidad asociadas al complejo son mejoradas sobre lo calculado para el grafeno.

<i>Molécula / Índice</i>	<i>Grafeno</i>	<i>SDS</i>	<i>AOT</i>	<i>Grafeno / SDS</i>	<i>Grafeno / AOT</i>
<i>HOMO</i>	-99.1455	-182.6034	-179.4659	-99.7730	-114.2055
<i>LUMO</i>	-71.5353	13.1776	-20.4566	-71.5353	-87.2229
<i>GAP</i>	28.1189	195.5852	159.1166	28.1060	27.0672
<i>Energía eléctrica total</i>	-1154747.3	-735445.6	-1072488.5	-1890194.22	-2227293.25
<i>Potencial de ionización</i>	99.3930	182.3944	179.5994	99.6881	114.3669
<i>Electroafinidad</i>	71.2741	-13.1911	20.4827	71.5821	87.2996
<i>Potencial químico</i>	-85.3335	-84.6016	-100.0410	-85.6351	-100.8333
<i>Dureza global</i>	14.0595	97.7927	79.5584	14.0530	13.5336
<i>Suavidad global</i>	14003.380	2013.238	2474.661	14009.829	14547.473
<i>Electronegatividad</i>	85.3335	84.6016	100.0410	85.6351	100.8333
<i>Índice de electrofilicidad (w)</i>	258.9648	36.5949	62.8985	260.9186	375.6329
<i>Aceptores de electrones (w+)</i>	218.0555	6.5182	22.8228	219.8576	326.9080
<i>Donadores de electrones (w-)</i>	303.3890	91.1198	122.8638	305.4927	427.7413
<i>Electrofilicidad neta</i>	521.4444	97.6381	145.6867	525.3503	754.6493

Tabla 7. Descriptores de reactividad química calculados para grafeno, SDS y AOT, así como para los complejos grafeno/SDS y grafeno/AOT. Todos los valores presentados se encuentran en kcal/mol.

14.5. Aplicación de los nanocompositos como sustratos SERS

Los nanocompositos sintetizados fueron utilizados para ser evaluados como sustrato SERS. A fin de lograr lo antes mencionado cada síntesis fue depositada gota a gota sobre un portaobjetos y posteriormente se añadió azul de metileno como la molécula señal para evaluar el efecto SERS.

Como se mencionó en la introducción existen dos mecanismos principales que pueden promover la amplificación de la señal Raman, uno de ellos es la amplificación mediada por mejoramiento electromagnético, esta puede ser atribuible a la generación de *hot-spots* inducidos por la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas; y la segunda por un mejoramiento químico que se asocia a un efecto de transferencia de carga de la molécula adsorbida, en este caso el material grafénico sintetizado puede participar en el efecto SERS mediante este mecanismo.

Los espectros Raman del azul de metileno se muestran en la figura 37. El factor de mejoramiento de la señal Raman se consideró bajo la siguiente formula [8,9,112]:

$$EF = \frac{I_{NC}}{I_{MB}} = \frac{I_{pNC} - I_{bNC}}{I_{pMB} - I_{bMB}}$$

Donde EF refiere al factor de mejoramiento, I_{MB} a la intensidad pico en el espectro raman de azul de metileno, I_{NC} a la intensidad del pico en raman cuando se ocupa el nanosistema o nanocomposito como sustrato, I_p a la intensidad del pico e I_b a la intensidad de la línea base.

En los sistemas donde se utilizó material grafénico como sustrato G-SDS, G-SDS+Ac, G-AOT y G-AOT+Ac se vio un mejoramiento en la señal Raman, si consideramos el pico localizado alrededor de los 1627 cm^{-1} que corresponde a la extensión del enlace C-C del anillo de azul de metileno (u (C-C) ring) vemos factores de mejoramiento de la señal de 2.35 para G-SDS y de 4.46 para G-AOT. Estos valores de mejoramiento sugieren la presencia de un fenómeno de mejoramiento de la señal Raman inducido por el material grafénico mediante un efecto de transferencia de carga o mejoramiento químico; en este caso estos cambios en el mejoramiento de la señal Raman entre el surfactante ocupado pueden ser explicados en términos de la capacidad de transferencia de carga en donde en el sistema G-AOT obtuvimos mediante los cálculos DFT un potencial químico incrementado sobre el comparado del sistema G-SDS. Así un surfactante que permita una mayor transferencia de carga al estar adsorbido en la superficie del material grafénico favorecerá el efecto de transferencia de carga que permite el mejoramiento químico de la señal

Raman. Por su parte el factor de mejoramiento de los nanosistemas G-SDS+Ac y G-AOT+Ac fue de 5.53 y 3.71 respectivamente. En este caso se vieron diferencias entre los sistemas, mientras la adición del extracto de *A. californica* en el material grafénico sintetizado con SDS indujo un aumento en el factor de mejoramiento, su adición en el material grafénico sintetizado con AOT indujo una reducción en el mismo. La asociación a este fenómeno se puede explicar con el potencial químico calculado sobre los complejos de material grafénico con los compuestos de *A. californica* en comparación al de los complejos material grafénico con surfactante; mientras que el complejo grafeno/alcohol diacetona mostro un potencial químico mayor que el complejo grafeno/SDS estos en ninguno de los casos fue mayor que el asociado al complejo grafeno/AOT; así la adsorción de moléculas de extracto sobre la hojuela de material grafénico que favorezcan la transferencia de energía sobre la adsorción de SDS induce un aumento en su capacidad de mejoramiento de la señal; sin embargo el complejo grafeno/AOT mantiene un potencial químico mayor por lo que la adición del extracto a la síntesis induce que menos moléculas del surfactante puedan interaccionar con el material grafénico por lo que su capacidad de transferencia de energía se ve reducida y así el factor de mejoramiento de la señal.

