



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

“Biosíntesis de nanocompositos de Au-rOG/Ag-rOG
asistidas con extracto de *Camellia sinensis* base metanol:
Evaluación del efecto SERS”

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN BIOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

MARÍA ALEJANDRA VILLANUEVA LÓPEZ

Asesor:

DR. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR

Asesor Adjunto:

DR. RODOLFO DANIEL AVILA AVILES

Toluca, Estado de México

RESUMEN

La nanotecnología es un área disciplinaria emergente enfocada en la obtención y desarrollo de nanosistemas con forma, tamaño, composición química y dispersión controlada para potenciar las propiedades de los materiales a escala nanométrica, así como sus posibles aplicaciones. La nanobiotecnología es una disciplina que combina los principios de la nanotecnología con las ciencias biológicas, para investigar, manipular y utilizar sistemas biológicos; a fin de fabricar nanosistemas, mejorando la biocompatibilidad del nanomaterial y generando materiales más amigables con el medio ambiente.

Por esa razón, en el presente trabajo de investigación se muestra la síntesis y caracterización de dos distintos nanosistemas, a saber: la obtención de óxido de grafeno reducido utilizando cuatro variedades de extracto base metanol de *Camellia sinensis* (té verde, té negro, té rojo y té blanco) como agente reductor y estabilizador, y la generación de nanocompositos de óxido de grafeno reducido biosintetizado con los mismos extractos del primer sistema funcionalizado con nanopartículas de plata y oro. Adjunto a la síntesis y caracterización de los nanosistemas mencionados, se realizó su evaluación como sustratos para efecto en la dispersión Raman mejorada en la superficie (SERS), ocupando azul de metileno como molécula señal.

En este tenor, se sintetizó óxido de grafeno reducido con cuatro variedades de extracto de *C. sinensis* base metanol; los resultados mostraron diferencias significativas en el grado de reducción, dependiendo del extracto utilizado, lo que afecta directamente la morfología y la calidad de las láminas de grafeno obtenidas.

En el segundo sistema evaluado, se reporta la síntesis de óxido de grafeno mediante la reducción simultánea de óxido de grafeno mediada por extracto de *C. sinensis*, proceso que añade grupos funcionales a la superficie de las láminas de grafeno, induciendo la posibilidad de funcionalización. Se funcionalizó el material mediante la biosíntesis de nanopartículas de plata y oro, las cuales se adhirieron a la superficie del material, generando de esta manera nanocompositos rOG- AgNPs y rOG- AuNPs.

Por último, se reporta la evaluación de los nanocompositos rOG-AgNPs y rOG-AuNPs como sustratos para la aplicación en SERS, ocupando azul de metileno como molécula señal. Se observó que todos los sistemas exhibieron tal propiedad de amplificación de la señal Raman, con factores de mejora más eficiente en los sistemas con té rojo para las nanoestructuras de oro y té negro para las nanoestructuras de plata, asociado a la conglomeración de las partículas y a las propiedades del templete, derivado de una mejora química.

Abstract

Nanotechnology is a current emerging disciplinary area, focused on obtaining and developing nanosystems with controlled shape, size, chemical composition, and dispersion to enhance the properties of materials at the nanometric scale, as well as their potential applications. Nanobiotechnology is a discipline that combines principles of nanotechnology with biological sciences, investigate, manipulate, and use biological systems to manufacture nanosystems, improving the biocompatibility of nanomaterial and generating more environmentally friendly materials.

For this reason, the present research work exhibits the synthesis and characterization of two different nanosystems: the obtaining of reduced graphene oxide using four varieties of methanol-based extract of *Camellia sinensis* (green tea, black tea, red tea, and white tea) as a reducing and stabilizing agent, and the generation of nanocomposites of reduced graphene oxide biosynthesized with the same extracts of the first system functionalized with silver and gold nanoparticles. Attached to the synthesis and characterization of the nanosystems mentioned above, their evaluation was carried out as substrates for effect on surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), using methylene blue as a signal molecule.

In this sense, reduced graphene oxide was generated with four varieties of methanol-based *C. sinensis* extract, which shows significant differences in the degree of reduction depending on the extract used, directly affecting the morphology and quality of the sheets obtained.

In the second system evaluated, graphene oxide synthesis is reported by simultaneous reduction of graphene oxide mediated by *C. sinensis* extract, which adds functional groups to the surface of graphene sheets, inducing the possibility of functionalization. The material was functionalized through the biosynthesis of silver and gold nanoparticles, which adhered to the material's surface, thus generating rGO-AgNPs and rGO-AuNPs nanocomposites.

Finally, the evaluation of the nanocomposites, rGO-AgNPs and rGO-AuNPs as substrates for application in SERS is reported, using methylene blue as a signal molecule. In the same way, all the systems exhibited such application property of the Raman signal, with better improvement factors in the systems with red tea for the gold nanostructures and black tea for the silver nanostructures, associated with the conglomeration of the particles and the properties of the temple, derived from a chemical improvement.

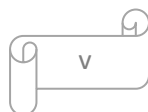
DEDICATORIAS

A MI MISMA

Por no rendirte nunca y seguir creyendo en este sueño que comenzó hace tanto y llevarlo hasta el final, por seguir tu pasión y luchar por ella hasta el final, gracias.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto de investigación fue posible gracias al financiamiento otorgado por el proyecto CONACYT No. 280518 y al financiamiento UAEM No. 4523/2018/CI, y a las instalaciones y equipamiento facilitados por el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.



ÍNDICE

RESUMEN	ii
Abstract	iii
DEDICATORIAS.....	iv
AGRADECIMIENTOS.....	v
INDICE DE ABREVIATURAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
Índice de tablas	xiii
Justificación	xiv
Hipótesis.....	xiv
Objetivo General	xiv
Objetivos particulares	xv
CAPITULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES	3
1.1. Nanomateriales	5
1.2. Síntesis de nanomateriales.....	7
1.3. Biosíntesis a base de extracto de plantas.....	8
1.3.1. <i>Camellia sinensis</i> como agente reductor	9
1.3.1.1. Principio activo de <i>Camellia sinensis</i>	9
1.4. Grafeno.....	11
1.4.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno.....	12
1.4.2. Métodos de síntesis	13
1.4.3. Óxido de grafeno.....	15
1.4.3.1. Métodos de reducción del óxido de grafeno	16
1.4.4. Óxido de grafeno reducido	17
1.5. Nanopartículas de oro y plata	18
1.6. Nanocompositos nanopartículas metálicas (MNPs)-grafeno.....	21
CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	28
2.1. Materiales.....	28
2.2. Preparación del extracto de <i>Camellia sinensis</i>	28

2.3.	Evaluación del efecto reductor de <i>Camellia sinensis</i> para la síntesis de óxido de grafeno 28	
2.4.	Síntesis de óxido de grafeno.....	29
2.5.	Síntesis de nanocompositos AgNPs-rOG y AuNPs-rOG	29
2.6.	Caracterización	29
2.6.1.	Análisis por espectroscopía Raman	29
2.6.2.	Microscopía electrónica de Barrido y análisis EDS acoplado (SEM)	30
2.6.3.	Microscopía electrónica de Transmisión	30
2.6.4.	Análisis mediante Difracción de rayos X (XRD)	31
2.6.5.	Análisis mediante espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)	31
2.6.6.	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	31
2.7	Preparación de sustratos SERS para mediciones SERS.....	32
CAPITULO 3		33
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		33
3.1.	Síntesis, caracterización y evaluación de la capacidad reductora de los distintos extractos de <i>Camellia sinensis</i> en la reducción de óxido de grafeno.	33
3.1.1.	Catacterización mediante espectroscopía Raman.	33
3.1.2.	Difracción de rayos X.....	36
3.1.3.	Caracterización por espectroscopía ultavioleta-visible (UV-Vis)	37
3.1.4.	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	38
3.1.5.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	40
3.1.6.	Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM).	43
3.2.	Síntesis, caracterización y evaluación de propiedades SERS de nanocompositos AgNPs-rOG y AuNPs-rOG	46
3.2.1.	Nanocompositos de oro	47
3.2.2.	Nanocompositos de plata	59
CONCLUSIONES		78
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		80

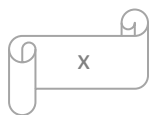
INDICE DE ABREVIATURAS

°C	Grados centígrados
µm	Micrómetros
0D	Cero dimensiones
1D	Una dimensión
2D	Dos dimensiones
2θ	
Å	Angstroms
Abs	Absorción
ADF	Campo oscuro anular
Ag	Plata
AgNO ₃	Nitrato de plata
AgNPs	Nanopartículas de plata
AgNPs-rOG	Nanocompositos de óxido de grafeno reducido decorado con nanopartículas de plata
Au	Oro
AuNPs	Nanopartículas de oro
AuNPs-rOG	Nanocompositos de óxido de grafeno reducido decorado con nanopartículas de plata
BF	Campo claro
C	Carbono
C=C	Enlace doble carbono-carbono
C-H	Enlace simple carbono-hidrógeno
C-O	Enlace simple carbono-oxígeno
C=O	Enlace doble carbono-oxígeno
C-OH	Enlace carbono-hidroxilo
CVD	Deposición química de vapor
C/O	Carbono/oxígeno
CuKα	Cobre K-α
cm-1	Uno entre centímetros
DRX	Difracción de rayos X
EC	Epicatequina
ECG	Galato (-)-epicatequina
EDS	Microanálisis por dispersión de energía
EF	Factor de mejora
EGC	(-)-epigallocatequina
EGCG	Galato de epigallocatequina
EM	Campo electromagnético
eV	electronvoltio
FCC	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras
Fig	Figura
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
GaAs	Arseniuro de Galio
GC	Galocatequina
GCG.	Galocatequina
H	Hidrógeno
h	Hora
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico concentrado
H ₂ O _{DI}	Agua desionizada
HAuCl ₄	Ácido tetracloroaurico

HC	Ácido clorhídrico
He-Ne	Helio-neón
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
ID/IG	Intensidad del pico D/Intensidad del pico G
JCPDS	Comité Conjunto sobre Normas de Difracción de Polvos
K	Potasio
KMnO ₄	Permanganato de potasio
kV	Kilovoltios
LaB ₆	Hexaboruro de lantano
Log	Logaritmo
LPSR	Plasmones de resonancia superficial localizados
M	Molar
MB	Azul de metileno
min	Minutos
mg	Miligramo
mL	Mililitro
MNPs	Nanopartículas metálicas
mW.	miliwatts
NaNO ₃	Nitrato de sodio
nm	Nanómetro
NPs	Nanopartículas
O	Oxígeno
OH	Hidroxilo
OG	Óxido de grafeno
P	Fósforo
R6G	Rodamina 6G
rOG-TB	Óxido de grafeno reducido con extracto de té blanco
rOG-TN	Óxido de grafeno reducido con extracto de té negro
rOG-TV	Óxido de grafeno reducido con extracto de té verde
rOG-TR	Óxido de grafeno reducido con extracto de té rojo
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos
SAED	Área selecta del patrón de difracción de electrones.
Si	Silicio
SiO ₂	Dióxido de silicio
SiC	Carburo de silicio
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SERS	Dispersión Raman mejorada en la superficie
sp ³	Hibridación sp ³
sp ²	Hibridación sp ²
sp	hibridación sp
SPR	Resonancia de plasmón superficial
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visible
XRD	Difracción de rayos X
ZnO	Óxido de zinc
λ	Longitud de onda
λ _{max}	Longitud de onda máxima
π-π	Pi-pi
μL	Micrólitro

μm
 μW

Micrómetro
Micrówatts



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de los nanomateriales de cero dimensiones (0D), una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D).....	6
Figura 2. Estructura básica de los polifenoles presentes en el género <i>Camellia sinensis</i>	11
Figura 3. Estructura del grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.....	17
Figura 4. Plasmón de resonancia superficial (Yeh et al., 2012).....	20
Figura 5. Esquemización del efecto SERS. Recuperado de What is Surface-enhanced Raman Scattering (SERS)? (2025). Horiba.com. https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-explained-faq/what-is-surface-enhanced-raman-scattering-sers/	25
Figura 6. Esquemización de los “hot spots”. (Tim et al., 2021).....	26
Figura 7. Espectro Raman del rOG bioreducido con los diversos extractos de <i>Camellia sinensis</i> : rOG-TB, rOG-TN, rOG-TR, rOG-TV y rOG-C.....	34
Figura 8. Difractogramas obtenidos a través de DRX de las muestras A) rOGTB, B) rOGTN, C) rOGTR, D) rOGTV y E) blanco.....	36
Figura 9. Espectro UV-Vis de las muestras rOGTB, rOGTN, rOGTR, rOGTV y blanco.....	37
Figura 10. Espectro FTIR de las muestras rOG-TB, rOG-TN, rOG-TR, rOG-TV y rOG-C.....	38
Figura 11. Micrografías SEM de a) rOG-TB, b) rOG-TN, c) rOG-TV and d) rOG-TR.....	40
Figura 12. EDS de composición química de los sistemas a) rOG-TB, b) rOG-TN c) rOG-TV y d) rOG-TR.....	43
Figura 13. Micrografías TEM de a) rOG-TB, b) rOG-TN, c) rOG-TV y d) rOG-TR.....	43
Figura 14. Espectro FTIR de los extractos de té TB, TN, TR, TV.....	46
Figura 15. Espectroscopía Raman de los nanocompositos rOGTR-AuNPs, rOGTV-AuNPs, rOGTB-AuNPs, rOGTN-AuNPs.....	47
Figura 16. Espectroscopía infrarroja de los nanocompositos a) rOGTR-AuNPs, b) rOGTN-AuNPs, c) rOGTB-AuNPs, d) rOGTN-AuNPs.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 17. Espectroscopía DRX de los nanocompositos a) rOGTR-AuNPs, b) rOGTV-AuNPs, c) rOGTB-AuNPs, d) rOGTN-AuNPs.....	49
Figura 18. Micrografías de SEM colectados por electrones secundarios de los sistemas a) rOGTN-AuNPs, b) rOGTV-AuNPs, c) rOGTR-AuNPs, d) rOGTB-AuNPs.....	51
Figura 19. Micrografías de SEM colectados por electrones retrodispersos de los sistemas a) rOGTN-AuNPs, b) rOGTV-AuNPs, c) rOGTR-AuNPs, d) rOGTB-AuNPs.....	52
Figura 20. EDS de composición química de los sistemas a) rOGTB-AuNPs, b) rOGTN-AuNPs, c) rOGTV-AuNPs, d) rOGTR-AuNPs.....	53
Figura 21. Mapeos de distribución química de los sistemas a-c) rOGTB-AuNPs, d-f) rOGTN-AuNPs, g-i) rOGTV-AuNPs, j-l) rOGTR-AuNPs.....	54
Figura 22. Micrografías TEM de los nanocompositos a 100 nm, 50 nm, micrografía HRTEM y patrón SAED para cada sistema: a-d) rOGTN-AuNPs, e-h) rOGTV-AuNPs, i-l) rOGTR-AuNPs, m-p) rOGTB-AuNPs.....	55
Figura 23. Polidispersidad de nanopartículas de oro en los nanocompositos A) rOGTN-AuNPs, B) rOGTV-AuNPs, C) rOGTR-AuNPs y D) rOGTB-AuNPs.....	57
Figura 24. Linescan de nanopartículas de oro en los nanocompositos A) rOGTN-AuNPs, B) rOGTV-AuNPs, C) rOGTR-AuNPs y D) rOGTB-AuNPs.....	58
Figura 25. Mapeo de los nanocompositos A) rOGTV-AuNPs y B) rOGTB-AuNPs.....	58
Figura 26. Espectroscopía Raman de los nanocompositos rOGTR-AgNPs, rOGTV-AgNPs, rOGTB-AgNPs, rOGTN-AgNPs.....	59
Figura 27. Espectroscopía DRX de los nanocompositos a) rOGTB-AgNPs, b) rOGTR-AgNPs, c) rOGTV-AgNPs, d) rOGTN-AgNPs.....	60

Figura 28. Espectroscopía infrarroja de los nanocompositos a) rOGTR-AgNPs, b) rOGTN-AgNPs, c) rOGTB-AgNPs, d) rOGTN-AgNPs.....	61
Figura 29. Micrografías de SEM colectados por electrones secundarios de los sistemas a) rOGTN-AgNPs, b) rOGTV-AgNPs, c) rOGTR-AgNPs, d) rOGTB-AgNPs.....	63
Figura 30. Micrografías SEM colectados por electrones retrodispersos de los sistemas a) rOGTN-AgPs, b) rOGTV-AgNPs, c) rOGTR-AgNPs, d) rOGTB-AgNPs.....	64
Figura 31. EDS de composición química de los sistemas a) rOGTB-AgNPs, b) rOGTN-AgNPs, c) rOGTV-AgNPs, d) rOGTR-AgNPs.....	65
Figura 32. Mapeos de distribución química de los sistemas a-c) rOGTB-AgNPs, d-f) rOGTN-AgNPs, g-i) rOGTV-AgNPs, j-l) rOGTR-AgNPs.....	66
Figura 33. Micrografías TEM de los nanocompositos a-d) rOGTN-AuNPs, e-h) rOGTV-AuNPs, i-l) rOGTR-AuNPs, m-p) rOGTB-AuNPs.....	68
Figura 34. Poldispersión de nanopartículas de plata en los nanocompositos a) rOGTN-AgNPs, b) rOGTV-AgNPs, c) rOGTR-AgNPs y d) rOGTB-AgNPs.....	69
Figura 35. Linescan de nanopartículas de plata en los nanocompositos a) rOGTN-AuNPs, b) rOGTV-AuNPs, c) rOGTR-AuNPs y d) rOGTB-AuNPs.....	69
Figura 36. Estructura química del azul de metileno.....	70
Figura 37. Evaluación del efeto SERS de azul de metileno utilizando como sustrato nanopartículas de oro, 1) Espectro Raman del azul de metileno solo 2) rOGTR-AuNPs+MB 3) rOGTN-AuNPs+MB 4) rOGTV-AuNPs+MB 5) rOGTB-AuNPs+MB. 6) rOGTR-AuNPs.....	72