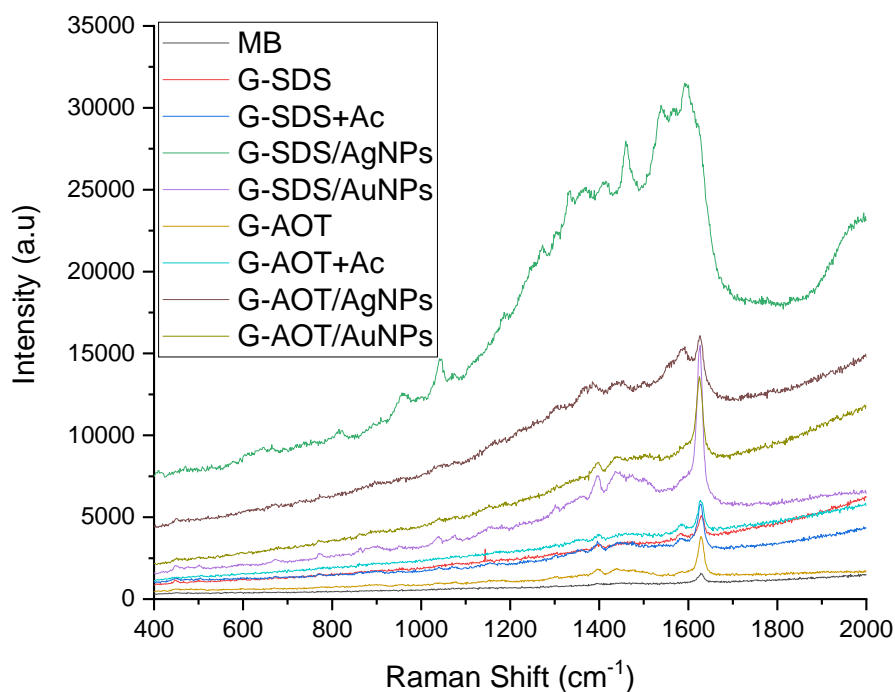


Figura 37. Espectros Raman de azul de metileno obtenido utilizando como sustrato los nanosistemas sintetizados.

Por su parte los factores de mejoramiento de la señal Raman de azul de metileno con los nanocompositos fueron superiores a los obtenidos solo con la presencia del material grafénico, esto comprueba el hecho de que en los nanocompositos se pueda llevar a cabo las dos vías de mejoramiento de la señal, una mediada por la resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas y otra por la transferencia de carga mediada por el material grafénico. En los nanocompositos con AuNPs se obtuvieron factores de mejoramiento de 20.06 para el sistema G-SDS/AuNPs y de 10.10 para G-AOT/AuNPs. Estos cambios al comparar entre surfactante pueden deberse a la distancia que las nanopartículas tienen al material grafénico, en el caso de SDS este surfactante tiende a interactuar con el material grafénico mediante su cola apolar de 12 carbonos mientras que la parte polar podría estar interaccionando con la nanopartícula lo que pone a la nanopartícula a una distancia menor que cuando se ocupa AOT porque en la cadena ramificada reduce la flexibilidad de la misma e impide que este se coloque paralela a la hojuela de material grafénico lo que aumenta la distancia entre la nanopartícula y el material grafénico (véase la figura 36).

En el caso de los nanocompositos con AgNPs el pico característico a 1627 cm^{-1} del espectro Raman de azul de metileno se vio oculto por el pico a 1600 cm^{-1} de la banda G activa en Raman, recordando los espectros Raman obtenidos para los nanocompositos con AgNPs (figura 12) se ve que las bandas D y G sufrieron un aumento significativo en la señal Raman en comparación con lo otros sistemas; esta misma observación es reforzada por la caída que se ve en la intensidad de la señal Raman de azul de metileno en las regiones de 1650 cm^{-1} que es donde termina el pico de la banda G del material grafénico. Por este motivo el pico de 1627 cm^{-1} del azul de metileno no fue utilizado para seguir el factor de mejoramiento; en los nanocompositos con AgNPs fueron visible otras señales Raman de azul de metileno que no fueron detectadas con ningún otro sistema como las señales a 750 cm^{-1} correspondiente a los modos activos de la deformación esquelética (C-N-C), deformación esquelética (C-S-C) y la deformación esquelética (N-CH₃); la señal a 1042 cm^{-1} correspondiente a una flexión en plano (C-H); la señal a 1143 cm^{-1} correspondiente a la flexión fuera de plano (C-H) y la extensión (C-N), la señal a 1395 cm^{-1} asignada a la deformación del anillo en plano (C-H), y la señal a 1440 cm^{-1} que puede ser asignada a la extensión asimétrica

(C-N) [113–116]. Los cambios asociados a las diferencias entre los nanocompositos con AuNPs y AgNPs pueden ser explicados debido a que las AgNPs mantuvieron una interacción más intrínseca con la hojuela de material grafénico, esta interacción fue demostrada mediante espectroscopia XPS y espectroscopía Raman (Véase figura 12 y 15). Por su parte los cambios al comparar entre surfactantes independientemente de la naturaleza de las nanopartículas, teniendo un mayor efecto de mejoramiento en SDS que con AOT se explican por la distancia que guardan las nanopartículas a la hojuela de material grafénico dada por la forma de interacción del surfactante con el material grafénico.

Este efecto de la distancia entre los materiales y la generación del efecto SERS ha sido reportada con anterioridad, demostrando que ante un aumento de la distancia de los materiales el efecto asociado al mejoramiento SERS va en disminución [117,118]. En resumen, en el caso de amplificación de la señal Raman del azul de metileno cuando se ocupan los nanocompositos como sustrato su efecto se debe a diferentes razones:

- Las nanopartículas de oro y plata inducen una mejora en la señal Raman mediante un efecto asociado a la resonancia del plasmón superficial asociado a cada nanopartícula mismo que depende de la naturaleza del material, plata u oro para el sistema de estudio, así como de la morfología y tamaño [4,8,9].
- La disposición de las nanopartículas sobre el sustrato, en este caso al inducir la interacción entre las nanopartículas y el material grafénico se da un efecto de confinamiento de las mismas sobre la superficie del material grafénico lo que permite una mayor cercanía entre las mismas favoreciendo la generación de hot-spots [8,9,112].
- La transferencia de carga entre el soporte y la nanopartícula. Debido a la naturaleza conductora del material grafénico la energía electromagnética generada la incidencia del haz láser sobre la nanopartícula que induce el plasmón de superficie puede ser transmitida a través del material grafénico favoreciendo así la amplificación [40,47,53,56,119].
- El mejoramiento químico del material grafénico. El material grafénico puede inducir un mejoramiento de la señal Raman por sí mismo que es dado por un efecto de transferencia de carga cuando la molécula de azul de metileno es adsorbida sobre su superficie [66,69–71,73].

14.6. De la formación del nanocomposito al efecto SERS.

La síntesis de un solo paso propuesta y expuesta en el presente trabajo requiere de una comprensión de la interacción de los elementos implicados en cada reacción a fin de comprender los cambios vistos al caracterizar y aplicar cada nanosistema; por ello haremos una revisión general de las posibles implicaciones e interacciones de los reactantes en la síntesis.

Una de las primeras evidencias en la síntesis de los nanocompositos fueron diferencias significativas en el tamaño de las nanopartículas sintetizadas. En la síntesis de las nanopartículas de oro y plata los compuestos presentes en el extracto de *A. californica* han mostrado tener la habilidad para inducir la reducción y estabilización en la síntesis de nanopartículas a partir de sales precursoras [3,8,9]. En este sentido y como fue expuesto en la introducción la reducción de los iones metálicos se da por los compuestos de *A. californica* permitiendo pasar los iones metálicos (Ag^+ y Au^{3+}) a átomos reducidos (Ag y Au); a este paso de reducción se han asociado compuestos como metil eugenol y elemicina que se encuentran presentes en el extracto de *A. californica* y que fueron identificados por nuestro análisis de CG/ms; además, en el extracto de *A. californica* se ha identificado la presencia de polifenoles, como fue reportado por Del Toro y colaboradores [11] quienes analizaron el contenido de polifenoles totales y confirmado por el análisis FT-IR realizado por nuestro grupo de trabajo con anterioridad [9], y aunque la identificación específica de dichas moléculas no ha sido realizada hasta el momento, se sabe que dichos compuestos son participes del proceso de reducción y estabilización en la síntesis de las nanopartículas [7].

Diferencias significativas son esperadas y reportadas cuando se ocupa el mismo extracto en la síntesis de nanopartículas de plata y oro [3,4,8,9] sin embargo esto no explica por sí mismo las diferencias que encontramos entre los sistemas donde el único cambio corresponde al surfactante utilizado en la reacción. Los surfactantes utilizados, SDS y AOT, son considerados surfactantes iónicos, ambos al ser disueltos en un medio acuoso se separa el ion Na^+ con carga positiva y deja a la cabeza de la molécula con una carga negativa, por lo cual son llamados surfactantes catiónicos por su afinidad para interaccionar con moléculas con carga positiva [31,32,110]. Esta naturaleza de una carga localizada en la molécula de ambos surfactantes sugiere que pueda inducirse la interacción con los iones Ag^+ producidos cuando la sal AgNO_3 se disocia en la solución acuosa; estos iones Ag^+ serán por tanto atraídos hacia el surfactante, y son estos iones los que son reducidos por los compuestos de *A. californica* que están presentes en la reacción así esta virtual interacción ion-surfactante limita la disponibilidad de los iones en la reacción de reducción, interfiriendo en

el proceso de nucleación y estabilización de la nanopartícula. Diferencias fueron encontradas cuando se utiliza AOT o SDS como surfactante; y estas diferencias en los tamaños de las nanopartículas pueden asociarse a un proceso de estabilización en el que están implicados los surfactantes; si asociamos la estructura y rigidez de la cola ramificada de AOT en comparación con la flexibilidad de la cola flexible de SDS. En AOT se asociaría a un fenómeno de impedimento estérico mayor que en SDS lo que explicaría que al utilizar AOT como surfactante se induzca un tamaño menor en las nanopartículas.

Si bien esto podría explicar las diferencias en cuanto a AgNPs, dicha sugerencia no podría hacerse en relación a AuNPs, y esto es porque la sal precursora HAuCl_4 se disocia en solución en un ion con carga negativa (tetracloroaurato) por lo que no podría interaccionar con el surfactante catiónico; por lo tanto, la primera asociación no es válida en este caso. Sin embargo, no olvidemos que en el extracto de *A. californica* existen diferentes moléculas que sí podrían interaccionar con el surfactante; además como fue demostrado en los cálculos de índices de reactividad para los surfactantes, AOT tiene una reactividad superior a la calculada para SDS, por tanto, este surfactante tendría una mayor habilidad para interaccionar con las moléculas del extracto, reduciendo así su disponibilidad y afectando indirectamente la reducción y estabilización de las nanopartículas.

En cuanto a la síntesis de material grafénico, no encontramos cambios significativos en su síntesis independientemente del surfactante utilizado o de la presencia del extracto, esto concuerda con lo reportado anteriormente [31]; y es explicado debido a que el papel del surfactante es en la estabilización de la dispersión del material grafénico en el medio acuoso, mientras que la síntesis depende en su mayoría de la exfoliación mecánica del grafito realizada mediante la sonificación [30–32,110]. Si bien no se encontraron diferencias entre el número de capas y defectos en el material, si se determinaron diferencias al ser utilizado en la amplificación de la señal Raman de azul de metileno y estas diferencias ya fueron discutidas en el apartado anterior.