Índice de tablas

Tabla 1. Componentes bioactivos en los cuatro tipos de <i>C.sinensis</i> (mg/g) (Yi et al., 2015)	11
Tabla 2. EDS de composición química de los sistemas en porcentaje de masa atómica.	43
Tabla 3. Composición elemental de los nanocompositos óxido de grafeno-oro con TB (té blanco), TN (té negro), TV (té verde) y TR (té rojo).....	54
Tabla 4. Comparación de la relación de intensidad del pico D y pico G obtenidos del espectro Raman con los diferentes agentes reductores TN, TR, TV y TB para la síntesis del rOG, nanocompositos rOG-AuNPs y nanocompositos rOG-AgNPs.....	60
Tabla 5. Composición elemental de los nanocompositos óxido de grafeno-plata con TB (té blanco), TN (té negro), TV (té verde) y TR (té rojo).	65
Tabla 6. Intensidad de la señal Raman en los nanocompositos óxido de grafeno-oro con TB (té blanco), TN (té negro), TV (té verde) y TR (té rojo)	71
Tabla 7. Modos vibracionales de azul de metileno correspondiente al espectro Raman. Abreviaturas: ν , estiramiento; α , deformación anular en el plano; β , flexión en el plano; γ , flexión fuera del plano; y δ , deformación esquelética. ¹ (Xiao & Man, 2007), ² (Quester et al., 2013), ³ (del Pilar Rodríguez-Torres et al., 2014).....	73
Tabla 8. Modos vibracionales de azul de metileno correspondiente al espectro Raman. Abreviaturas: ν , estiramiento; α , deformación anular en el plano; β , flexión en el plano; γ , flexión fuera del plano; y δ , deformación esquelética. ¹ (Xiao & Man, 2007), ² (Quester et al., 2013), ³ (del Pilar Rodríguez-Torres et al., 2014).....	75

Justificación

La generación de sensores portátiles capaces de detectar moléculas biológicas en bajas concentraciones y de generar respuestas precisas es un área de investigación en crecimiento. La espectroscopía Raman, por sí sola, es una herramienta poderosa que proporciona información detallada sobre la composición química del analito a analizar. Puede ser utilizada en la detección de biomoléculas y fármacos; sin embargo, presenta una gran limitación: la señal Raman es débil. Para aprovechar las ventajas de esta técnica y poder generar un sensor, es necesario aumentar la señal Raman. La Dispersión Raman Mejorada en la Superficie promueve el incremento de señales debido a la generación de "hot spots" generados por las nanopartículas metálicas (Au o Ag) como sustrato SERS. En la búsqueda de sustratos SERS híbridos, el grafeno y sus derivados se presentan como grandes candidatos, por lo que la generación de estos materiales de forma amigable con el ambiente es de gran importancia. En este trabajo, se propone la biosíntesis de nanocompuestos rOG-AuNPs y rOG-AgNPs, asistida con extracto de *Camellia sinensis* en cuatro variedades distintas (té verde, té rojo, té blanco, té negro) para probar el efecto reductor de los mismos en la generación del nanocompuesto y determinar qué composición genera el nanocompuesto más efectivo como sustrato SERS.

Hipótesis

Los metabolitos presentes en el extracto de *Camellia sinensis* en sus diferentes preparaciones permitirán de manera diferencial la reducción de óxido de grafeno, y la síntesis y estabilización de nanopartículas de plata y oro, que llevará a la formación de nanocompositos de óxido de grafeno reducido con nanopartículas de oro o plata. La formación, estructura y propiedades de dichos nanocompositos modulará su aplicación como sustratos SERS, en la amplificación de la señal Raman, facilitando la detección de moléculas a bajas concentraciones.

Objetivo General

Determinar la influencia de las diferentes preparaciones del extracto de *Camellia sinensis* en la síntesis de nanocompositos a base de óxido de grafeno reducido decorado con AuNPs o AgNPs y sus efectos en su aplicación como sustratos SERS

Objetivos particulares

- I. Determinar la eficiencia de los diferentes extractos de *Camellia sinensis* en la reducción del óxido de grafeno.
- II. Desarrollar y caracterizar nanocompositos de óxido de grafeno reducido decorado con AuNPs o AgNPs utilizando los extractos de *Camellia sinensis*.
- III. Caracterizar las nanopartículas y estructuras obtenidas mediante Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para su determinación morfológica estructural
- IV. Caracterizar las estructuras y nanopartículas mediante Difracción de Rayos X (XRD) para caracterización cristalina
- V. Evaluar la eficiencia de los nanocompositos en la amplificación de la señal Raman.
- VI. Comparar la influencia de las diversas preparaciones del extracto de *Camellia sinensis* en la formación y rendimiento de los nanocompositos, para identificar la preparación del extracto más efectiva para la aplicación en SERS.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Las propiedades de los materiales a escala nanométrica permiten la creación de una amplia variedad de sistemas funcionales que aprovechan estas características únicas, lo que da lugar al desarrollo y producción de materiales novedosos con aplicaciones específicas. La nanotecnología se encarga de desarrollar estas aplicaciones basándose en los conocimientos derivados de la ciencia de materiales. Entre las numerosas aplicaciones de los nanosistemas se encuentra el sensado, donde la sensibilidad y selectividad se ven potenciadas gracias a las propiedades únicas de los nanomateriales. Esta alta sensibilidad y selectividad se deben principalmente a la gran área superficial que poseen los nanomateriales, lo que genera más sitios activos para la absorción de moléculas objetivo. Además, sus propiedades ópticas y electrónicas permiten el desarrollo de sensores plasmónicos, los cuales responden al fenómeno de plasmón de resonancia superficial presente en algunos nanomateriales. Finalmente, debido a su tamaño, morfología y estructura, estos materiales pueden aumentar las señales a través de la generación de "hot spots", una característica que es aprovechada en la técnica de **Dispersión Raman Mejorada en Superficie (SERS, por sus siglas en inglés)**.

Por esta razón, el presente trabajo se centra en la síntesis, caracterización y aplicación en el efecto SERS de sistemas nanométricos obtenidos mediante una síntesis verde. Esta técnica ofrece un enfoque ambientalmente amigable, eficiente y escalable industrialmente, reduciendo la generación de desechos tóxicos. Se proponen dos sistemas diferentes, ambos diseñados para aprovechar las ventajas de la nanotecnología y su capacidad de sensado mejorado. El primer sistema utiliza extractos de cuatro variedades de *Camellia sinensis* (té rojo, verde, negro y blanco) como agentes reductores del óxido de grafeno para producir **óxido de grafeno reducido (rOG)**. El segundo sistema emplea la síntesis *in situ* de nanocompuestos de rOG decorados con nanopartículas de oro y plata, utilizando las mismas variedades de té como agentes reductores.

El desarrollo de estos sistemas parte de las propiedades excepcionales del grafeno, un material con alta conductividad eléctrica y térmica, gran resistencia mecánica (siendo más fuerte que el acero) y una notable ligereza y flexibilidad, lo que lo convierte en un material

con un sinfín de aplicaciones. Sin embargo, su producción es complicada y costosa, lo que ha impulsado el desarrollo de alternativas como el **óxido de grafeno reducido (rOG)**. Este material conserva muchas de las propiedades del grafeno puro y, además, es más fácil de sintetizar y posee la capacidad de funcionalizarse, lo que lo convierte en un tema de gran interés. Por ello, el primer sistema de estudio de la presente tesis se enfoca en la optimización de un método de síntesis verde de rOG, utilizando extractos de *Camellia sinensis* base metanol como agentes reductores y estabilizadores, con el objetivo de evaluar el efecto reductor de cada extracto en la producción de láminas de óxido de grafeno reducido.

Además, se busca mejorar las propiedades de los nanomateriales mediante la creación de nanocompuestos. En este marco, el segundo nanosistema propuesto consiste en la síntesis *in situ* de nanopartículas metálicas de oro y plata, utilizando extractos de metanol de *Camellia sinensis*. Estas nanopartículas metálicas están soportadas sobre las láminas de rOG, lo que permite optimizar tanto las propiedades del óxido de grafeno reducido como las de los metales, maximizando su aplicación en SERS.

Finalmente, además de la síntesis y caracterización estructural de estos nanocompuestos, se evaluará su capacidad para amplificar la señal Raman del azul de metileno. Esto se logrará gracias al fenómeno SERS que presentan estos sistemas, lo que permitirá explorar su potencial en aplicaciones de detección ultrasensible.

ANTECEDENTES

Todo nuestro alrededor está compuesto de materia y a lo largo de los años ha surgido la creciente necesidad de comprender a profundidad la materia que nos rodea, así como sus propiedades e interacciones para el aprovechamiento de esta. Como resultado de años de investigación en este campo se descubrió que la materia presenta propiedades distintas a escala macromolecular, llamado “bulk”, a diferencia en una escala pequeña, específicamente a escala nanométrica (1×10^{-9} m). En términos del mundo nano hay dos términos importantes a definir, que, si bien son usados como sinónimos, difieren en su campo de aplicación. Primero, tenemos a la **nanociencia**, que es la rama de la ciencia que se encarga de estudiar a los materiales, sus propiedades y los fenómenos a una escala nanométrica (Bhushan, 2017). Por otro lado, la **nanotecnología**, que involucra la investigación y desarrollo tecnológico a una escala de 1 a 100 nm, lo que se traduce en la habilidad de controlar y manipular la materia a escala atómica, creando así estructuras con propiedades novedosas debido a su tamaño nanométrico (Roco et al., 2000). En conjunto el estudio de la nanociencia permite el desarrollo de la nanotecnología, que ha generado avances innovadores en áreas como la medicina, la electrónica, la energía y los materiales.

En el ámbito de la electrónica, la nanotecnología ha dado lugar a innovaciones sustanciales. Materiales nanoestructurados como los nanotubos de carbono y los puntos cuánticos están transformando la industria al posibilitar la creación de dispositivos más pequeños y eficientes. Estos materiales avanzados son esenciales para el desarrollo de sensores ultrasensibles, transistores más rápidos y sistemas electrónicos más compactos (Payal & Pandey, 2022). La nanoelectrónica no solo está revolucionando la tecnología actual, sino que también está allanando el camino para avances futuros en la miniaturización de dispositivos.

Además, la nanotecnología ha influido significativamente en la fabricación de materiales con propiedades excepcionales. Por ejemplo, recubrimientos nanotecnológicos aplicados a textiles pueden conferir propiedades antibacterianas, repelentes al agua, auto-limpieza y evitando arrugas, lo que mejora la durabilidad y la funcionalidad de los productos textiles (Prasad et al., 2023). Estos avances no solo impactan la comodidad y la longevidad de los materiales, sino que también tienen implicaciones en la sostenibilidad al reducir la necesidad de productos químicos nocivos (Paramsothy, 2021).

La nanotecnología ha revolucionado el campo de la medicina, generado un área de aplicación propio, denominado nanomedicina. Dentro de este campo se han desarrollado novedosas aplicaciones que van desde el diagnóstico, el tratamiento terapéutico, la entrega de fármacos y la medicina regenerativa. En el ámbito del diagnóstico de enfermedades, uno de los principales objetivos es lograr una detección temprana que permita prevenir el desarrollo de patologías, establecer diagnósticos precisos y, en consecuencia, ofrecer tratamientos más eficaces para los pacientes (Archakov, 2010). Para alcanzar este propósito, se emplea la imagen molecular, una herramienta basada en la visualización *in vivo* de la actividad y caracterización de procesos biológicos. Esta técnica utiliza sondas generadas a partir de nanopartículas de metales nobles y puntos cuánticos capaces de generar señales a través de reacciones nucleares, las cuales pueden ser detectadas mediante distintos métodos de visualización, como ondas sonoras (ultrasonido), campos magnéticos o luz (técnicas ópticas de luminiscencia y fluorescencia) (Miller, 2016).

La nanotecnología ha permitido el desarrollo de sistemas de administración de fármacos más selectivos y eficaces para el tratamiento del cáncer. Las nanopartículas (NPs) pueden dirigirse a las células cancerosas mediante mecanismos pasivos o activos, estos últimos basados en la interacción entre ligandos (como péptidos, anticuerpos, aptámeros o azúcares) y receptores sobreexpresados en las células tumorales (Misra et al., 2010). Dependiendo de su estructura, las NPs pueden funcionar como nanocápsulas, que encapsulan el fármaco, o nanoesferas, en las que el fármaco se encuentra disperso en la matriz (Zhao et al., 2018). Entre los principales materiales utilizados se encuentran el oro, los óxidos de hierro, los polímeros biodegradables, los liposomas, las micelas y los complejos organometálicos (Zhang et al., 2008)

Los nanosistemas de liberación de medicamentos permiten una entrega más precisa y controlada de agentes terapéuticos, minimizando efectos secundarios y mejorando la eficacia, esto en consecuencia de la alta área de superficie y relación de volumen de las NPs. Tanto la concentración del fármaco como su liberación se pueden modular mediante la adición de NPs. Se han generados NPs inorgánicas (nanopartículas de oro (AuNPs), nanopartículas óxido de hierro) para el transporte de fármacos y NPs orgánicas (liposomas, micelas) como reservorios de fármacos (Saxena et al., 2020).

1.1. Nanomateriales

Los nanomateriales se definen como estructuras cuyo tamaño o una de sus dimensiones oscilan en el rango entre los 1-100 nm (Mageswari et al., 2016). Las propiedades químicas y físicas de los nanomateriales dependen de su composición, forma y tamaño (Baig et al., 2021). A diferencia de los materiales en bulto las propiedades de los nanomateriales cambian radicalmente dependiendo del tamaño del nanomaterial, se pueden desatacar propiedades únicas de los nanomateriales, entre los que se encuentran un área de superficie alta, propiedades magnéticas, efectos cuánticos, alta conductividad térmica y eléctrica, propiedades mecánicas excelentes, actividad antimicrobiana (Asha & Narain, 2020). En la **fig. 1** se ilustra la clasificación basada en el número de dimensiones del material, y estas son:

- 0D (cero dimensiones): son aquellos en los que todas sus dimensiones (x, y, z) se encuentran dentro de la nanoescala, es decir, de 1-100 nm. Las nanopartículas nanoesféricas son el ejemplo más representativo; también se encuentran las nanopartículas metálicas, los puntos cuánticos tipo *core-shell* y esferas huecas (Saleh & Gupta, 2016)
- 1D (una dimensión): son aquellos que poseen dos dimensiones en escala nanométrica y una dimensión supera los 100 nm. En esta categoría se encuentran los nanotubos de carbono, nanocables metálicos, nanofibras de polímeros, entre otros. Estos materiales poseen propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, lo que los presenta como materiales ventajosos (S. Gong & Cheng, 2017)
- 2D (dos dimensiones): son materiales con una dimensión en escala nanométrica y las otras dos dimensiones superan la escala de nanométrica. Se muestran estructuras laminares. Las nanopelículas, nanoláminas y nanorecubrimientos se encuentran en esta categoría. El grafeno es una estructura 2D, consistiendo en una capa de carbono de la estructura del grafito (Hadeef, 2018)
- 3D (tres dimensiones): todas las dimensiones de estos materiales exceden la escala nanométrica, lo que significa que todas las dimensiones están en una escala mayor a 100 nm. Sin embargo, la estructura de estos nanomateriales está compuesta por unidades, como nanocristales o nanopartículas, que tienen dimensiones nanométricas. En esta categoría se encuentran los nanocompositos, las nanocapas múltiples, coreshells (Asha & Narain, 2020).

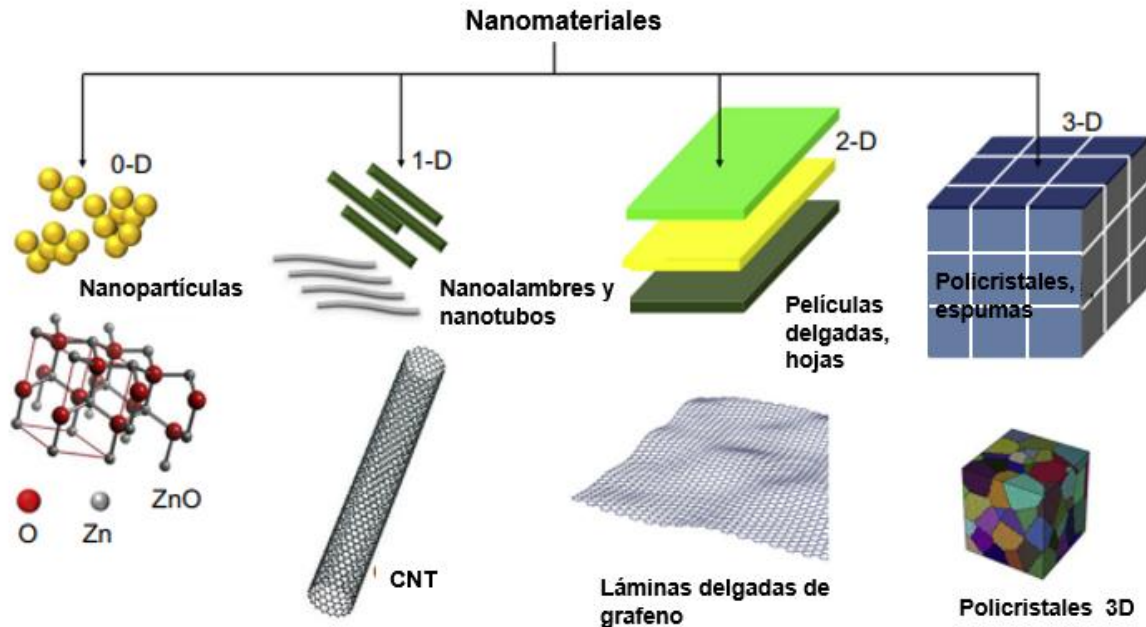


Figura 1. Representación de los nanomateriales de cero dimensiones (0D), una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D).