La formación de los nanocompositos material grafénico/AgNPs y material grafénico/AuNPs guarda una íntima relación con lo obtenido al ser aplicados como sustratos en efecto SERS y es por ello por lo que su análisis se realizará en función de esto. Se observan diferencias significativas en dos aspectos, uno referente al tipo de nanopartícula que conforma el nanocomposito (AgNPs o AuNPs) y otra en referencia al surfactante utilizado en la síntesis (SDS o AOT). Para el primer

caso referente a la naturaleza química de la nanopartícula mejores efectos en la amplificación de la señal fueron obtenidos para los nanocompositos material grafénico/AgNPs que para material grafénico/AuNPs y esto sugiere una referencia directa a la síntesis del compuesto. En esto recordemos que las AgNPs tienen una mayor interacción con el surfactante tanto por que al ser sintetizadas sus iones metálicos pudieron interactuar con ellos; tanto como que la participación del surfactante en la estabilización de la nanopartícula es mayor debido a la carga superficial de la misma; que lo sugerido para las AuNPs. Estas características de interacción de las nanopartículas con el surfactante, y debido a que la parte de la molécula que no interactúa con la nanopartícula si lo puede hacer con el material grafénico, sugiere que las AgNPs son adsorbidas de manera más eficiente sobre la superficie del material grafénico que las AuNPs. Las principales evidencias de este fenómeno fueron los resultados obtenidos mediante espectroscopía XPS donde la distancia del doblete $Ag3d_{5/2}-Ag3d_{3/2}$ se vio modificada y el hecho de que el análisis Raman efectuó una amplificación de la señal Raman característica del material grafénico; ambos efectos son asociados a un efecto de transferencia de carga entre el material grafénico y la nanopartícula [86,91,117]. Por su parte los complejos material grafénico/AuNPs no mostraron estos cambios lo que sugiere que las AuNPs guardan una interacción más débil que las AgNPs con el material grafénico; y el hecho de que puedan amplificar la señal Raman en el efecto SERS se puede asociar a que al ser depositado en el nanocomposito sobre el vidrio y permitir la evaporación del solvente las AuNPs quedan depositadas sobre el material grafénico lo que permite que los efectos de amplificación de la señal sean posibles.

El segundo efecto es el mostrado como dependiente del surfactante utilizado en la síntesis; en este sentido si bien AOT tiene mejores capacidades de ser adsorbido en la superficie del material grafénico y aumenta su capacidad de transferencia de carga como fue determinado mediante los cálculos DFT, SDS mostró una mayor eficiencia en el mejoramiento del efecto SERS en los nanocompositos. Para esto recordemos que la interacción que se da entre la nanopartícula y el material grafénico es mediada por el surfactante y las moléculas del extracto de *A. californica* que estabilizan a la nanopartícula y son adsorbidas sobre la superficie del material grafénico. Así para que se pueda dar un fenómeno de transferencia de carga que es el necesario para inducir un mejoramiento en el efecto SERS no solo es necesario que exista la posibilidad de esa transferencia (que demostramos es posible con dichas moléculas adsorbidas en el material grafénico) sino que la distancia a la cual se encuentran una de otra (la nanopartícula y el material grafénico) juega un

papel fundamental para determinar este efecto SERS [117,118]. De este modo la forma en la que es adsorbido el surfactante principalmente (por ser la molécula más grande al compararse con los compuestos de *A. californica*) sobre la superficie del material grafénico determinará la distancia a la que se encuentre la nanopartícula del material grafénico; en este sentido SDS es adsorbido sobre la superficie del material grafénico mediante la interacción de su cola apolar de 12 carbonos que interaccionan de manera paralela a la hojuela lo que hace que la distancia a la que puede separar a la nanopartícula del material grafénico sea únicamente la del grupo sulfato del SDS. Por su parte AOT es adsorbido de manera transversal con la hojuela de material grafénico y aunque su energía de adsorción calculada fue mayor que en SDS la distancia a la que se podría encontrar la nanopartícula del material grafénico es del tamaño completo de la molécula AOT, y esto se debe a que AOT a diferencia de SDS tiene dos colas de 8 carbonos ramificadas lo que hace que sea una molécula más rígida y el impedimento estérico sea mayor (Figura 38).

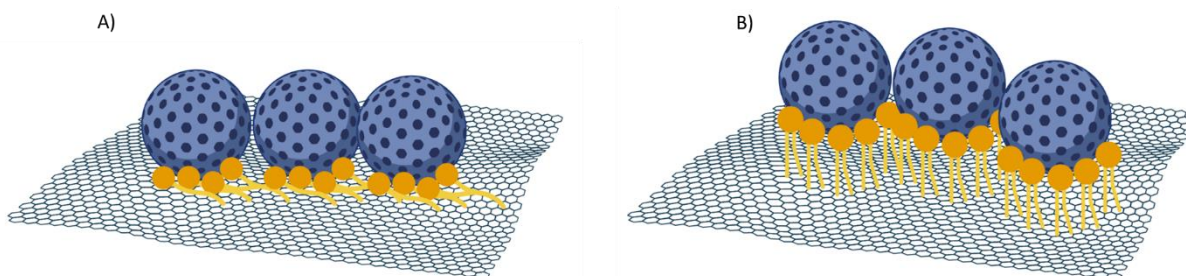


Figura 38. Representación gráfica de la posible interacción en los sistemas material grafénico-SDS/NPs y material grafénico-AOT/NPs denotando la mayor distancia en la que se encontraría la NPs con respecto al material grafénico.

15. Conclusiones

En el presente trabajo detalla una síntesis de nanocompositos de G/AgNPs y G/AuNPs de un solo paso, de fácil ejecución, de tiempos cortos y amigable con el ambiente. La caracterización de los nanocompositos G/AuNPs y G/AgNPs mostró la obtención de material grafénico de pocas capas y libre de defectos que es sustrato para la formación de nanocompositos con AgNPs y AuNPs distribuidas de manera homogénea en la superficie del material grafénico.