Además de la clasificación por sus dimensiones, los nanomateriales también son clasificados de acuerdo a su composición, propiedades y morfología, teniendo de ese modo materiales a base de carbono, materiales metálicos, materiales semiconductores, materiales poliméricos y materiales lipídicos (Mekuye & Abera, 2023).

- **Nanomateriales a base de carbono:** Estos materiales cuentan con el carbono como compuesto principal, entre las estructuras principales que se encuentran son los nanotubos de carbono, los fullerenos y grafeno, los cuales son de gran interés debido a las propiedades eléctricas, mecánicas y químicas que poseen (Kolahalam et al., 2019).
- **Nanomateriales metálicos:** El compuesto inicial de estas estructuras son iones metálicos divalentes o trivalentes. Se incluyen a las nanopartículas de oro, plata y óxidos metálicos como el óxido de hierro (FeO) o el óxido de aluminio (Al₂O₃). Estos materiales poseen características químicas, ópticas y eléctricas mejoradas en comparación del material en bulk. Poseen una gran área de superficie y una buena habilidad de absorción (Mekuye & Abera, 2023).
- **Nanomateriales semiconductores:** Los materiales semiconductores poseen propiedades metálicas y no metálicas, se caracterizan por la energía de banda prohibida de menos de 4 eV. Los semiconductores más usados son el silicón y

germanio, estos materiales están compuestos por elementos de los grupos II-IV (ZnO), IV(SiO₂) y III-V (GaAs). Sus propiedades pueden ser alteradas por modificaciones en su estructura, que es una consecuencia de aumentar su área superficial o el efecto de tamaño cuántico (Saleh, 2020).

- Nanocompositos: Estos materiales se encuentran en una polifase sólida, con una de sus fases en dimensiones nanométricas. Producto de la combinación de diversos materiales al formar un compuesto, posee propiedades únicas como propiedades ópticas, sorción de agua, resistencia a la flexión, actividad catalítica (Kolahalam et al., 2019).

1.2. Síntesis de nanomateriales

La síntesis de nanoestructuras involucra una variedad extensa de técnicas que pueden ser agrupadas en dos grandes grupos, síntesis top-down y bottom up:

Top-down: la síntesis parte de materiales macrométricos que son fraccionados hasta llegar a dimensiones nanométricas, en estos métodos se utilizan grandes cantidades de energía para lograr la fragmentación. Las técnicas más utilizadas en este enfoque incluyen litografía, molienda mecánica, ablación laser y *sputtering*. Estas técnicas permiten un control preciso de las propiedades de los nanomateriales (Biswas et al., 2012).

Bottom up: la síntesis parte de la agrupación de átomos individuales hasta llegar a la formación de nanopartículas, se basa en la autoorganización y autoensamblaje de unidades diminutas para la formación de nanoestructuras. Las técnicas más usadas incluyen la síntesis química, sedimentación, síntesis verde, deposición de capas atómicas (Iqbal et al., 2012).

Dentro de estos dos enfoques encontramos tres métodos principales: físicos, químicos y biológicos. Los métodos físicos permiten una distribución de tamaño uniforme, incluyen métodos como la evaporación laser, ablación laser, deposición física de vapor (PVD), síntesis hidrotermal y solvotermal (Dhand et al., 2015)

Los métodos químicos permiten síntesis en gran escala y la posibilidad de controlar el tamaño de los nanomateriales. Involucra métodos como la reducción, coprecipitación, nucleación, método sol-gel, microemulsión (Szczyglewska et al., 2023).

La síntesis con métodos biológicos presenta la ventaja de ser más amigables con el medio ambiente al no hacer uso de solventes, además de ser una síntesis basada en utilizar agentes reductores que bien pueden ser bacterias, algas, hongos, levaduras y plantas (Mekuye & Abera, 2023) .

1.3. Biosíntesis a base de extracto de plantas

La síntesis verde de materiales se ha convertido en una alternativa preferida debido a la creciente preocupación por desarrollar métodos que generen menos desechos potencialmente dañinos para el medio ambiente, además de ser energéticamente eficientes y económicos. Este enfoque tiene un gran potencial de aplicación en áreas como la agricultura, la biomedicina, la industria cosmética y la farmacéutica (Huston et al., 2021). Para que un proceso se considere una síntesis verde, deben cumplirse tres aspectos clave: la selección de un disolvente verde (como agua, etanol o sus derivados), el uso de un agente reductor no tóxico y la implementación de un estabilizante seguro desde el punto de vista ambiental (Cheviron et al., 2014).

En este tipo de síntesis, se utilizan agentes biológicos como catalizadores, lo que ofrece ventajas significativas, como la escalabilidad, la biocompatibilidad y la no toxicidad del proceso (Aarthy & Sureshkumar, 2021). En particular, la síntesis verde que emplea plantas como agentes reductores ha sido ampliamente explorada, utilizando diversos componentes vegetales, como raíces, hojas, frutos, semillas y tallos (Mageswari et al., 2016). La razón principal para utilizar plantas como agentes reductores radica en su capacidad para producir metabolitos secundarios, como alcaloides, flavonoides, fenoles, terpenos y saponinas, además de polisacáridos, vitaminas, aminoácidos y proteínas (Ijaz et al., 2020). Estos compuestos no solo actúan como agentes reductores, sino también como estabilizadores de las nanopartículas generadas. Además, la diversidad bioquímica de las plantas permite ajustar propiedades clave de las nanopartículas, como su tamaño, morfología y funcionalidad superficial, dependiendo del tipo de planta o extracto utilizado. Esto amplía las posibles aplicaciones de los nanomateriales en áreas como la biomedicina, la catálisis y el desarrollo de sensores (Villagrán et al., 2024). La síntesis verde ha demostrado ser un método rápido y eficiente, aunque es necesario considerar diversos factores que pueden influir en la calidad del proceso, como la temperatura, la concentración del extracto, la concentración de los iones metálicos, el pH y el tiempo de síntesis (Noruzi, 2015). Gracias a estas ventajas, se han sintetizado diversos nanomateriales utilizando extractos de plantas como agentes reductores. Entre los más

estudiados se encuentran las nanopartículas de oro y plata, cuya síntesis requiere una solución de iones metálicos y un agente reductor. Algunos ejemplos de plantas utilizadas en este proceso incluyen *Camellia sinensis* (Khalid Mohamed et al., 2021) *Matricaria chamomilla* (manzanilla) (Paut et al., 2024), *Aloe vera* (Anju et al., 2021), *Medicago sativa* (alfalfa) (Gardea-Torresdey et al., 2003), *Pelargonium graveolens* (geranio) (Pandian, 2013), *Citrus lemon* (hierba de limón) (Shankar et al., 2004), *Beta vulgaris* (remolacha) (Bindhu & Umadevi, 2015), *Olea europaea* (hojas de olivo) (M. M. H. Khalil et al., 2012) y *Pistacia atlantica* (almácigo) (Sadeghi et al., 2015)

1.3.1. *Camellia sinensis* como agente reductor

Originaria del sureste de China *Camellia sinensis* es la planta más consumida para la producción de té, siendo el té verde derivado de esta misma. Dependiendo del proceso de manufactura por el que se procese, esta planta puede producir una gran variedad de tés, entre los que encontramos el té verde, blanco, amarillo, oolong, puerh (rojo) y negro. La composición de cada té depende del proceso de fermentación.

El té verde es un té no fermentado, obtenido a partir de hojas frescas que pasan por un proceso de fijación, mediante cocción al vapor (sistema japonés) o freimiento (sistema chino). Este proceso se realiza para evitar la fermentación y desactivar las enzimas endógenas, posteriormente, se enrollan, y finalmente se secan (Koch et al., 2019). El té negro se produce a partir de hojas marchitas, que se enrollan, se someten a un proceso de fermentación mediado por microorganismos, que produce la oxidación de los polifenoles y finalmente se secan (Chaudhary et al., 2023). El té blanco es un té no fermentado, se obtiene de nuevos brotes recolectados antes de abrirlos, que se dejan marchitar y secar a temperatura controlada para eliminar la humedad (Hajiaghaalipour et al., 2015). La producción de té rojo comienza con hojas frescas, que se dejan secar parcialmente, luego pasan por un proceso de fermentación breve a baja temperatura, estas hojas se enrollan, y finalmente, posterior a la fermentación, se dejan secar (Lv et al., 2013).

1.3.1.1. Principio activo de *Camellia sinensis*

La composición de los derivados de *Camellia sinensis* varía dependiendo el tipo de té, sin embargo, a grandes rasgos, se componen principalmente de polifenoles, cafeína, teobromina (0.15-0.2%), teofilina (0.02-0.04%) y otras metilxantinas, lignina (6.5%), ácidos orgánicos (1.5%), clorofila (0.5%), teanina (4%) aminoácidos libres (1-5.5%). Aunado a estos también están presentes flavonas, ácidos fenólicos, depsidos, carbohidratos,

alcaloides, minerales, vitaminas, enzimas, terpenos; flavonoles principalmente quercetina, miricetina, y sus glucósidos.

Los polifenoles presentes en el té verde incluyen al galato de epigalocatequina (EGCG), el galato de galocatequina (GCG), la galocatequina (GC), la (+)-catequina (C), la (-)-epicatequina (EC), el galato (-)-epicatequina (ECG) y la (-)-epigalocatequina (EGC) (Mukesh et al., 2012). Dentro de estos EGCG tiene la concentración más alta de catequinas, indicando la alta funcionalidad antioxidante.

La estructura de las catequinas presentada en la **fig. 2** es la responsable de su capacidad para actuar como agente reductor en la síntesis de nanomateriales. Las catequinas son un tipo de flavonoide presente en una gran variedad de plantas, entre ellas *Camellia sinensis*, poseen una estructura polifenólica con abundancia en grupos hidroxilo (-OH), responsables de donar electrones o átomos de hidrogeno, lo que conduce a la reducción de iones metálicos. También posee en su estructura dos anillos aromáticos y un anillo heterociclo, esto les confiere una alta capacidad de estabilización de iones metálicos (Botten et al., 2015).

Yi et al. 2015 caracterizaron los componentes bioactivos de diversas variedades de *Camellia sinensis*. Presentado en la **Tabla 1**, se muestra una mayor cantidad de catequinas totales en el té verde y el té rojo, mientras que el té blanco y el té rojo presentaron la mayor cantidad de alcaloides totales.

Componente	Té verde	Té rojo	Té blanco	Té negro
Cafeína	34.86±4.32	19.67 ± 2.95	27.17±5.37	28.54±3.68
Teobromina	1.29±0.60	0.37 ± 0.13*	0.52±0.42	1.06±0.62
Ácido gálico	2.01±0.92	0.69 ± 0.71	2.33±1.20	4.43±1.47
Catequinas(total)	112.72	75.15	54.55	7.22
EGCG	54.06±6.83	27.44 ± 3.66	23.73±4.19	2.19±2.40
EGC	15.48±9.02	26.89 ± 5.63	9.29±4.68	0.78±0.58
EC	7.25 ±2.26	7.00 ± 1.24	5.11±3.88	0.71±0.57
ECG	17.10±3.34	5.09 ± 1.64*	8.12±3.05	3.65±2.25

GCG	9.44±1.97	2.70 ± 0.74	3.71±1.84	0.23±0.46
GC	4.02±2.19	5.02 ± 1.10	2.54±1.45	0.14±0.30
Alcaloides(total)	36.15	20.04	54.55	7.22

Tabla 1. Componentes bioactivos en los cuatro tipos de *C.sinensis* (mg/g) (Yi et al., 2015)

La extracción de los componentes presentes en *Camellia sinensis* ha sido probada en disolventes como agua y etanol, sin embargo, dentro de este trabajo se probó la eficacia del metanol como disolvente.

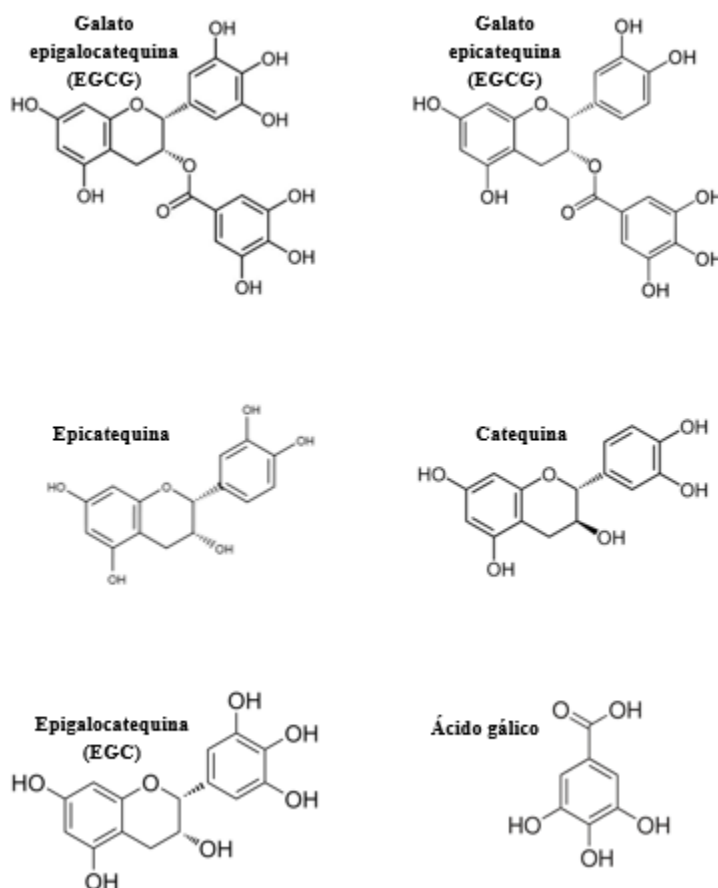


Figura 2. Estructura básica de los polifenoles presentes en el género *Camellia sinensis*

1.4. Grafeno

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y presenta diversos alótropos, es decir, puede presentar diferentes estructuras cristalinas que le confieren propiedades físicas y químicas particulares a cada una de sus formas. La capacidad de hibridación de los orbitales atómicos, le confiere la capacidad al carbono de generar

diversas formas alotrópicas, por lo que encontramos carbonos con hibridaciones sp^3 , sp^2 y sp (Falcao & Wudl, 2007).

Entre los alótropos de grafeno se encuentran el diamante, el grafito y el carbino; además, recientemente se han descubierto nuevas estructuras como el fullereno, los nanotubos de carbono y el grafeno, siendo este último el objeto de estudio de este trabajo.

El grafeno es un alótropo bidimensional (2D) del carbono, compuesto por una sola capa de átomos dispuestos en una red cristalina hexagonal mediante enlaces covalentes de tipo sp^2 , con un espesor equivalente al diámetro de un solo átomo. Las láminas de grafeno se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals (Zhen & Zhu, 2018).

1.4.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno

La estructura laminar del grafeno, así como el arreglo hexagonal casi libre de impurezas le confiere propiedades únicas, como una gran área superficial (Kamedulski et al., 2021), resistencia mecánica (Papageorgiou et al., 2017), alta conductividad eléctrica (Sun et al., 2015), entre otras.

El grafeno se clasifica como un semimetal o semiconductor de banda prohibida nula, ya que su estructura electrónica presenta una coincidencia entre la banda de valencia y la banda de conducción en los puntos de Dirac. En estos puntos, la banda prohibida (band gap) es esencialmente igual a cero, lo que implica que los electrones pueden desplazarse fácilmente bajo la aplicación de un campo eléctrico (Novoselov et al., 2004). Esta configuración electrónica confiere al grafeno una alta movilidad electrónica y una conductividad eléctrica sobresaliente. Cabe destacar que, aunque el grafeno ideal presenta un *gap nulo*, puede observarse una ligera apertura de banda *pseudo-gap* debido a factores como la interacción con el sustrato, la presencia de defectos estructurales o la aplicación de campos eléctricos y tensiones mecánicas (Castro Neto et al., 2009). Estas variaciones pueden modificar sus propiedades electrónicas, lo que resulta de gran interés para el diseño de dispositivos optoelectrónicos y sensores basados en grafeno (Schwierz, 2010).

La adsorción de moléculas sobre la superficie del grafeno permite su dopaje, ya sea con electrones o huecos en función de la naturaleza del material adsorbido. Esto, unido a su elevada área superficial específica ($>2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), hace que el grafeno tenga usos potenciales como sensor de gases y biomoléculas (Jiang, 2011).

Desde su descubrimiento en 2004 por Andre Geim y Konstantin Novoselov (Novoselov et al., 2004), el grafeno ha sido un material de gran interés debido a sus excepcionales propiedades físicas y químicas lo que le confiere un sin fin de aplicaciones, en la fabricación de sensores, supercondensadores, catalizadores células eléctricas e incluso aplicaciones médicas, entre otros.

1.4.2. Métodos de síntesis

El grafeno se obtuvo por primera vez mediante exfoliación mecánica, un método que permitió aislar capas individuales de grafeno a partir del grafito. Sin embargo, debido a la creciente demanda de este material para aplicaciones masivas, ha surgido la necesidad de desarrollar métodos que permitan producir grafeno a gran escala (Y. Zhu et al., 2010). La síntesis del grafeno puede llevarse a cabo mediante dos enfoques principales: top-down (de arriba hacia abajo) y bottom-up (de abajo hacia arriba).