Así mismo se mostró que es posible modificar las características de las NPs obtenidas no solo mediante variaciones en el extracto de *A. californica* sino mediante el cambio de surfactante utilizado en la síntesis. Aquí se mostró tanto la posibilidad de la obtención del material como la predicción de las interacciones que hacen posible la formación y aplicación de dicho nanocomposito.

En específico se vislumbró el efecto del surfactante utilizado sobre el tamaño de las nanopartículas biosintetizadas, fenómeno generado por la interacción con la nanopartícula, los componentes del extracto o los iones formados tras la disolución de las sales precursoras. El uso de diferentes surfactantes no solo modificó el tamaño de las nanopartículas tanto de oro como de plata, sino que permitió la interacción entre la nanopartícula y el material grafénico.

Se determinó por primera vez la composición del extracto base isopropanol de *A. californica* encontrándose moléculas como alcohol diacetona, elemicina, metil eugenol y ftalato de dibutilo. Así mismo se mostró que la adición del extracto de *A. californica* en la síntesis de material grafénico o de los nanocompositos no modifica las características del material grafénico, sin disminuir su capacidad reactiva o de transferencia de carga como quedó confirmado por los cálculos DFT de los complejos.

Los nanocompositos G/AgNPs y G/AuNPs son, como se demostró mediante el análisis de las propiedades SERS, sustratos que permiten un mejoramiento eficiente la señal Raman específica de una molécula como azul de metileno. Dichos nanocompositos permitieron el mejoramiento SERS mediante la sinergia de mecanismos de amplificación de la señal por vías electromagnéticas y químicas; en específico, mediante el mejoramiento de la señal a razón de efectos en la generación de hot-spots asociados a la resonancia del plasmón superficial, efectos asociados a transferencia de carga entre la nanopartícula y el material grafénico y efectos de mejoramiento químico por la

adsorción de la molécula señal sobre el nanocomposito. Se sugirió, además, que las diferencias en el mejoramiento SERS entre los sustratos tienen una relación directa con la formación del nanocomposito y sus características específicas; siendo el nanocomposito G-SDS/AgNPs quien mostró un mejoramiento de la señal superior a todos los nanocompositos; esto gracias a una interacción más fuerte entre la nanopartícula y el material grafénico, así como a la disminución de la distancia entre ambos elementos del nanocomposito.

16. Referencias.

- [1] Bayda S, Adeel M, Tuccinardi T, et al. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*. 2019;25:112.
- [2] Dean S, Mansoori G, Fauzi Soelaiman T. Nanotechnology — An Introduction for the Standards Community. *J ASTM Int*. 2005;2:13110.
- [3] Torres-Gómez N, Ávila-Avilés RD, Vilchis-Nestor AR. Biosíntesis y caracterización de nanoestructuras por microscopía electrónica. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*. 2020;13:29–43.
- [4] Ávila-Avilés R-D. Obtención de nanosistemas biogénicos para aplicaciones en SERS [Thesis]. [Toluca]: Universidad Autónoma del Estado de México; 2018.
- [5] Rao CNR, Cheetham AK. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. *J Mater Chem*. 2001;11:2887–2894.
- [6] Kolahalam LA, Kasi Viswanath IV, Diwakar BS, et al. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Mater Today Proc*. 2019;18:2182–2190.
- [7] Habibullah G, Viktorova J, Ruml T. Current Strategies for Noble Metal Nanoparticle Synthesis. *Nanoscale Res Lett*. 2021;16:47.
- [8] Ávila-Avilés RD, Camacho-López MA, Becerril-Juárez IG, et al. Biosynthesis of SERS active silver nanostructures using *Anemopsis californica* extract. *MRS Adv*. 2022;7:12–17.
- [9] Ávila-Avilés RD, Camacho-López MA, Castro-Longoria E, et al. SERS properties of biogenic gold nanoparticles synthesized using *Anemopsis californica* extract. *MRS Adv*. 2020;5:3397–3406.
- [10] Medina AL, Lucero ME, Holguin FO, et al. Composition and Antimicrobial Activity of *Anemopsis californica* Leaf Oil. *J Agric Food Chem*. 2005;53:8694–8698.
- [11] Del-Toro-Sánchez CL, Gutiérrez-Lomelí M, Lugo-Cervantes E, et al. Storage Effect on Phenols and on the Antioxidant Activity of Extracts from *Anemopsis californica* and Inhibition of Elastase Enzyme. *J Chem*. 2015;2015:1–8.

- [12] KAMINSKI CN, FERREY SL, LOWREY T, et al. In vitro anticancer activity of *Anemopsis californica*. *Oncol Lett*. 2010;1:711–715.
- [13] Safdari M, Al-Haik MS. A Review on Polymeric Nanocomposites. *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications*. Elsevier; 2018. p. 113–146.
- [14] Camargo PHC, Satyanarayana KG, Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*. 2009;12:1–39.
- [15] Velasco-Soto MA, León-Gil JA, Alvarez-Quintana J, et al. Carbon Polymer Nanocomposites. *Nanocolloids*. Elsevier; 2016. p. 265–297.
- [16] Ibrahim A, Klopocinska A, Horvat K, et al. Graphene-Based Nanocomposites: Synthesis, Mechanical Properties, and Characterizations. *Polymers (Basel)*. 2021;13:2869.
- [17] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, et al. Graphene-based composite materials. *Nature*. 2006;442:282–286.
- [18] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater*. 2007;6:183–191.
- [19] Singh V, Joung D, Zhai L, et al. Graphene based materials: Past, present and future. *Prog Mater Sci*. 2011;56:1178–1271.
- [20] Blake P, Hill EW, Castro Neto AH, et al. Making graphene visible. *Appl Phys Lett*. 2007;91:063124.
- [21] Goenka S, Sant V, Sant S. Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. *Journal of Controlled Release*. 2014;173:75–88.
- [22] Jariwala D, Srivastava A, Ajayan PM. Graphene Synthesis and Band Gap Opening. *J Nanosci Nanotechnol*. 2011;11:6621–6641.
- [23] Chaudhuri A, Chaudhuri A, Joydhar A. Graphene nanocomposites and applications in electrochemical energy storage materials. *Mater Today Proc*. 2022;64:1569–1581.
- [24] Yi M, Shen Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J Mater Chem A Mater*. 2015;3:11700–11715.

- [25] Eletsii A V, Iskandarova IM, Knizhnik AA, et al. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. *Physics-Uspekhi*. 2011;54:227–258.
- [26] Nuvoli D, Valentini L, Alzari V, et al. High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid. *J Mater Chem*. 2011;21:3428–3431.
- [27] Galindo-Urbe CD, Calaminici P, Solorza-Feria O. Revisión sobre la síntesis de grafeno por exfoliación en fase líquida: Mecanismos, factores y técnicas. *Uniciencia*. 2022;36:1–14.
- [28] Srivastava PK, Yadav P, Ghosh S. Dielectric environment as a factor to enhance the production yield of solvent exfoliated graphene. *RSC Adv*. 2015;5:64395–64403.
- [29] Kim T, Lee H, Kim J, et al. Synthesis of Phase Transferable Graphene Sheets Using Ionic Liquid Polymers. *ACS Nano*. 2010;4:1612–1618.
- [30] Lotya M, Hernandez Y, King PJ, et al. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *J Am Chem Soc*. 2009;131:3611–3620.
- [31] Wang S, Yi M, Shen Z. The effect of surfactants and their concentration on the liquid exfoliation of graphene. *RSC Adv*. 2016;6:56705–56710.
- [32] Vadukumpully S, Paul J, Valiyaveetil S. Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes. *Carbon N Y*. 2009;47:3288–3294.
- [33] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotechnol*. 2008;3:563–568.
- [34] Guardia L, Fernández-Merino MJ, Paredes JI, et al. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. *Carbon N Y*. 2011;49:1653–1662.
- [35] Wang S, Yi M, Shen Z, et al. Adding ethanol can effectively enhance the graphene concentration in water–surfactant solutions. *RSC Adv*. 2014;4:25374–25378.
- [36] Dhand V, Rhee KY, Ju Kim H, et al. A Comprehensive Review of Graphene Nanocomposites: Research Status and Trends. *J Nanomater*. 2013;2013:1–14.

- [37] Lee SJ, Yoon SJ, Jeon I-Y. Graphene/Polymer Nanocomposites: Preparation, Mechanical Properties, and Application. *Polymers (Basel)*. 2022;14:4733.
- [38] Aravind Kumar J, Krithiga T, Venkatesan D, et al. Synthesis, Properties, and Applications of Graphene Nanocomposite. *Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology*. Cham: Springer International Publishing; 2021. p. 1–21.
- [39] Li Q, Mahmood N, Zhu J, et al. Graphene and its composites with nanoparticles for electrochemical energy applications. *Nano Today*. 2014;9:668–683.
- [40] Jana A, Scheer E, Polarz S. Synthesis of graphene–transition metal oxide hybrid nanoparticles and their application in various fields. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2017;8:688–714.
- [41] Darabdhara G, Das MR, Singh SP, et al. Ag and Au nanoparticles/reduced graphene oxide composite materials: Synthesis and application in diagnostics and therapeutics. *Adv Colloid Interface Sci*. 2019;271:101991.
- [42] Giovannetti G, Khomyakov PA, Brocks G, et al. Doping Graphene with Metal Contacts. *Phys Rev Lett*. 2008;101:026803.
- [43] Khomyakov PA, Starikov AA, Brocks G, et al. Nonlinear screening of charges induced in graphene by metal contacts. *Phys Rev B*. 2010;82:115437.
- [44] Shearer CJ, Cherevan A, Eder D. Application and Future Challenges of Functional Nanocarbon Hybrids. *Advanced Materials*. 2014;26:2295–2318.
- [45] Xin S, Guo Y-G, Wan L-J. Nanocarbon Networks for Advanced Rechargeable Lithium Batteries. *Acc Chem Res*. 2012;45:1759–1769.
- [46] Huang X, Yin Z, Wu S, et al. Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small*. 2011;7:1876–1902.
- [47] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos AB, et al. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem Rev*. 2012;112:6156–6214.

- [48] Baradaran S, Moghaddam E, Basirun WJ, et al. Mechanical properties and biomedical applications of a nanotube hydroxyapatite-reduced graphene oxide composite. *Carbon N Y*. 2014;69:32–45.
- [49] Mahmood N, Zhang C, Hou Y. Nickel Sulfide/Nitrogen-Doped Graphene Composites: Phase-Controlled Synthesis and High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Small*. 2013;9:1321–1328.
- [50] Tian Y, Wang F, Liu Y, et al. Green synthesis of silver nanoparticles on nitrogen-doped graphene for hydrogen peroxide detection. *Electrochim Acta*. 2014;146:646–653.
- [51] Yu G, Hu L, Vosgueritchian M, et al. Solution-Processed Graphene/MnO₂ Nanostructured Textiles for High-Performance Electrochemical Capacitors. *Nano Lett*. 2011;11:2905–2911.
- [52] Zhao G, Li J, Ren X, et al. Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets As Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management. *Environ Sci Technol*. 2011;45:10454–10462.
- [53] Hernández-Sánchez D, Villabona-Leal G, Saucedo-Orozco I, et al. Stable graphene oxide–gold nanoparticle platforms for biosensing applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018;20:1685–1692.
- [54] de Faria AF, Martinez DST, Meira SMM, et al. Anti-adhesion and antibacterial activity of silver nanoparticles supported on graphene oxide sheets. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2014;113:115–124.
- [55] Zhang D, Liu X, Wang X. Green synthesis of graphene oxide sheets decorated by silver nanoprisms and their anti-bacterial properties. *J Inorg Biochem*. 2011;105:1181–1186.
- [56] Nimita Jebaranjitham J, Mageshwari C, Saravanan R, et al. Fabrication of amine functionalized graphene oxide – AgNPs nanocomposite with improved dispersibility for reduction of 4-nitrophenol. *Compos B Eng*. 2019;171:302–309.
- [57] Zhu Z, Su M, Ma L, et al. Preparation of graphene oxide–silver nanoparticle nanohybrids with highly antibacterial capability. *Talanta*. 2013;117:449–455.