Enfoque bottom-up

Los métodos bottom-up incluyen técnicas como el crecimiento epitaxial y la deposición química de vapor (CVD). En estos métodos, la monocapa de grafeno se crece directamente sobre la superficie de un sustrato (Saleem et al., 2018). A continuación, se describen algunos detalles sobre ambas técnicas.

- **Crecimiento epitaxial:** Este proceso se realiza en superficies aislantes eléctricamente, siendo el carburo de silicio (SiC) el sustrato más utilizado. La técnica implica la sublimación térmica del silicio a temperaturas que pueden superar los 1300 °C. Durante este proceso, los átomos de carbono se reorganizan para formar una monocapa de grafeno. Aunque este método produce láminas de alta calidad estructural, no es factible para la producción a gran escala debido a la necesidad de trabajar en ultra alto vacío y a las altas temperaturas requeridas para la sublimación del silicio (Tetlow et al., 2014).
- **Deposición química de vapor (CVD):** Este método implica la introducción de un gas precursor que contiene carbono, como metano o acetileno, en una cámara de reacción donde un sustrato metálico (comúnmente cobre) actúa como catalizador. Al calentar el sustrato a temperaturas específicas (entre 800 y 1000 °C), el gas precursor se descompone, y los átomos de carbono resultantes se adsorben y organizan en una capa de grafeno con estructura hexagonal sobre la superficie del sustrato. Después del enfriamiento, se recupera el grafeno crecido. Aunque este

método produce láminas de alta calidad, requiere parámetros muy controlados, lo que lo convierte en un proceso complejo y costoso (Guermoune et al., 2011).

Enfoque top-down

El enfoque top-down consiste en obtener grafeno a partir del grafito mediante la exfoliación de capas de un material a granel. Este enfoque incluye técnicas como la exfoliación electroquímica, la exfoliación de fase líquida y la reducción química del óxido de grafeno (Coroş et al., 2019; Dideikin & Vul', 2019).

- **Exfoliación electroquímica:** Este método utiliza una fuente de carbono, generalmente grafito, como electrodo en una celda electroquímica que contiene una solución electrolítica (acuosa o no acuosa). Al aplicar un potencial eléctrico entre los electrodos, los iones del electrolito se intercalan entre las capas de grafito, provocando su expansión y separación en láminas de grafeno. El proceso puede involucrar fenómenos de intercalación iónica, generación de especies reactivas y formación de gases que facilitan la exfoliación del material grafitico (Prekodravac et al., 2021).
- **Exfoliación mecánica:** Este fue el primer método utilizado para sintetizar grafeno. Consiste en separar las capas de grafeno mediante métodos mecánicos, como el uso de cinta adhesiva (método conocido como "Scotch tape"). En este proceso, se desprenden capas individuales de grafeno de una muestra de grafito pirolítico. Aunque este método ha sido modificado para exfoliar directamente sobre superficies como Si/SiO₂, sigue siendo un proceso manual que genera láminas de gran tamaño y alta calidad electrónica. Sin embargo, no es escalable y su rendimiento es muy bajo (Choi et al., 2010).
- **Exfoliación de fase líquida:** Este método implica la dispersión húmeda del grafito, seguida de una exfoliación inducida por sonicación en disolventes adecuados durante varias horas. Posteriormente, se realiza una centrifugación para separar las láminas de grafeno obtenidas del grafito residual. Aunque es un método sencillo, es poco efectivo, ya que las láminas obtenidas son pequeñas y el rendimiento es bajo (Y. Xu et al., 2018).
- **Reducción química del óxido de grafeno (rOG):** Este método parte del óxido de grafeno, que se obtiene mediante procesos químicos a partir del grafito. A través de una reducción química, se eliminan los grupos oxigenados para restaurar

propiedades similares a las del grafeno puro. Este enfoque es ampliamente utilizado debido a su relativa simplicidad y escalabilidad (Hu & Gao, 2023).

1.4.3. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (OG) es un material derivado de la oxidación del grafito, representado en la **fig.3**. Está compuesto por una lámina de carbono de un solo átomo de espesor, cuya superficie ha sido modificada por la incorporación de grupos funcionales de oxígeno. En consecuencia, el OG presenta una estructura híbrida que combina átomos de carbono con hibridaciones sp^2 y sp^3 (Olorunkosebi et al., 2021). Entre los grupos funcionales presentes en el OG se encuentran los hidroxilos, epóxidos, carbonilos y carboxilos, localizados en el plano basal. Estos grupos confieren al OG propiedades hidrofílicas, facilitando su dispersión en medios acuosos y su interacción con otras moléculas.

Sin embargo, la presencia de estos grupos funcionales de oxígeno altera significativamente las propiedades del material en comparación con el grafeno prístino. Por ejemplo, la conductividad eléctrica y las propiedades mecánicas del OG son inferiores a las del grafeno. No obstante, estas modificaciones también le otorgan ventajas, como una mayor solubilidad y capacidad de funcionalización superficial, lo que permite el acoplamiento de diversas moléculas a su superficie (Kuilla et al., 2010).

Las propiedades originales del grafeno pueden recuperarse mediante la reducción del óxido de grafeno, un proceso que elimina los grupos oxigenados y restaura la estructura de carbono sp^2 . El producto de esta reducción es el óxido de grafeno reducido (rOG), que recupera muchas de las propiedades perdidas durante la oxidación, como la conductividad eléctrica y la resistencia mecánica (J. Gong, 2011)

La obtención del rOG puede realizarse mediante tres métodos principales: Brodie, Staudemaier y Hummers. Estos métodos comparten el uso de ácidos fuertes (como el ácido nítrico y/o sulfúrico) y cloruro de potasio como reactivos clave. La principal diferencia entre ellos radica en las modificaciones introducidas en el método de Hummers, que utiliza ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), permanganato de potasio ($KMnO_4$) y nitrato de sodio ($NaNO_3$) como agentes oxidantes (Stobinski et al., 2014). Estas variaciones permiten ajustar el grado de oxidación y las propiedades finales del OG, lo que lo convierte en un material versátil para diversas aplicaciones.

1.4.3.1. Métodos de reducción del óxido de grafeno

La reducción del óxido de grafeno (OG) se ha logrado mediante diversos métodos de reducción, como la reducción electroquímica, térmica, fotorreducción, hidrotermal, microbiana y química (Bhuyan et al., 2016). Entre estos, se ha demostrado que la reducción química es el método más sencillo, económico y rápido para producir láminas finas de grafeno de gran tamaño (Aunkor et al., 2016). Se han utilizado reductores químicos como la hidracina monohidratada y borohidruro de sodio, a pesar de que producen láminas de grafeno con pocos defectos, estos reactivos son tóxicos y peligrosos. Esto se debe a la generación de gases residuales, en consecuencia, son potencialmente dañinos para el medio ambiente y producen alta citotoxicidad, evitando que sea un material biocompatible (Feng et al., 2020).

Como alternativa, los agentes reductores verdes han surgido como una opción atractiva, ya que son amigables con el medio ambiente y permiten la producción de materiales biocompatibles a gran escala, aptos para diversas aplicaciones (Coroş et al., 2019). Se han utilizado una gran variedad de agentes reductores descritos por Perumal et al., 2022). Entre ellas, los extractos de *Spinacia oleracea*, *Aloe vera*, *Eucalyptus*, *Mentha arvensis*, *Citrus limon*, *Raphanus sativus*, *Annona muricata* y *Camellia sinensis*

La reducción del OG con agentes reductores verdes es posible debido al alto contenido en polifenoles y flavonoides presentes en estos extractos. Los grupos hidroxilos fenólicos en los polifenoles, como las catequinas, reaccionan con los grupos epoxi presentes en el OG a través de una reacción de apertura nucleofílica del anillo, lo que genera un grupo hidroxilo. Estos iones H^+ actúan como catalizadores en la deshidratación del OG, generando agua como subproducto y la estructura carbonada con hibridación sp_2 del rGO. La eliminación de grupos oxigenados en OG mediado por los polifenoles se ve reflejado en los pliegues y poros internos de la estructura del OG (Agarwal & Zetterlund, 2021).

La oxidación de los anillos de catequina genera un incremento en la acidez de los grupos hidroxilo, favoreciendo su desprotonación y la formación de especies nucleofílicas. Estas especies reaccionan con los grupos oxigenados presentes en las láminas de OG, principalmente epóxidos e hidroxilos. Ambos grupos oxigenados pueden abrirse mediante ataque nucleofílico por los aniones de oxígeno derivados de las catequinas mediante mecanismo de apertura nucleofílica del anillo, conduciendo a la eliminación de los grupos oxigenados y a la restauración parcial de la red conjugada del OG (Liao et al., 2011).

El proceso de reducción está acompañado por reacciones de deshidratación y reorganización estructural que implican transferencia electrónica desde los compuestos fenólicos hacia la red de carbono. En el proceso las catequinas se oxidan formando productos de tipo benzoquinona, los cuales pueden permanecer adsorbidos sobre la superficie del grafeno reducido mediante interacciones π - π entre sus anillos aromáticos y las láminas de grafeno. Esta interacción contribuye a la estabilización del material y puede modificar sus propiedades estructurales y químicas (dos Santos et al., 2024).

1.4.4. Óxido de grafeno reducido

Si bien la reducción del óxido de grafeno (rOG) tiene como objetivo restaurar la estructura grafénica y sus propiedades mediante la eliminación de los grupos funcionales oxigenados, el material resultante presenta diferencias estructurales significativas con respecto al grafeno prístino. Posterior a la reducción, las láminas de rOG tienden a sufrir aglomeración y reapilamiento, debido a las interacciones π - π entre las hojas, que restablecen los dominios de sp^2 (Stankovich et al., 2007). Este fenómeno, que se ilustra visualmente en **fig. 3**, afecta las propiedades fisicoquímicas del material. Tres criterios principales se utilizan para evaluar la efectividad del método de reducción, los cuales son: i) el análisis morfológico, ii) la recuperación de la conductividad eléctrica, y iii) la relación atómica carbono/oxígeno (C/O) (Pei & Cheng, 2012).



Figura 3. Estructura del grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

Las características macroscópicas del rOG presentan una diferencia notable respecto al material precursor. El OG, caracterizado por su alta densidad de grupos funcionales oxigenados que rompen la red conjugada de sp^2 , exhibe una apariencia marrón-amarillenta y es semitransparente. Tras la reducción, la eliminación de estos grupos funcionales conlleva a la restauración parcial de la red de electrones π conjugada (Eigler &

Hirsch, 2014). Este cambio estructural, macroscópicamente se observa en dos propiedades clave: un aumento de la conductividad eléctrica y una mayor reflectividad a la luz visible. Como resultado, el rOG adquiere un aspecto opaco con un brillo metálico grisáceo, lo que evidencia visualmente la recuperación de un estado similar al grafito (Pei & Cheng, 2012).

La eficacia del proceso de reducción del OG se cuantifica mediante la relación atómica C/O en el rOG, la cual aumenta de manera significativa; se han reportado valores de 8:1 hasta 246:1 tras la reducción térmica a alta temperatura (Gao et al., 2009) . Aunque la reducción de grupos oxigenados aproxima la estructura del rGO a la estructura del grafeno, la presencia residual de estos y grupos funcionales, confiere al material una reactividad química inherente y facilita la modificación química y la funcionalización superficial. Esto convierte al rOG en un material idóneo para la fabricación de nanocompuestos avanzados, particularmente en el desarrollo de sensores.

En este contexto, tanto el OG, rOG y el grafeno han sido empleados como templetas para la síntesis *in situ* y estabilización de nanopartículas metálicas (MNPs), como las de oro (Idisi et al., 2021a) y plata (Li et al., 2017). La sinergia entre los materiales derivados del carbón y las MNPs potencia las propiedades individuales de cada componente, lo que perfila a estos nanocompuestos para tener aplicaciones como el almacenamiento de energía, la catálisis y en la amplificación de señales en biosensores.

1.5. Nanopartículas de oro y plata

Las nanopartículas de metales nobles como el oro y la plata exhiben características físicas y químicas únicas, entre las que se desatacan sus propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas, que difieren significativamente de sus contrapartes macroscópicas debido a efectos cuánticos y de superficie.

1.5.1. Nanopartículas de oro

El oro (Au) es un metal de transición blando, dúctil, de color amarillo, pesado, maleable y dúctil. En su forma nanométrica (1-100 nm), las nanopartículas de oro (AuNPs) exhiben propiedades optoelectrónicas, una gran área superficial, biocompatibilidad, alta absorción, resonancia de plasmón superficial (SPR), desactivación fluorescente, funcionalización adaptable, facilidad de síntesis y propiedades de espectroscopía Raman mejorada en superficie (SERS) (Sarfraz & Khan, 2021). La SPR, es un fenómeno de resonancia colectiva de los electrones de conducción bajo excitación lumínica. Este fenómeno es responsable de la absorción de las AuNPs esféricas en el rango de 500-550 nm y de la diversa gama de colores (café, naranja, rojo y púrpura) que presentan en dispersión, dependiendo del

tamaño y forma (Yeh et al., 2012). Adicionalmente, el campo electromagnético amplificado en la proximidad de las AuNPs bajo resonancia plasmónica es la base de técnicas como la Espectroscopía Raman Mejorada en Superficie (SERS). Debido a estas propiedades, las AuNPs han sido utilizadas en aplicaciones como fotocátalisis, terapéutica, detección, imagenología celular, terapia contra el cáncer, electrónica, y modificación de superficies (Dykman & Khlebtsov, 2011). Morfológicamente, las AuNPs presentan una gran diversidad que incluye esferas, nanobarras, nanopesas, nanoprismas triangulares, nanocables, nanoestrellas, nanodendritas y nanocubos (Hammami et al., 2021).

1.5.2. Nanopartículas de plata

La plata (Ag) pura posee la conductividad térmica y eléctrica más elevada entre todos los metales en su forma macroscópica, además una baja resistencia de contacto. Estas propiedades se ven potenciadas significativamente cuando el material se reduce a la escala nanométrica (S. H. Lee & Jun, 2019). Las características de las nanopartículas de plata (AgNPs), incluyendo sus propiedades ópticas, catalíticas y biológicas, dependen críticamente de su tamaño y morfología. Entre las formas más comunes se encuentran esferas, cubos, varillas, prismas y estructuras tipo flor (S. H. Lee & Jun, 2019).

Una característica de las AgNPs es su alta relación superficie-volumen, que confiere al material una energía superficial considerable y una mayor disponibilidad de sitios reactivos, lo que potencia su actividad en diversos procesos (Victor Hamed et al., 2024). Esta propiedad se manifiesta prominentemente en el fenómeno SPR. La posición e intensidad del pico de SPR dependen directamente de la morfología de las nanopartículas. Por ejemplo, las AgNPs esféricas en suspensiones coloidales presentan una coloración amarilla brillante con un pico de absorción máximo alrededor de 420 nm. Al aumentar el tamaño de las nanopartículas, este pico se desplaza hacia longitudes de onda más largas y se observa una mayor contribución de la dispersión de luz (Kaur et al., 2021).

Además de sus notables propiedades ópticas, las AgNPs exhiben una destacable actividad catalítica, conductividad eléctrica y propiedades antimicrobianas (Abbas et al., 2024). La alta relación superficie-volumen facilita su interacción con sistemas biológicos, lo que se traduce en aplicaciones antibacterianas, anticancerígenas y de administración controlada de fármacos. Estas características han impulsado su uso en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas y biomédicas, que incluyen captación de energía solar, dispositivos electrónicos, espectroscopía Raman mejorada en superficie (SERS), catálisis,

fotocatálisis, bioimagen y terapias contra el cáncer (Pryshchepa et al., 2020). (Pryshchepa et al., 2020).

1.5.2. El fenómeno de Resonancia de Plasmón Superficial (SPR)

El fenómeno de resonancia de plasmón superficial (SPR), representado en la **fig. 4**, es fundamental para muchas de las aplicaciones de las nanopartículas metálicas. Se produce como resultado de la excitación colectiva de electrones libres en la interfaz entre un material conductor y un medio dieléctrico cuando se incide luz en la región del espectro electromagnético (Hou & Cronin, 2013). Este fenómeno no solo explica las propiedades ópticas mejoradas de las nanopartículas de oro y plata, sino que también sienta las bases para su uso en tecnologías avanzadas como la SERS y la bioimagen.

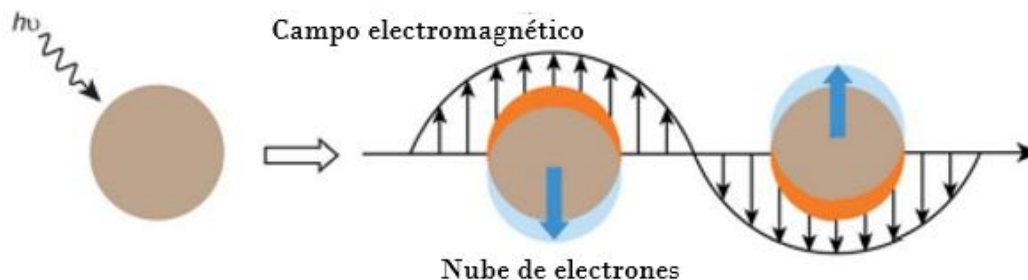


Figura 4. Plasmón de resonancia superficial (Yeh et al., 2012).