- [58] Rycenga M, Langille MR, Personick ML, et al. Chemically Isolating Hot Spots on Concave Nanocubes. *Nano Lett.* 2012;12:6218–6222.
- [59] Tang M, Wang X, Wu F, et al. Au nanoparticle/graphene oxide hybrids as stabilizers for Pickering emulsions and Au nanoparticle/graphene oxide@polystyrene microspheres. *Carbon N Y.* 2014;71:238–248.
- [60] Noguez C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2007;111:3806–3819.
- [61] Goh MS, Lee YH, Pedireddy S, et al. A Chemical Route To Increase Hot Spots on Silver Nanowires for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Application. *Langmuir.* 2012;28:14441–14449.
- [62] Halas NJ, Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Substrates and materials for research and applications. *MRS Bull.* 2013;38:607–611.
- [63] Sharma B, Frontiera RR, Henry A-I, et al. SERS: Materials, applications, and the future. *Materials Today.* 2012;15:16–25.
- [64] Stiles PL, Dieringer JA, Shah NC, et al. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry.* 2008;1:601–626.
- [65] Champion A, Kambhampati P. Surface-enhanced Raman scattering. *Chem Soc Rev.* 1998;27:241.
- [66] Michaels AM, Jiang, Brus L. Ag Nanocrystal Junctions as the Site for Surface-Enhanced Raman Scattering of Single Rhodamine 6G Molecules. *J Phys Chem B.* 2000;104:11965–11971.
- [67] Camden JP, Dieringer JA, Wang Y, et al. Probing the Structure of Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering Hot Spots. *J Am Chem Soc.* 2008;130:12616–12617.
- [68] Langer J, Jimenez de Aberasturi D, Aizpurua J, et al. Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Nano.* 2020;14:28–117.
- [69] Jensen L, Aikens CM, Schatz GC. Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering. *Chem Soc Rev.* 2008;37:1061.

- [70] Morton SM, Jensen L. Understanding the Molecule–Surface Chemical Coupling in SERS. *J Am Chem Soc.* 2009;131:4090–4098.
- [71] Smith WE, Rodger C. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry.* Elsevier; 1999. p. 2329–2334.
- [72] Renata J. Micro and nanocapsules as supports for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). *Physical Sciences Reviews.* 2016;1.
- [73] McNay G, Eustace D, Smith WE, et al. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS): A Review of Applications. *Appl Spectrosc.* 2011;65:825–837.
- [74] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc, Wallingford CT. 2016;
- [75] Becke AD. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. *J Chem Phys.* 1997;107:8554–8560.
- [76] Singla P, Riyaz M, Singhal S, et al. Theoretical study of adsorption of amino acids on graphene and BN sheet in gas and aqueous phase with empirical DFT dispersion correction. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2016;18:5597–5604.
- [77] Larijani HT, Jahanshahi M, Ganji MD, et al. Computational studies on the interactions of glycine amino acid with graphene, h-BN and h-SiC monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2017;19:1896–1908.
- [78] Shokuhi Rad A, Esfahanian M, Maleki S, et al. Application of carbon nanostructures toward SO₂ and SO₃ adsorption: a comparison between pristine graphene and N-doped graphene by DFT calculations. *Journal of Sulfur Chemistry.* 2016;37:176–188.
- [79] Rad AS. Al-doped graphene as a new nanostructure adsorbent for some halomethane compounds: DFT calculations. *Surf Sci.* 2016;645:6–12.
- [80] Katritzky AR, Akhmedov NG, Doskocz J, et al. NMR spectra, GIAO and charge density calculations of five-membered aromatic heterocycles. *Magnetic Resonance in Chemistry.* 2007;45:532–543.

- [81] Momma K, Izumi F. *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J Appl Crystallogr.* 2011;44:1272–1276.
- [82] Schaftenaar G, Vlieg E, Vriend G. Molden 2.0: quantum chemistry meets proteins. *J Comput Aided Mol Des.* 2017;31:789–800.
- [83] Contreras-García J, Johnson ER, Keinan S, et al. NCIPLLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J Chem Theory Comput.* 2011;7:625–632.
- [84] Malard LM, Pimenta MA, Dresselhaus G, et al. Raman spectroscopy in graphene. *Phys Rep.* 2009;473:51–87.
- [85] Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys Rev Lett.* 2006;97:187401.
- [86] Xu Z, Hu G. Simple and green synthesis of monodisperse silver nanoparticles and surface-enhanced Raman scattering activity. *RSC Adv.* 2012;2:11404.
- [87] Selvamani V. *Stability Studies on Nanomaterials Used in Drugs. Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery.* Elsevier; 2019. p. 425–444.
- [88] Maddinedi SB, Mandal BK, Vankayala R, et al. Bioinspired reduced graphene oxide nanosheets using *Terminalia chebula* seeds extract. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2015;145:117–124.
- [89] Srivastava M, Das AK, Khanra P, et al. Characterizations of in situ grown ceria nanoparticles on reduced graphene oxide as a catalyst for the electrooxidation of hydrazine. *J Mater Chem A Mater.* 2013;1:9792.
- [90] Celina Selvakumari J, Nishanthi ST, Dhanalakshmi J, et al. Synthesis of graphene nanosheets using *Camellia sinensis* and its electrochemical behavior for energy storage application. *Mater Chem Phys.* 2020;239:122001.
- [91] Aldosari MA, Alsaud KBB, Othman A, et al. Microwave Irradiation Synthesis and Characterization of Reduced-(Graphene Oxide-(Polystyrene-Polymethyl Methacrylate))/Silver Nanoparticle Nanocomposites and Their Anti-Microbial Activity. *Polymers (Basel).* 2020;12:1155.