Al incidir fotones sobre nanopartículas metálicas, conlleva a que los electrones en la superficie se exciten, haciendo que oscilen de manera colectiva. Este fenómeno se conoce como resonancia de plasmón superficial. Durante esta oscilación, las cargas positivas y negativas se separan en la superficie de la nanopartícula, creando un dipolo eléctrico que interactúa con la luz. La manifestación de la resonancia superficial se da cuando el tamaño del nanocristal metálico es menor que la longitud de onda de la luz incidente, y este criterio es fundamental para la generación de la oscilación colectiva de los electrones (Liu et al., 2018).

Factores como el tamaño, la morfología y la orientación espacial de las partículas, así como las propiedades optoelectricas del medio circundante, influyen en la resonancia superficial. Por ejemplo, si observamos el espectro de absorción de luz, la resonancia se manifiesta como un pico, especialmente en la región ultravioleta-visible (UV-Vis), donde la absorción de luz es intensa (Fong & Yung, 2013).

La frecuencia de la resonancia superficial puede ajustarse variando el tamaño, la forma, el material y la proximidad a otras nanopartículas, lo que permite modificar las propiedades ópticas del sistema. Por ejemplo, las nanopartículas esféricas de plata presentan de manera típica una banda SPR de la plata alrededor de 400-420 nm en la región visible. Al modificar el tamaño, la forma o el acoplamiento plasmónico entre partículas se pueden dar desplazamientos en esta banda. De manera similar, las nanopartículas de oro muestran un SPR alrededor de 520 nm. El aumento del tamaño o la agregación pueden desplazar la resonancia hacia longitudes de onda mayores, incluso en la región del infrarrojo cercano (Sarfranz & Khan, 2021)

1.6. Nanocompositos nanopartículas metálicas (MNPs)-grafeno

Los nanocompositos son materiales multifase que se componen de una fase en tamaño nanométrico dispersa en una segunda fase que actúa como matriz, y caracterizado por mantener las propiedades de ambos materiales (Bai & Shen, 2012a).

En particular, los nanocompositos que incorporan nanopartículas metálicas como las nanopartículas de oro (AuNPs) y plata (AgNPs) soportadas sobre láminas de óxido de grafeno reducido (rOG) han despertado gran interés científico debido al efecto sinérgico que se genera entre estos materiales, generando una mayor área superficial, mejores propiedades catalíticas, mayor especificidad, y mejorando el límite de detección (I. Khalil et al., 2016). Esta sinergia se debe a la interacción entre las nanopartículas metálicas y las láminas de rOG que, por un lado, previene el reapilamiento de las láminas de grafeno y, por otro, que la presencia del rGO potencia las propiedades intrínsecas de las nanopartículas metálicas, como su conductividad, estabilidad y actividad catalítica, al favorecer la dispersión y mejorar el transporte electrónico (Censabella et al., 2020).

Una de las principales ventajas de estos nanocompuestos está en los grupos funcionales residuales presentes (epóxidos, hidroxilos, carbonilos) en el OG, que proveen sitios de adsorción ideales para moléculas orgánicas e inorgánicas. Adicionalmente, al restaurar los dominios de carbono con hibridación sp^2 posterior a la reducción del rGO, se favorecen las interacciones π - π y electrostáticas que se establecen entre las láminas de grafeno y las moléculas adsorbidas (Jabłońska et al., 2019). El grafeno ofrece además la capacidad de reducir significativamente la fotoluminiscencia en sustratos utilizados para espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS), lo que mejora la señal Raman y facilita la detección de moléculas en bajas concentraciones (Chettri et al., 2017).

1.6.1. Métodos de síntesis

Los métodos de síntesis de los nanocompositos grafeno/MNPs en términos generales se clasifican en dos: *in situ* y *ex situ*. La técnica más usada es la síntesis *in situ*, en este, se crecen nanopartículas sobre la superficie de grafeno, mientras que en el método *ex situ*, las nanopartículas se generan independientemente de manera controlada y se unen superficie del grafeno (Khalil et al., 2016)

Dentro del enfoque *in situ* se encuentran técnicas como la reducción química, la síntesis electroquímica, la reducción térmica y síntesis hidrotérmica (Huang et al., 2012). La reducción química es el método más usado para generar nanocompuesto con MNPs, está basado en la reducción simultánea de sales precursoras de los metales (oro o plata) y del óxido de grafeno. El proceso consiste en dispersar la sal precursora ($\text{Au}^{3+}/\text{Ag}^+$) en una suspensión de óxido de grafeno y utilizar un agente reductor, que puede ser de origen químico (como hidrazina o borohidruro de sodio) o biológico (como extractos vegetales) (Yin et al., 2015a).

El mecanismo de formación de las nanopartículas en estos nanocompuestos involucra tres etapas clave:

1. **Reducción**, etapa en la cual, los iones metálicos son adsorbidos en la superficie del óxido de grafeno por medio de a las interacciones electrostáticas con los grupos funcionales residuales.
2. **Nucleación**, los iones metálicos reducidos comienzan a agregarse y formar núcleos estables sobre la superficie del grafeno.
3. **Crecimiento**, los núcleos crecen hasta formar nanopartículas metálicas bien definidas, ancladas firmemente a las láminas de rOG.

Los nanocompuestos grafeno/MNPs representan una vía innovadora para desarrollar materiales compuestos avanzados con una amplia gama de aplicaciones en catálisis, almacenamiento y conversión de energía, sensores y biosensores, fototerapia, entrega de fármacos, terapia contra cáncer, imagenología médica y dispersión Raman mejorada por Superficie (SERS)(Bai & Shen, 2012b; Turcheniuk et al., 2015a).

Los nanocompositos de Grafeno/MNPs para la generación biosensores electroquímicos, es de gran interés, ya que representa una herramienta muy útil para la detección de compuestos orgánicos como la dopamina (Lee et al., 2017), la glucosa (Aslan & Anik, 2016) y peróxido de hidrogeno (Yassin et al., 2025). Además, estas nanopartículas son

biocompatibles y pueden proporcionar un microentorno adecuado para la inmovilización de biomoléculas. Los nanocompositos de AuNPs son especialmente destacados por su capacidad de biosensado en la detección de enzimas e inmunosensores, así como en la identificación colorimétrica de la hibridación del ADN, gracias a su alta absorción, estabilidad y conductividad (Turcheniuk et al., 2015).

Este material ha sido sintetizado de manera exitoso con múltiples aplicaciones, Wang et al., 2017, por ejemplo, lograron sintetizar un nanocomposito rGO/AuNPs mediante recubrimiento por centrifugación de rGO sobre un sustrato de silicio recubierto con una matriz de AuNPs, con el propósito de evaluar la respuesta fotoeléctrica del material y se encontró que el material demuestra una alta capacidad de respuesta fotoeléctrica, lo que resulta muy prometedor para los dispositivos con fotoconductividad negativa.

Por otro lado, Krishnaraj et al., 2022 sintetizaron nanocompuestos de plata y oro soportados en óxido de grafeno reducido (Ag/Au/rGO) utilizando extracto de hojas de *Allium cepa L.*, y obtuvieron destacables propiedades electroquímicas para la detección de nitrito y una notable actividad antibacteriana y antifúngica. Estos materiales tienen aplicaciones prometedoras en sensores ambientales y biomateriales para uso médico, gracias a su alta eficacia y baja toxicidad.

El-Maghrabi et al., 2021 fotosintetizaron el sistema rGO-AuNP con el extracto acuoso de hojas de *Persicaria salicifolia*, encontraron aplicaciones de degradación catalítica, en las que el material alcanzó casi el 100% contra todas las concentraciones utilizadas de azul de metileno. Además de las rGO-AuNPs mostraron una alta actividad antibacteriana contra *E. coli* y *K. pneumoniae* y una notable eficacia antioxidante

1.6.2. Biosensores

Los biosensores son dispositivos analíticos que usan elementos biológicos para la detección de un analito. Esto los convierte en herramientas muy útiles para aplicaciones médicas, que van desde diagnóstico, terapia y entrega de fármacos (Yin et al., 2015a).

Los sensores se componen de dos elementos principales: un receptor y un transductor. El receptor es el material que interactúa con el analito, este puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. El transductor procesa la interacción que ocurre entre el analito y el receptor y la transforma en una señal medible. Adicionalmente, hay un procesador de señal que colecta, amplifica y muestra la señal (Ronkainen et al., 2010)

Los nanocompositos de grafeno/MNPs se presentan como un excelente material para la biodetección, ya que la combinación de estos dos puede aumentar la disponibilidad del área superficial, para la unión del analito, además de mejorar la conductividad y movilidad eléctrica, haciendo más eficiente la sensibilidad y selectividad (Shah et al., 2013). De manera general podemos encontrar tres clases de sensores para la biodetección, estos son:

- Sensores electrónicos: presenta altas sensibilidades, alta resolución espacial para detección localizada.
- Sensores electroquímicos: convierten directamente el reconocimiento biológico a una señal eléctrica. Este tipo de biosensor se compone de un elemento de reconocimiento biológico y un contraelectrodo, separados por una capa de electrolitos (I. Khalil et al., 2016).
- Sensores ópticos: Los nanocompositos son un material eléctricamente conductor, tienen propiedades optoelectrónicas, debido a su transparencia óptica del 97.7%, esto da pauta a utilizarlos en detección óptica (Nair et al., 2008). Considerando esta característica, los sensores ópticos se dividen en biosensores basados en fluorescencia y biosensores basados en Espectroscopía Raman mejorada en la Superficie (SERS) (Yin et al., 2015b).

1.6.3. SENSORES BASADOS EN SERS

La Dispersión Raman Mejorada en la Superficie (SERS) es una técnica espectroscópica que intensifica la señal Raman de moléculas que estén acopladas adsorbidas o cercanas a nanoestructuras metálicas, como AuNPs o AgNPs. Esta amplificación es producto del acoplamiento entre el láser de excitación utilizado en la espectroscopía Raman y las propiedades ópticas de nanoestructuras metálicas, lo que genera un aumento del campo electromagnético local y, en consecuencia, una intensificación de la señal Raman de las moléculas adsorbidas en su superficie (Turcheniuk et al., 2015a). SERS se presenta como una solución a la limitación intrínseca de la espectroscopia Raman convencional y sus derivados son técnicas de análisis fisicoquímicos muy útiles, que pueden complementar a otras técnicas analíticas, aunque por sí solas proveen extensa información sobre la naturaleza estructural y química de un material. Entre las ventajas que se encuentran sobre otras espectroscopías son, por ejemplo, el seguimiento de procesos superficiales sin necesidad de condiciones de alto vacío, así como una alta especificidad para la identificación de moléculas, y una preparación de muestras sencilla (Haynes et al., 2005).

Sin embargo, presenta la limitante de poseer una intensidad baja de la dispersión Raman; por ello, SERS es la alternativa que aumenta la sensibilidad de esta técnica.

Es aceptado que el efecto SERS depende de dos mecanismos: efecto de mejora electromagnética y efecto químico; sin embargo, es aceptado que la mayor parte del realce en SERS es producido por el efecto electromagnético, producto de la amplificación de la intensidad de la luz dispersada debido a la excitación de plasmones de resonancia localizados (LPSR). Este efecto se da en espacios huecos o extremidades afiladas de los materiales plasmónicos, que tradicionalmente son metales nobles en tamaño nanométrico (oro, plata y cobre). Un esquema de esto se muestra en la **fig. 5** (Pilot et al., 2019). El mejoramiento, dependiendo del material plasmónico utilizado, puede ser hasta seis u ocho ordenes de magnitud, lo que permite que adquiera la sensibilidad a la fluorescencia con el contenido estructural inherente a la espectroscopia Raman (Tadi et al., 2024). El efecto químico, por otro lado, involucra transferencia de cargas, donde la longitud de onda de excitación entra en resonancia con la carga de la molécula metálica, lo que produce una transferencia de estados electrónicos (Stiles et al., 2008).

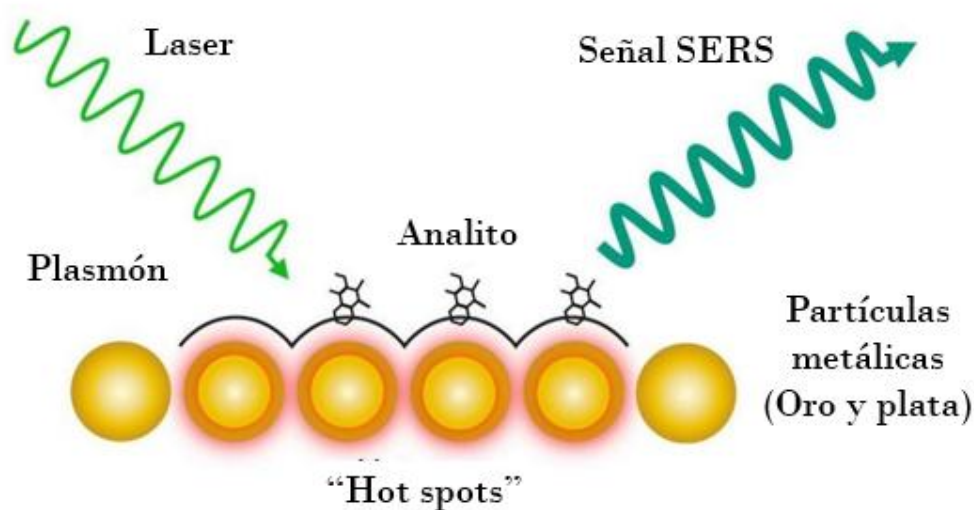


Figura 5. Esquematización del efecto SERS. Recuperado de What is Surface-enhanced Raman Scattering (SERS)? (2025). Horiba.com. <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-explained-faq/what-is-surface-enhanced-raman-scattering-sers/>

La amplificación del campo electromagnético se da gracias a la presencia de regiones localizadas en la superficie del sustrato llamados puntos calientes, o "hot spots". Estas áreas de intensificación aumentan la señal de dispersión inelástica de la luz (Raman) de las moléculas adsorbidas en la superficie. En la **fig. 6** se esquematiza como los "hot

spots" se generan típicamente en sitios donde las nanoestructuras metálicas, como nanopartículas o nanoestructuras superficiales, están muy cercanas entre sí, lo que provoca un acoplamiento plasmónico y una concentración excepcionalmente alta de campos eléctricos locales (Tadi et al., 2024). Este aumento en la intensidad del campo eléctrico puede amplificar las señales Raman de las moléculas en las proximidades de estos "hot spots", permitiendo una detección más sensible y precisa de las especies químicas presentes en la muestra.

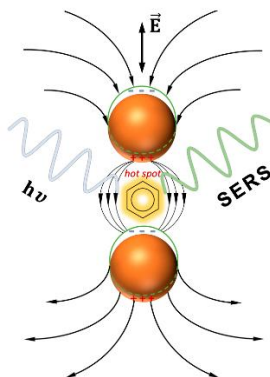


Figura 6. Esquematización de los "hot spots". (Tim et al., 2021).

Para que se dé una detección precisa, se requiere un control en la estabilidad de las nanoestructuras y los efectos del plasma alrededor de los "hot spots" para reducir la fluctuación de señales de SERS. La elección del sustrato SERS, es un factor decisivo en este parámetro de control, y estos varían en estructuras, que van desde metales nobles hasta nanomateriales semiconductores y materiales nanocompuestos. La mayoría de los sustratos SERS son obtenidos de nanoestructuras puras de Au o Ag con diversas morfologías, como nanopartículas, nanocubos, nanoflores, las cuales se distribuyen sobre una superficie (Tim et al., 2021).

Generalmente como sustratos SERS son utilizadas nanoestructuras puras de Au o Ag con diversas morfologías, como nanopartículas, nanocubos y nanorodillos, que se extienden sobre la superficie plana, formando una matriz bidimensional. Las mejoras del efecto con estos sustratos son generadas por los "hotspots" entre las NPs metálicas estrechamente acopladas (Awiaz et al., 2023). Para maximizar su efecto, se han empleado nanoestructuras híbridas, como las nanoestructuras de ZnO y nanocompositos de rOG-MNPs, como sustratos SERS. Estas combinaciones ofrecen ventajas sobre las nanoestructuras de metales nobles puros, como una mayor actividad SERS y un menor costo. Además, estos sustratos híbridos se han complementado con nanopartículas de Au

o Ag para aumentar aún más su capacidad de detección y sensibilidad en aplicaciones SERS. Este enfoque integrado ha demostrado ser altamente efectivo en la mejora de la sensibilidad y selectividad de la detección de moléculas objetivo en diversas aplicaciones analíticas (Idisi et al., 2021b)

El grafeno y sus derivados, han surgido recientemente como potenciales sustratos SERS debido a la estructura bidimensional de las láminas de carbono sp^2 , que favorece la interacción de moléculas aromáticas mediante el apilamiento π - π y las interacciones hidrofóbicas entre analitos y dominios poliaromáticos en la superficie de materiales grafénicos. Estas interacciones actúan como una plataforma molecular, favoreciendo que las moléculas objetivo se posicionen cerca de los sitios activos metálicos y mejoran la sensibilidad de detección (Zhou et al., 2022).

En este contexto, se han desarrollado una gran variedad de nanocompositos de OG/rOG-metales nobles mediante métodos como la reducción directa de sales metálicas en presencia de GO, así como rutas químicas y verdes que propician la generación simultánea de GO a rGO mientras que generan nanopartículas metálicas en la superficie. (Wang et al. 2014). Por ejemplo (Jia & Zhang, 2025) reportaron la síntesis de nanocompuestos de Ag-rGO utilizando rutina, un flavonoide natural que actúa simultáneamente como agente reductor y estabilizador, mediante un método de reducción y coagulación sincrónica *in situ*. El material obtenido funcionó como sustrato SERS altamente sensible, permitiendo la detección de rodamina 6G (R6G) hasta concentraciones de 10^{-7} M y un factor de realce aproximado 3.03×10^5 .

Cheng et al., 2023 sintetizaron nanocompositos de rGO-AuNPs utilizando como agente reductor biomasa de pétalos de *Lilium casa blanca* mediante síntesis verde asistida por biomasa. Se exploró su aplicación para la degradación de azul de metileno (MB) mediante monitoreo *in situ*. El factor de mejora Raman (EF) de rGO-AuNPs fue fuerte y alcanzó $3,88 \times 10^7$.

Con el precedente exitoso de estas estrategias en acción, se presentan ventajas considerables como la posibilidad de producción a gran escala, una reducción significativa de costos frente a metales puros y la aplicación de rutas de síntesis menos tóxicos y más amigables con el medio ambiente, lo cual favorece la viabilidad de uso de los sustratos SERS basados en grafeno.

CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

El nitrato de plata (AgNO_3) y el ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) utilizados en el desarrollo de la presente tesis fueron proporcionados por Sigma-Aldrich Chemicals. Los solventes como metanol en grado reactivo fueron obtenidos de Wöhler y se usaron sin ninguna purificación. El nitrato de sodio (NaNO_3) y permanganato de potasio (KMnO_4) también fueron proporcionados por Sigma-Aldrich Chemicals. El ácido sulfúrico (H_2SO_4) fue obtenido en J.T. Baker. El grafito en polvo fue utilizado en el proceso de síntesis. El té seco de cada té: verde, rojo, negro y blanco fue comprado en Naturalia, Toluca, México. El agua desionizada fue empleada en todos los pasos de las síntesis.

2.2. Preparación del extracto de *Camellia sinensis*

Para la preparación del extracto, se agregaron 2 g de hojas molidas de té (*Camellia sinensis*) —en sus variantes blanco (TB), té rojo (TR), té negro (TR) y té verde (TV) — a 40 mL de metanol. La mezcla se mantuvo en reflujo a 70 °C durante 40 min. Posteriormente, se filtró la solución para eliminar la biomasa residual y se almacenó durante 24 h para su uso posterior.

2.3. Evaluación del efecto reductor de *Camellia sinensis* para la síntesis de óxido de grafeno

En un baño de hielo, se mezclaron 0.1 g de polvo de grafito con 0.1 g de NaNO_3 y la mezcla se agitó durante 10 min. Se añadieron gota a gota 4.6 mL de H_2SO_4 , seguido de la adición gradual de 0.8 g de KMnO_4 , manteniendo la agitación durante 10 min. La mezcla se mantuvo en baño de agua a 40°C en agitación constante durante 90 min. Posteriormente, se añadieron 10 mL de agua desionizada y se continuo la agitación durante 10 min; la solución se dejó reposar 24 h.

A continuación, se agregaron 20 mL de cada extracto de té preparado y se mantuvo en reflujo a 70°C durante 3 h. La solución se centrifugó, y las partículas obtenidas se secaron a temperatura ambiente. Los productos se etiquetaron como rOGTB, rOGTN, rOGTV y rOGTR correspondientes a té blanco, negro, verde y rojo, respectivamente. Para estandarizar los resultados, también se realizó una reacción en blanco, siguiendo la misma metodología, siendo la única diferencia la sustitución de extracto de té por metanol en el mismo volumen, llamado rGO-Cnt.

2.4. Síntesis de óxido de grafeno

La síntesis de OG se realizó mediante síntesis de Hummers modificada. En baño de hielo, se mezclaron 11.66 mL de H_2SO_4 con 0.5 g de grafito durante 20 min. Lentamente, se añadió 1.5 g de KMnO_4 durante 10 min. Considerando que se produce una reacción exotérmica, se mantuvo en baño de hielo y agitación constante.

Posteriormente, se reemplazó el baño de hielo por baño María para mantener una temperatura constante de 40°C y se mantuvo en reflujo durante 1 h. Transcurrida la hora, poco a poco se añadieron 25 mL de $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ durante 5 min. Al pasar este tiempo se elevó la temperatura a 95°C y durante 30 min se mantuvo a esta temperatura. Después, se enfrió a temperatura ambiente y se agregaron 80 mL de $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$. A continuación, se agregaron 10 mL de H_2O_2 al 30% y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 15 min. El producto obtenido se filtró al vacío en un matraz Kitasato. Finalmente, se realizó un lavado al material con una solución 1:10 HCl con 200 mL de $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ y 20 mL de HCl. Se secó el material y se almacenó para su posterior uso.

2.5. Síntesis de nanocompositos AgNPs-rOG y AuNPs-rOG

Para la obtención de nanocompositos AgNPs-rOG y AuNPs-rOG se dispersaron 5.2 mg de OG sintetizado anteriormente en 28 mL de $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ mediante sonicación durante 30 min. Posteriormente se añadieron 8 mL de una solución acuosa 1×10^{-3} M de la sal precursora, (AgNO_3 o HAuCl_4) la reacción se realiza en agitación constante durante 30 min. Posteriormente, se adicionó 2 mL de extracto de té (verde, rojo, blanco y negro) y se mantuvo en agitación durante 1h.

Transcurrido el tiempo se agregó 2 mL del mismo extracto adicionales, y se continuó la reacción a 60°C y se mantuvo en reflujo durante 3h. Finalmente al acabar el reflujo, se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Transcurridas las 24 h, se filtró al vacío ocupando un filtro de nitrocelulosa de $1.2 \mu\text{m}$.

2.6. Caracterización

2.6.1. Análisis por espectroscopía Raman

El análisis se realizó en un equipo EZRaman-NP (ENwave optronics Inc.). Se utilizó un láser He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) con una intensidad de 0.05 mW. El tiempo de adquisición fue de 10 s con 10 acumulaciones. El análisis espectral se realizó en un rango de onda de $100\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Estos parámetros experimentales se utilizaron para todas las muestras. Se analizaron tres zonas de cada muestra y se promediaron los resultados, para el análisis final.

Las muestras de rOG fueron preparadas de la siguiente manera: posterior al proceso de reducción, el material obtenido se sometió a un proceso de secado durante 1 semana a temperatura ambiente para eliminar restos líquidos de la muestra. Una vez secó, se tomaron 2 g de rOG para la caracterización correspondiente.

Por otro lado, para la caracterización de los nanocompositos AuNPs-rOG/AgNPs-rOG, el material obtenido tras el proceso de filtración se preparó montando un fragmento del filtro que contenía el nanocompuesto sobre cinta de cobre, la cual sirvió como soporte para su posterior caracterización.

2.6.2. Microscopía electrónica de Barrido y análisis EDS acoplado (SEM)

La morfología superficial de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de barrido con un microscopio JEOL JSM-6510LV, operando con un voltaje de aceleración a 20 kV, con filamento de tungsteno. El microscopio posee detectores de electrones secundarios y retrodispersos, en modalidad de alto vacío y tiene resolución máxima de 5 nm en modalidad de alto vacío y con electrones secundarios. Adicionalmente, para el análisis químico está equipado con un detector de rayos X para Análisis de Dispersión de Energía (EDS) de OXFORD, con resolución de 137 eV.

Las muestras de rOG se dejaron secar a temperatura ambiente durante una semana y posteriormente la muestra fue montada en cinta de grafito. El grafeno ya es un material conductor, por lo que se omite el uso de sputtering. Por su parte los nanocompositos AgNPs-rOG y AuNPs-rOG, fueron filtrados al vacío usando un filtro de nitrocelulosa de 1.2 μm , y secado a temperatura ambiente, las películas resultantes fueron montadas sobre cinta de cobre para su análisis.

2.6.3. Microscopía electrónica de Transmisión

Transcurridas 24 h de reacción 0.1 g de rOG se dispersaron en 4 mL de agua desionizada. De la misma manera, 0.1 g de la suspensión de nanocompositos AgNPs-OG y AuNPs-OG se dispersaron en 3 mL de agua desionizada. 5 μL de cada muestra fueron colocados en rejillas de Cu Lacey Carbon 300 Mesh (suministros SPI), después de que las muestras secaran por completo, se analizó la morfología y tamaño mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM) de alta resolución JEOL-2100 con una voltaje de aceleración de 200 kV con filamento LaB₆, equipado con dos detectores para STEM, campo claro (detector BF) y campo oscuro anular (detector ADF). Acoplado a él

hay un detector de rayos X para Análisis de Dispersión de Energía (EDS) de la marca Bruker. Las micrografías TEM, HRTEM, SAED fueron analizadas usando el software Gatan DigitalMicrograph™ y el software ImageJ para determinar el tamaño de partícula. Para los análisis realizados con HRTEM y SAED, los datos experimentales fueron indexados en base a la carta JCPDS No. 0-004-0783 para plata y No. 00-004-0784 para oro con estructura FCC. Para determinar la polidispersidad de las nanopartículas más de 100 nanopartículas fueron consideradas para medición en cada muestra.

2.6.4. Análisis mediante Difracción de rayos X (XRD)

El grafeno preparado se confirmó a partir del espaciamiento d del pico de difracción de rayos X obtenido utilizando el difractómetro de rayos X en polvo Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano y un detector Linxeye registrado en el rango de 2θ de 5° - 80° con fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$. El equipo puede determinar el tamaño de cristalito y hacer un análisis de fases con la ayuda de un programa PDF-2 conectado a la base CCDB.

Las muestras de rOG se secaron secado durante 1 semana a temperatura ambiente para eliminar restos líquidos de la muestra, posteriormente se tomaron 2 g de rOG para la caracterización. Por otro lado, para la caracterización de los nanocompositos AuNPs-rOG/AgNPs-rOG posterior a su filtración, se montó sobre cinta cobre un trozo del filtro para su caracterización

2.6.5. Análisis mediante espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

El análisis por espectroscopía UV-visible del rOG y los nanocompositos AgNPs-rOG y AuNPs-rOG se obtuvieron con el espectrofotómetro UV-Vis, Thermo Scientific Evolution 220 operado a una resolución de 1 nm, en la región de longitud de onda 200-800 nm. Para la obtención de espectros de rOG se dispersaron 0,1 mg del material en 5 mL de agua desionizada y se sonicaron durante 15 min. Los nanocompositos AgNPs-rOG y AuNPs-rOG se dispersó 1 mL de la solución obtenida en 7 mL de agua y se sónico durante 5 min.

2.6.6. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos funcionales se identificaron a partir de los espectros FTIR obtenidos utilizando Bruker, Tensor 27 con una fuente MIR y el accesorio ATR modelo Platinum ATR, Bruker con cristal de diamante en el rango de número de onda $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

La caracterización de las muestras de rOG posterior al proceso de secado, se analizaron tomando 2 g de muestra completamente seca, para evitar interferencia en el espectro.

Los nanocompositos AgNPs-rOG y AuNPs-rOG fueron preparados de la siguiente manera para su caracterización: al finalizar la síntesis, se tomó una alícuota de 1 mL de la solución obtenida, previo a la filtración, dicha alícuota se centrifugó a 3000 rpm durante 5 min, proceso que se repitió 3 veces. Posteriormente, el pellet obtenido se dejó secar a temperatura ambiente durante 48 h.

2.7 Preparación de sustratos SERS para mediciones SERS

Como molécula señal se utilizó azul de metileno para las pruebas SERS. Los nanocompositos AgNPs-rOG y AuNPs-rOG se depositaron sobre portaobjetos en alícuotas de 20 μL , dejando evaporar cada capa hasta completar 100 μL . Luego, las muestras fueron sometidas a un gradiente de temperatura para remover la materia orgánica. Acto seguido, se depositaron 20 μL de azul de metileno ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) y se permitió la evaporación de cada capa evapore hasta completar 100 μL . Se preparó también una muestra blanco, depositando 20 μL de la molécula señal.

Las mediciones SERS se realizaron en un espectrómetro Raman HR-800 LabRam (Jobin Yvon Horiba) equipado con un láser de excitación de He-Ne ($\lambda=632.8 \text{ nm}$), utilizado para excitar los modos vibracionales del azul de metileno. La potencia del láser durante la adquisición se mantuvo en 42.5 μW , para evitar posibles efectos de degradación.

Todos los espectros Raman fueron tomados en un promedio de 10 acumulaciones de 60 s cada una, monitoreando una ventana de 400 a 2000 cm^{-1} para todas las muestras. El análisis Raman para la síntesis de OG y para el análisis SERS de los nanocompositos AgNPs-rOG y AuNPs-rOG fueron realizados con un espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW, Equipado con láseres de longitud de onda de 514 nm y 633 nm, filtros holográficos Notch o filtros dieléctricos y un fotodetector para medir la luz dispersada.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis, caracterización y evaluación de la capacidad reductora de los distintos extractos de *Camellia sinensis* en la reducción de óxido de grafeno.

La relevancia del grafeno ha ido en aumento en las últimas décadas, lo que ha conducido a un estudio exhaustivo de los métodos de síntesis y modificación estructural de este material. El grafeno modificado químicamente, como el sintetizado en el presente trabajo, se obtiene comúnmente a partir de exfoliación química de grafito u óxido de grafito, generando materiales como el óxido de grafeno (OG) u óxido de grafeno reducido (rOG). La principal diferencia entre OG y grafeno prístino radica en la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie del OG, tales como epóxidos, hidroxilos y carboxilos, los cuales alteran su estructura y propiedades físicas. Por ello, para la adecuada restauración de las propiedades inherentes al grafeno, como lo es la red conjugada sp^2 es necesaria la reducción del OG para eliminar estos grupos funcionales.

El método de Hummers modificado ha sido estudiado ampliamente para la obtención de OG, y en los últimos años se ha explorado el uso de extractos vegetales como agentes reductores. En este sentido, el uso de *Camellia sinensis* como agente reductor se presenta como una alternativa atractiva, debido al alto contenido de polifenoles presentes en los extractos obtenidos de esta planta, esto promueve la estabilidad e interacción con grupos oxígenos funcionales, presentandose como un gran agente estabilizador como lo reporta Celina Selvakumari et al., 2020.

3.1.1. Caracterización mediante espectroscopía Raman.

Para evaluar la reducción de óxido de grafeno se utiliza comunmente la espectroscopía Raman, esta técnica, nos permite identificar cambios estructurales en la red de carbono a través de sus tres bandas características: la banda G, la banda D y la banda 2D.

La banda G localizada alrededor de 1580 cm^{-1} , corresponde al modo vibracional E_{2g} asociado con el estiramiento en el plano de los enlaces C–C de los dominios sp^2 . Esta banda proporciona información sobre el orden estructural de la red grafénica, así como posibles efectos de dopaje o tensión estructural. La banda D localizada cerca de los 1350 cm^{-1} se conoce como la banda de defectos inducidos en el plano (Thermo Fisher

Scientific, Application Note 53174). Esta señal se da en presencia de defectos estructurales, bordes o regiones de hibridación sp^3 que interrumpen la periodicidad de la red grafénica. Por tanto, su intensidad está relacionada con el grado de defectos en el material: un aumento de la banda D indica mayor desorden (Kaniyoor & Ramaprabhu, 2012). La banda 2D, relacionada con procesos de doble resonancia, puede proporcionar información sobre el apilamiento y número de capas; sin embargo, en materiales tipo rGO suele presentarse atenuada o poco definida debido al desorden estructural. Esta distinción entre las bandas D y G es crucial para entender la configuración y los defectos en las estructuras de carbono, debido a que proporcionan información sobre la muestra dependiendo de su presencia, formas, posición e intensidad (Muzyka et al., 2018).

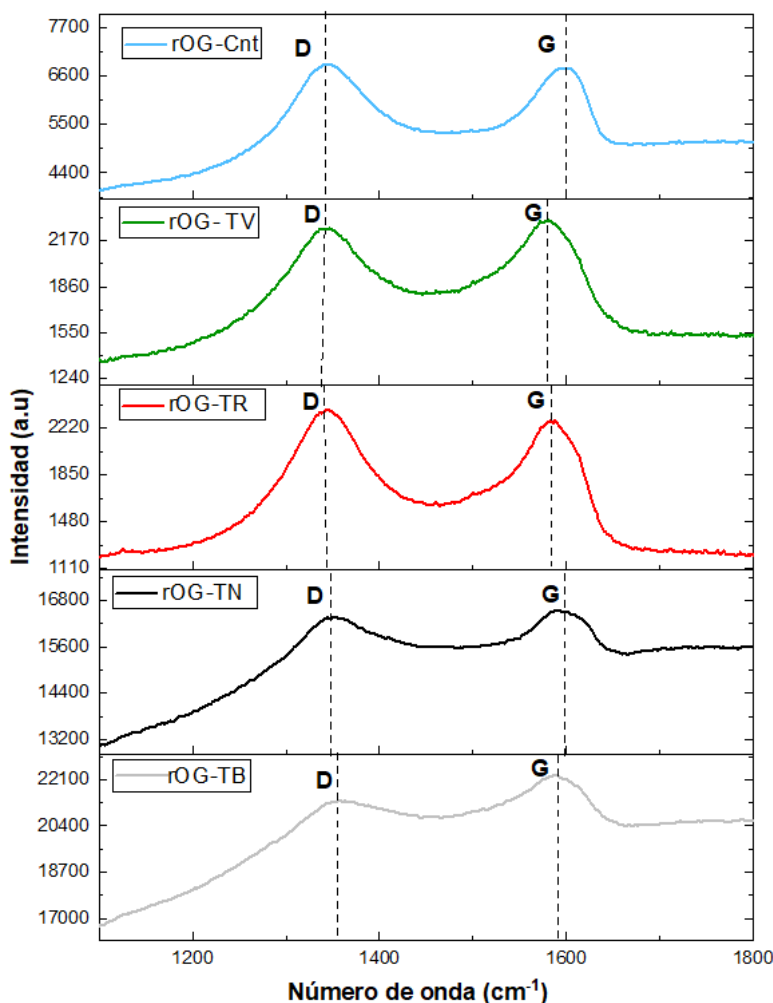


Figura 7. Espectro Raman del rOG bio-reducido con los diversos extractos de *Camellia sinensis*: rOG-Cnt, rOG-TV, rOG-TR, rOG-TN y rOG-B.