- [92] Chen S, Hai X, Chen X-W, et al. In Situ Growth of Silver Nanoparticles on Graphene Quantum Dots for Ultrasensitive Colorimetric Detection of H₂O₂ and Glucose. *Anal Chem*. 2014;86:6689–6694.
- [93] Li J, Liu C, Liu Y. Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J Mater Chem*. 2012;22:8426.
- [94] Childs RF, Cole JR. Phytochemical and Pharmacological Investigation of *Anemopsis californica*. *J Pharm Sci*. 1965;54:789–791.
- [95] Singla P, Riyaz M, Singhal S, et al. Theoretical study of adsorption of amino acids on graphene and BN sheet in gas and aqueous phase with empirical DFT dispersion correction. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016;18:5597–5604.
- [96] Larijani HT, Jahanshahi M, Ganji MD, et al. Computational studies on the interactions of glycine amino acid with graphene, h-BN and h-SiC monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017;19:1896–1908.
- [97] Segall MD, Lindan PJD, Probert MJ, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002;14:2717–2744.
- [98] Makkar P, Ghosh NN. A review on the use of DFT for the prediction of the properties of nanomaterials. *RSC Adv*. 2021;11:27897–27924.
- [99] Mattsson AE, Schultz PA, Desjarlais MP, et al. Designing meaningful density functional theory calculations in materials science—a primer. *Model Simul Mat Sci Eng*. 2005;13:R1–R31.
- [100] Neugebauer J, Hickel T. Density functional theory in materials science. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci*. 2013;3:438–448.
- [101] Ong CB, Ng LY, Mohammad AW. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018;81:536–551.

- [102] Suresh CH, Remya GS, Anjalikrishna PK. Molecular electrostatic potential analysis: A powerful tool to interpret and predict chemical reactivity. *WIREs Computational Molecular Science*. 2022;12.
- [103] Zochedh A, Priya M, Shunmuganarayanan A, et al. Investigation on structural, spectroscopic, DFT, biological activity and molecular docking simulation of essential oil Gamma-Terpinene. *J Mol Struct*. 2022;1268:133651.
- [104] Aihara J. Reduced HOMO–LUMO Gap as an Index of Kinetic Stability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J Phys Chem A*. 1999;103:7487–7495.
- [105] Uzzaman M, Jabeldul Hoque M. Physiochemical, molecular docking, and pharmacokinetic studies of Naproxen and its modified derivatives based on DFT. *International Journal of Scientific Research and Management*. 2018;6.
- [106] Hagar M, Ahmed HA, Aljohani G, et al. Investigation of Some Antiviral N-Heterocycles as COVID 19 Drug: Molecular Docking and DFT Calculations. *Int J Mol Sci*. 2020;21:3922.
- [107] Fuentealba P, Cardenas C, Pino-Rios R, et al. Topological Analysis of the Fukui Function. 2016. p. 227–241.
- [108] Cárdenas-Jirón GI, Gutiérrez-Oliva S, Melin J, et al. Relations between Potential Energy, Electronic Chemical Potential, and Hardness Profiles. *J Phys Chem A*. 1997;101:4621–4627.
- [109] Srimathi U, Nagarajan V, Chandiramouli R. Interaction of Imuran, Pentasa and Hyoscyamine drugs and solvent effects on graphdiyne nanotube as a drug delivery system - A DFT study. *J Mol Liq*. 2018;265:199–207.
- [110] Yang P, Liu F. Understanding graphene production by ionic surfactant exfoliation: A molecular dynamics simulation study. *J Appl Phys*. 2014;116:014304.
- [111] Yang J, Yang X, Li Y. Molecular simulation perspective of liquid-phase exfoliation, dispersion, and stabilization for graphene. *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 2015;20:339–345.

- [112] Ávila-Avilés RD, Torres-Gómez N, Camacho-López MA, et al. SERS activity of hybrid nano/microstructures Ag-Fe₃O₄ based on *Dimorphotheca ecklonis* pollen grains as bio-template. *Sci Rep.* 2020;10.
- [113] Virdee HR, Hester RE. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Thionine-modified Gold Electrodes. *Laser Chemistry.* 1988;9:401–416.
- [114] Zhong L, Hu Y, Xing D. Adsorption orientation of methylene blue (MB^{+}) on the silver colloid: SERS and DFT studies. 2009 Conference on Lasers & Electro Optics & The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics. IEEE; 2009. p. 1–2.
- [115] Xiao G-N, Man S-Q. Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles. *Chem Phys Lett.* 2007;447:305–309.
- [116] Ruan C, Eres G, Wang W, et al. Controlled Fabrication of Nanopillar Arrays as Active Substrates for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Langmuir.* 2007;23:5757–5760.
- [117] Chen W, Zhang S, Kang M, et al. Probing the limits of plasmonic enhancement using a two-dimensional atomic crystal probe. *Light Sci Appl.* 2018;7:56.
- [118] Ciraci C, Hill RT, Mock JJ, et al. Probing the Ultimate Limits of Plasmonic Enhancement. *Science (1979).* 2012;337:1072–1074.
- [119] Guo CX, Ng SR, Khoo SY, et al. RGD-Peptide Functionalized Graphene Biomimetic Live-Cell Sensor for Real-Time Detection of Nitric Oxide Molecules. *ACS Nano.* 2012;6:6944–6951.

17. Anexos