En la **fig. 7** se observan las bandas D y G en todas las muestras. La banda D, indicativa de defectos estructurales, apareció a los 1362 cm^{-1} para rOG-TB, 1344 cm^{-1} para rOG-TV, 1344 cm^{-1} para rOG-TR, 1348 cm^{-1} para rOG-TN. La banda G, asociada a la vibraciones en el plano sp^2 de los átomos carbonos hibridados se observan en los 1586 cm^{-1} para rOG-TB, 1582 cm^{-1} para rOG-TV, 1586 cm^{-1} para rOG-TR, 1586 cm^{-1} para rOG-TN. La banda 2D, asociada al número de capas de grafeno, no se observó en ninguna de las muestras

En la **fig. 7**, se muestra que tanto rOG-TB como rOG-TN exhiben una mayor intensidad en comparación con el rOG-Cnt y rOG-TV y rOG-TR, la banda G mostró ligeramente más intensidad que la banda D tanto en rOG-TB como en rOG-TN. Una banda D más intensa comparada con la banda G sugiere más defectos estructurales, mientras que una banda G más intensa indica menos defectos y una reducción más eficiente. La presencia de picos anchos, podría indicar un cierto grado de desorden o defectos estructurales en las capas del grafeno.

El cociente de intensidades $I(D)/I(G)$ se usa para estimar el grado de reducción del óxido de grafeno. Durante la reducción, este valor puede variar dependiendo del tamaño y la distribución de los dominios sp^2 : un incremento en $I(D)/I(G)$ puede reflejar la formación de dominios sp^2 más pequeños pero más numerosos, mientras que una disminución sugiere una restauración parcial de la red grafénica (*Thermo Fisher Scientific, Application Note 53174*). Para obtener información acerca de la estructura y la calidad del material obtenido se calculó el coeficiente I_D/I_G , que es la relación de la banda D y de la banda G, para los sistemas obtenidos se encontraron valores de 3.23 para rOG-TB, 1.66 rOG-TV y 1.29 tanto para rOG-TR como para rOG-TN respectivamente, los valores obtenidos reflejan una variabilidad en la densidad de defectos y de la estructura entre las muestras.

3.1.2. Difracción de rayos X

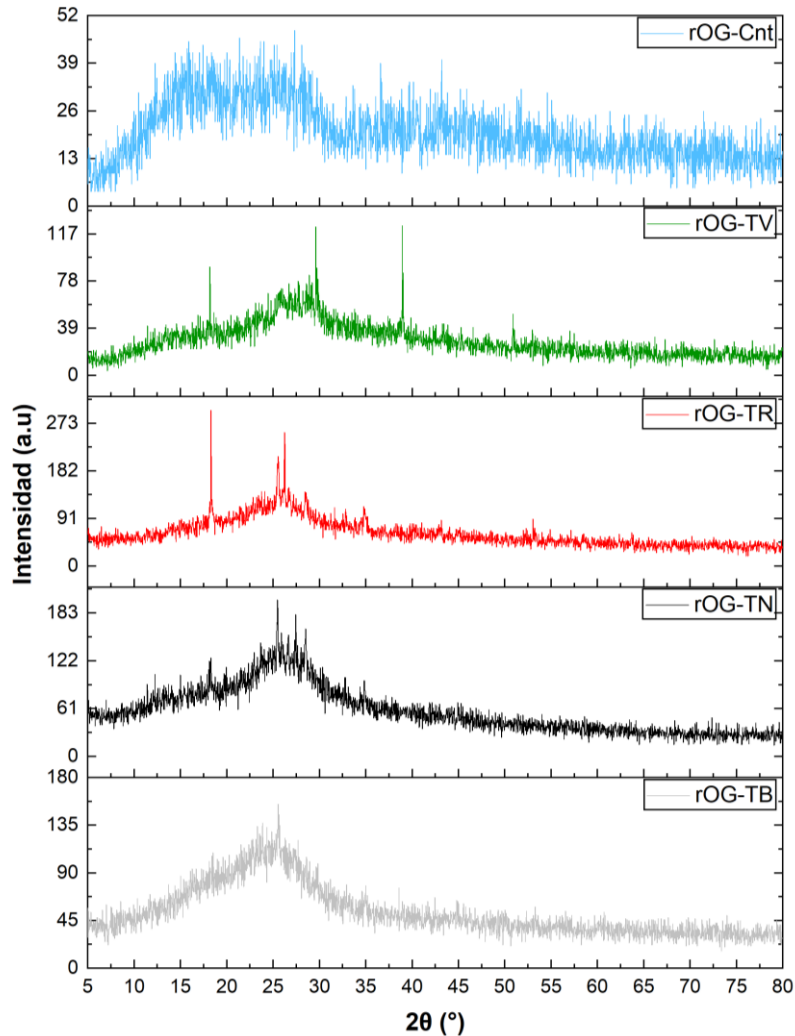


Figura 8. Difractogramas obtenidos a través de DRX de las muestras rOG-Cnt, B) rOG-TV, C) rOG-TR, D) rOG-TN y E) rGO-TB

La **fig. 8** muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX). Se observa el pico característico del grafito en $2\theta = 26.48^\circ$, correspondiente a la reflexión del plano (002), con un espaciado interplanar de 3.36\AA , valor típico de los materiales grafiticos bien ordenados. El pico de óxido de grafeno se observa típicamente en $\sim 2\theta = 11^\circ$ con el espaciado- d de $\sim 8\text{\AA}$ para (001) reflexión (Celina Selvakumari et al., 2020)

Los espaciados interplanares determinados para las muestras reducidas obtenidos son 3.57\AA para rOG-TB, 3.51\AA para rOG-TV, 3.53\AA para rOG-TN y 3.37\AA para rOG-TR. Los picos de óxido de grafeno ($\sim 11^\circ$) estuvieron ausentes en todas las muestras, indicando una reducción efectiva de los grupos oxigenados y una reorganización parcial

de los dominios sp^2 , mostrando un espaciado interplanar general alrededor de 3.50 Å. La reducción interplanar en rOG confirma la eliminación de grupos funcionales de oxígeno con todos los extractos utilizados, disminuyendo así la distancia interlaminar (Surekha et al., 2020).

Se encontró un pico ensanchado del plano (002) en todas las muestras de rOG, particularmente en muestras en el control rOG-Cnt esto puede indicar un alto grado de desorden estructural en las láminas de grafeno. Este ensanchamiento puede atribuirse tanto a defectos estructurales como a la reducción del tamaño de los dominios cristalinos, reflejando una exfoliación parcial en las láminas de grafeno, produciendo capas no apiladas uniformemente (Mhlongo et al., 2025).

Se obtuvo un mayor espaciado d_{002} en rOG-TB, lo que puede asociarse a una separación más grande entre láminas y un menor grado de apilamiento, posiblemente causado por oxígeno residual, agua o especies orgánicas retenidas que dificultan el empaquetamiento compacto. Mientras que el menor espaciado d_{002} obtenido en rOG-TR sugiere una reorganización más compacta de las capas de grafeno, con mayor densidad de apilamiento y orden estructural, aproximándose al comportamiento de materiales más grafiticos. Un menor espaciado interlaminar d_{002} indica mayor reapilamiento de las láminas de grafeno y una reorganización estructural más cercana al orden grafitico. Por otro lado, un mayor espaciado interlaminar d_{002} sugiere una mayor separación interlaminar y un menor grado de orden estructural, generalmente asociado a la presencia de defectos, grupos funcionales residuales o especies intercaladas (Mehmood et al., 2024).

3.1.3. Caracterización por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

En la **fig. 9** se muestra el análisis UV-Vis de 0,1 mg del material dispersado en 5 mL de agua desionizada, bajo sonicación durante 15 min. El pico de absorción del OG situado a ~230 nm correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C-C grafiticos y a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=O (~300 nm) de los picos de óxido de grafeno están ausentes en los espectros UV-Vis (Celina Selvakumari et al., 2020). En cambio, el pico C=C se ubicó a 275 nm para rOG-TB, 274 nm para rOG-TV, 273 para rOG-TR y 272 para rOG-TN. Mientras que el rOG- Cnt no mostró ningún pico en todos los espectros. Los picos obtenidos en la longitud de onda de 270-275 nm indican una restauración de la red de carbonos sp^2 , confirmando la reducción del OG. rOG-TB muestra el corrimiento más

alto, 275 nm, consistente con mayor restauración sp^2 , sin embargo, la diferencia entre la λ_{max} entre los extractos es muy baja, por lo que basándonos en la evidencia podemos sugerir que los extractos generan una restauración sp^2 de manera exitosa. La persistencia del hombro a ~ 300 nm sugiere carbonilos residuales, indicando que la reducción es parcial, como es típico en rGO obtenido por métodos químicos suaves.

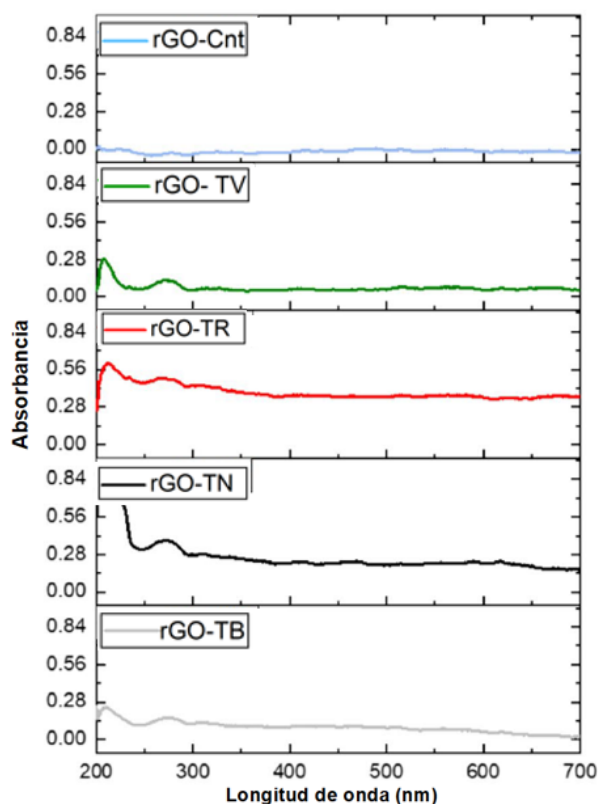


Figura 9. Espectro UV-Vis de las muestras rGO-Cnt,rOG-TV,rOG-TR, rOG-TN y rGO-TB.

3.1.4. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Como se describió anteriormente el OG presenta varios grupos funcionales de oxígeno, por lo tanto, el objetivo principal de la reducción del OG es disminuir los grupos de oxígeno de las láminas de grafeno. En un espectro de infrarrojo, las bandas de absorción permiten identificar grupos funcionales en la muestra. La posición del pico en términos de número de onda (cm^{-1}) está asociada al tipo de enlace químico y sus modos vibracionales característicos, mientras que la intensidad de la banda indica la magnitud de la absorción de radiación infrarroja por dichos grupos. Conocemos que la transmitancia es la fracción de radiación que pasa a través de la muestra, por lo tanto, un valor alto en la

transmitancia indica que una menor cantidad de radiación es absorbida a ese número de onda específico (Silverstein & Bassler, 1962).

En la **fig. 10**, se muestra el espectro obtenido por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, en la que se analizó la presencia de estos grupos funcionales y se encontró bandas en 3380 cm^{-1} correspondientes vibraciones de estiramiento O-H, indicando la presencia de grupos hidroxilo (Cai et al., 2015). En 1720 cm^{-1} asociadas a vibraciones de estiramiento C=O, indicando la presencia de grupos carbonilo o carboxilo (L. Huang et al., 2014). A 1625 cm^{-1} se encontraron vibraciones de estiramiento C=C, indicando la restauración de la estructura de grafeno. En 1140 cm^{-1} se mostraron vibraciones de estiramiento C-O, indicando la presencia de grupos epoxi o alcoxi. (C. Xu et al., 2015) En 1024 cm^{-1} se encuentran vibraciones de estiramiento C-O, indicando la presencia de grupos alcoxi o alquilo (C. Zhu et al., 2010). Mientras que a 870 cm^{-1} se muestra una flexión fuera del plano C-H, indicando la presencia de anillos aromáticos y por último 587 cm^{-1} se observa flexión fuera del plano O-H, indicando la presencia de grupos hidroxilo (Faniyi et al., 2019). Considerando lo anterior, se puede observar una clara reducción de los grupos oxígeno en las láminas reducidas con rOG-TR y rOG-TB con respecto al rOG-C, mientras que rOG-TN y rOG-TV mostraron un incremento en la presencia de grupos de oxígeno, en comparación con el rOG-Cnt, este incremento puede ser malinterpretado al pensar que el té verde y negro no son buenos agentes reductores, sin embargo, FTIR refleja tanto oxígeno residual del GO como oxígeno proveniente de biomoléculas adsorbidas; por ello, el incremento de bandas C–O/O–H no debe interpretarse automáticamente como menor reducción.

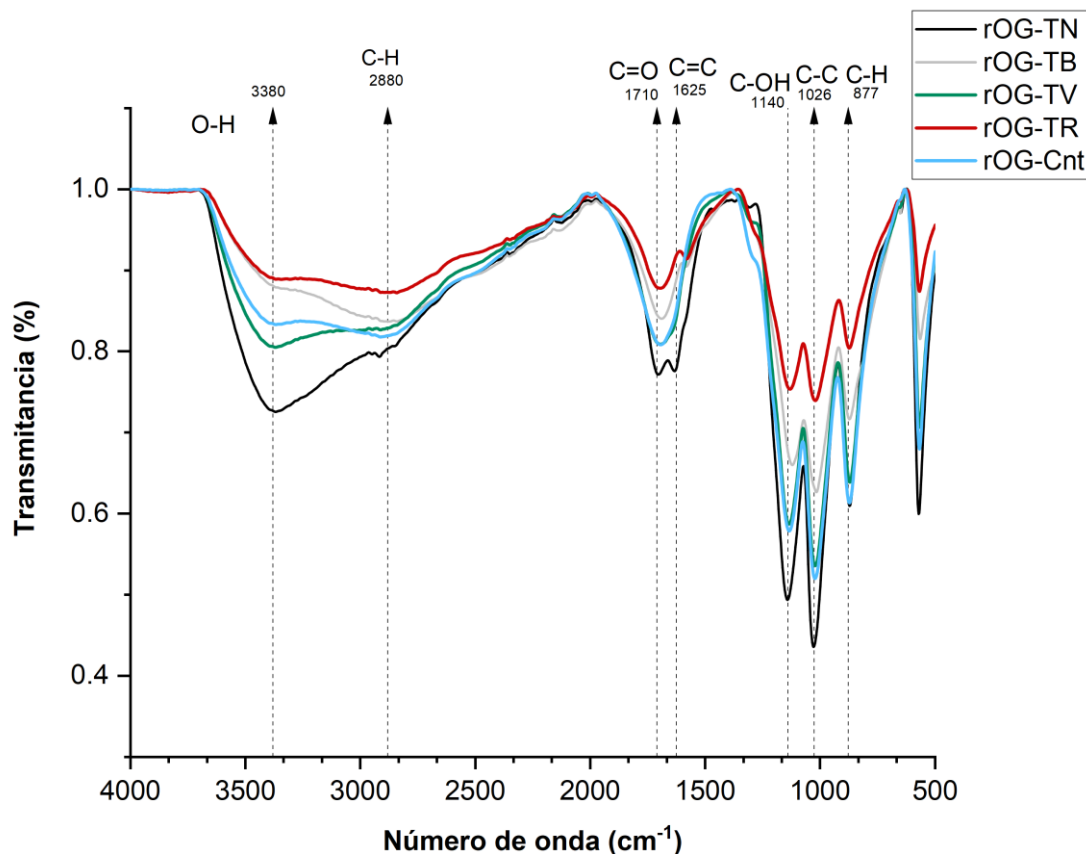


Figura 10. Espectro FTIR de las muestras rOG-TB, rOG-TN, rOG-TR, rOG-TV y rOG-C

3.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las láminas de grafeno se analizó con microscopía electrónica de barrido (SEM). Las láminas presentan bordes ondulados y arrugado, una característica típica de estructuras de grafeno multicapa. Todas las láminas tienen una estructura plegada, especialmente rOG-TN, que presenta una morfología cilíndrica, mientras que rOG-TB presenta la morfología más uniforme. Las láminas presentan una morfología parecida a una escama debido al apilamiento de múltiples capas. Asimismo, se observó que las muestras rOGTB y rOGTN presentaban un mayor número de capas en comparación con rOG-TV y rOG-TR, concordante con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman. Esto puede ser atribuible a las diferencias en el grado de reducción del material, debido que, al eliminar los grupos oxigenados se favorece el re-apilamiento de las láminas, mediante interacciones π - π , incrementando el número de capas.

En general, todas las muestras presentan una morfología ondulada y plegada, característica del óxido de grafeno reducido, debido a la eliminación parcial de grupos oxigenados induce cambios estructurales que promueven el re-apilamiento de las láminas.

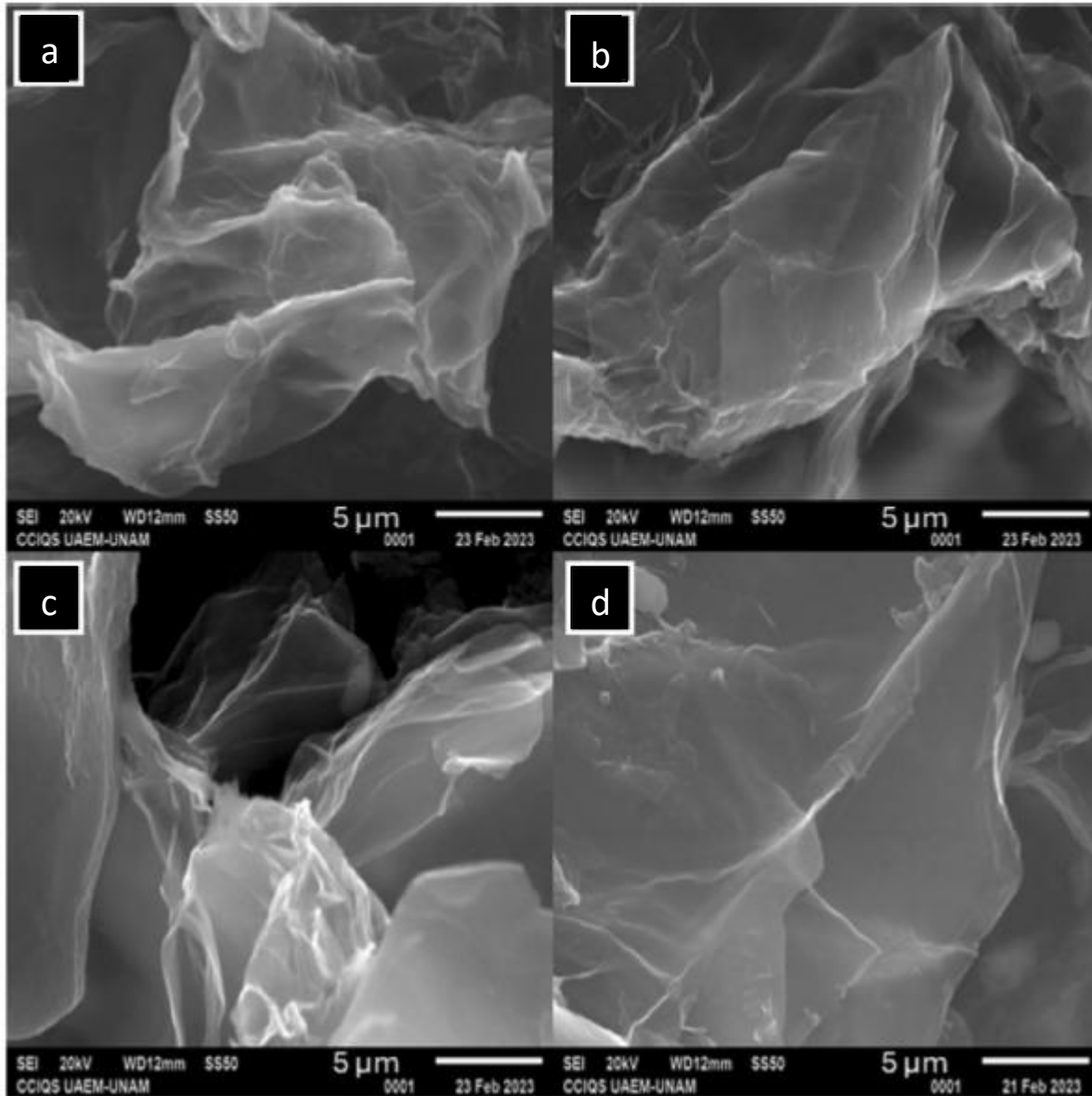


Figura 11. Micrografías SEM de a) rOG-TB, b) rOG-TN, c) rOG-TV and d) rOG-TR

El microscopio electrónico de barrido cuenta con una técnica acoplada que sirve para analizar la composición elemental: la espectroscopía de energía dispersiva (EDS). La técnica funciona mediante la detección y análisis de los rayos X generados cuando la muestra se incide con un haz de electrones. Cuando se incide el haz de electrones sobre

la muestra, interacciona con sus átomos, produciendo que algunos electrones de los átomos de la muestra sean expulsados de sus orbitas, generando huecos en las capas electrónicas. Posterior a la pérdida de electrones, se genera un estado de alta energía y para alcanzar un estado estable, los electrones de las capas superiores pueden brincar a los huecos de las capas inferiores, liberando energía adicional en forma de rayos X característicos. Los rayos X poseen energías específicas correspondientes a los niveles de energía de los electrones en la estructura atómica de los elementos en la muestra. Se colectan los rayos X con un detector y se determinan sus energías, la distribución de energía se convierte en un espectro, en el que cada pico corresponde a un elemento presente en la muestra (Smart & Moore, 2005)

Mediante análisis EDS presentado en la **fig. 12** se encontraron trazas de elementos residuales de potasio (K) y fósforo (P), produciendo aglomeraciones en las láminas, y se determinó que rOG-TN generó el material con menos elementos residuales y una mayor presencia de carbono, seguido por rOG-TR. El análisis elemental del óxido de grafeno reducido con variedades de *Camellia sinensis* (**Tabla 2**) muestra un alto contenido elemental de carbono, confirmando la síntesis exitosa del rOG.

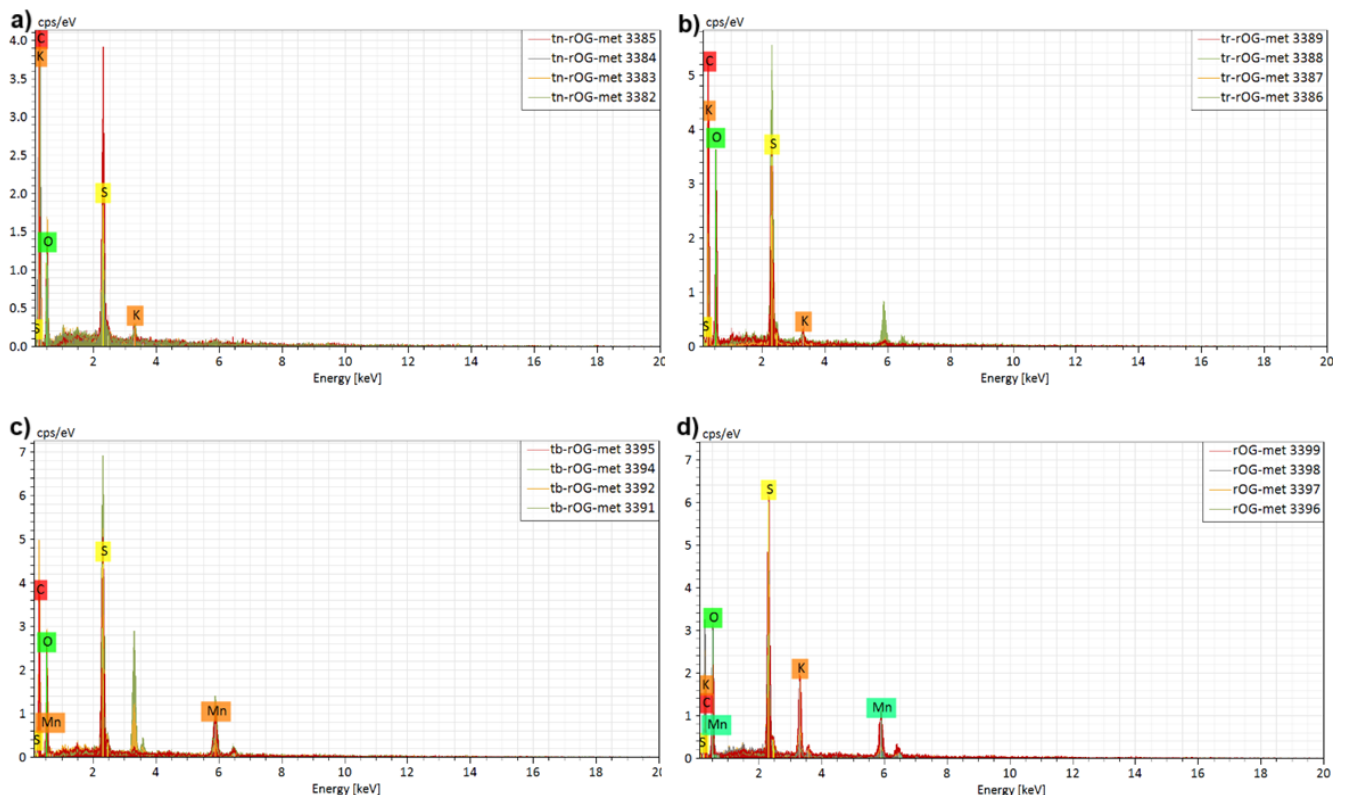


Figura 12. EDS de composición química de los sistemas a) rOG-TB, b) rOG-TN c) rOG-TV y d) rOG-TR

ELEMENTO	rGO-TN	rGO-TV	rGO-TB	rGO-TR
	% Masa			
Carbono	68.75	42.22	49.85	52.2
Oxígeno	25.34	38.93	30	28.3
Azufre	5.56	12.41	10.82	16.05
Potasio	0.68	2.93	5.37	0.95
Manganeso	----	3.51	6.65	3.34

Tabla 2. EDS de composición química de los sistemas en porcentaje de masa atómica.

3.1.6. Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM).

Se analizó de manera simultánea, la morfología con microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la **fig. 13** se muestra la estructura de grafeno, se observa una lámina multicapa plana, transparente y de gran tamaño. Presenta pliegues y arrugas en la superficie de la hoja, así como arrugas en los bordes de las hojas. Con lo anterior se confirma la obtención de láminas de grafeno, además de establecer que la morfología con menos defectos se obtuvo con rOG-TN y rOG-TR, consistente con las caracterizaciones previas.

El poder reductor de cada té, como se ha mencionado anteriormente está estrechamente relacionado con su composición química, la cual depende del grado de oxidación enzimática durante el procesamiento del té. Los distintos tratamientos que dan origen a los tés derivados de *Camellia sinensis* modifican su composición fenólica, principalmente la concentración de catequinas, teaflavinas, tearubiginas, aminoácidos y otros metabolitos secundarios, los cuales presentan diferentes capacidades reductoras y comportamientos de interacción con superficies carbonosas. Estas moléculas son altamente antioxidantes y poseen un gran potencial reductor, lo que las convierte en agentes eficaces para la reducción de materiales como el GO.

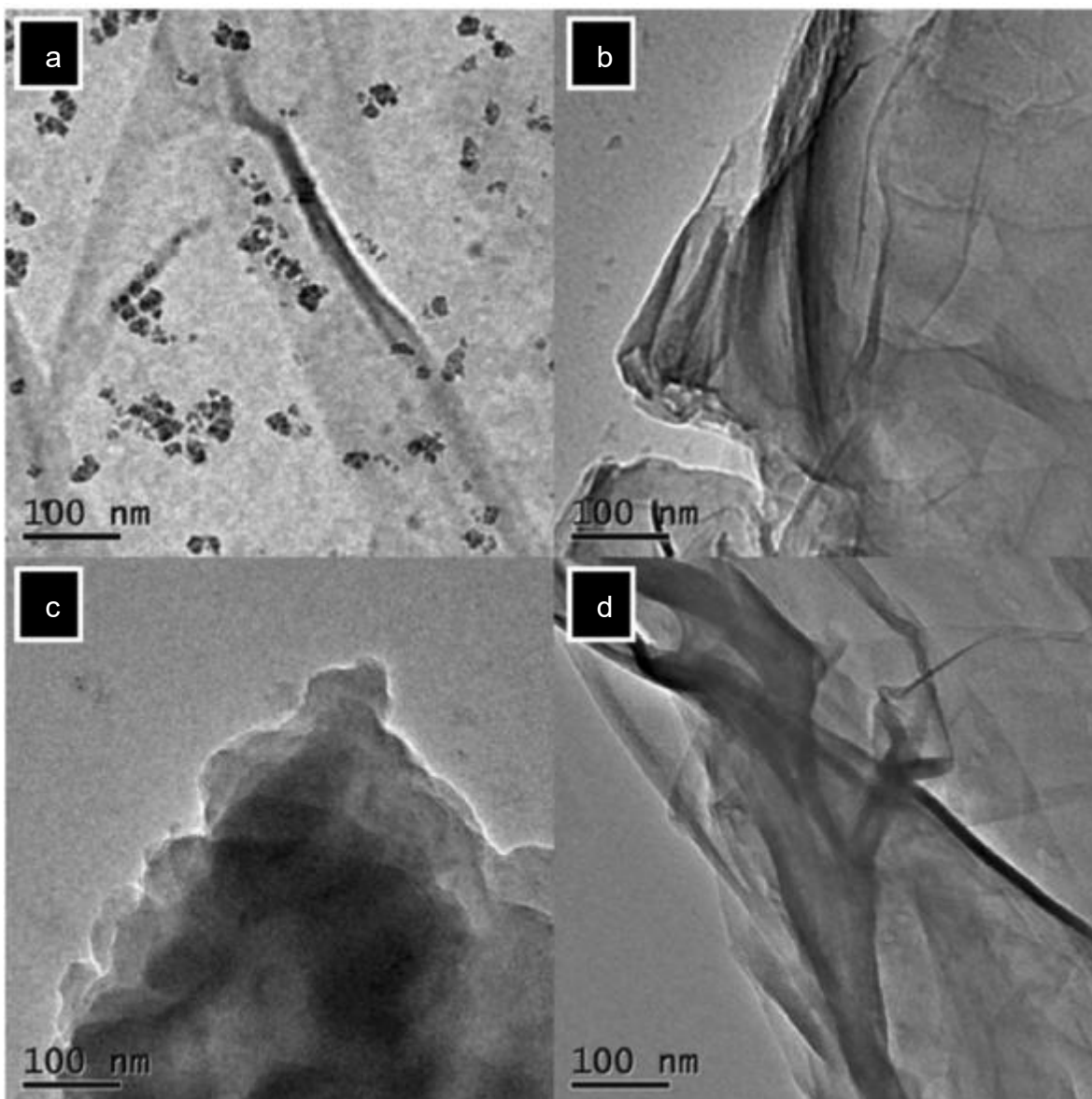


Figura 13. Micrografías TEM de a) rOG-TB, b) rOG-TN, c) rOG-TV y d) rOG-TR

Para respaldar esta aseveración, se realizó un análisis FTIR a los extractos de todas las variedades de té mostrado en **fig.14**, con el propósito de identificar los grupos funcionales responsables de su actividad reductora. En 3310 cm^{-1} se encuentra una banda ancha ligada a grupos funcionales hidroxilo (O-H) en agua, alcohol y compuestos fenólicos (Cai, et al., 2015). En 2923 cm^{-1} se encuentra el estiramiento C-H típico de alcanos, mientras que a 2848 cm^{-1} se detectó el estiramiento O-H característico de ácidos carboxílicos (Senthilkumar & Sivakumar, 2014). Las bandas situadas en 1650 cm^{-1} y 1695 cm^{-1} se corresponden a vibraciones C=O de compuestos oxigenados y estructuras aromáticas conjugadas (Huang et al., 2014). Así mismo, la banda en 1028 cm^{-1} corresponde al

estiramiento C-O de aminoácidos y las bandas a 1230 cm^{-1} y 1190 cm^{-1} están relacionadas con enlaces C-O en grupos alcohol (Cai et al, 2015). Los principales grupos funcionales son polifenoles, ácidos orgánicos y aminoácidos.

Estas señales confirman la presencia de compuestos capaces de actuar como agentes reductores mediante transferencia electrónica hacia los grupos oxigenados del óxido de grafeno. En particular, los polifenoles poseen grupos hidroxilo fenólicos capaces de oxidarse a quinonas, liberando electrones que pueden reducir grupos epóxido, hidroxilo y carboxilo del OG y favorecer la restauración parcial de dominios sp^2 (Liao et al., 2011).

Sin embargo, el papel de estos compuestos no se limita únicamente a la reducción química, sino que también participan en la estabilización superficial del rGO mediante interacciones $\pi-\pi$, enlaces de hidrógeno y adsorción física, lo cual influye significativamente en la reorganización estructural y el estado de apilamiento de las láminas (dos Santos et al., 2024).

El procesamiento del té determina la proporción relativa de compuestos fenólicos presentes en cada extracto. Los téis mínimamente oxidados, como el té blanco y el té verde, contienen altas concentraciones de catequinas monoméricas, particularmente epigallocatequina galato (EGCG), compuestos con elevado potencial reductor debido a su alta densidad de grupos hidroxilo fenólicos. Estos compuestos pueden transferir electrones de manera eficiente al OG, favoreciendo la reducción química y la restauración de la red conjugada (Cerbin-Koczorowska et al., 2021a).

Sin embargo, estos mismos compuestos presentan alta afinidad por superficies carbonosas y tienden a adsorberse fuertemente sobre el rGO, formando una capa orgánica que estabiliza las láminas e inhibe su reapilamiento (Abdullah et al., 2014). Este fenómeno puede explicar el mayor espaciado interlaminar observado en rGO-TB mediante DRX, así como el aumento en el contenido de oxígeno detectado por FTIR en algunas muestras, el cual no corresponde necesariamente a oxígeno estructural del grafeno, sino a biomoléculas adsorbidas.

En contraste, los téis altamente oxidados, como el té negro y el té rojo, contienen menores concentraciones de catequinas libres y mayores proporciones de productos de oxidación fenólica, como teaflavinas y tearubiginas (Cerbin-Koczorowska et al., 2021b). Estas especies presentan mayor peso molecular y menor movilidad molecular, lo que puede favorecer interacciones diferentes con el OG y promover un mayor reapilamiento

estructural de las láminas, como se observa en rGO-TR, donde el espaciado interlaminar se aproxima al valor del grafito.

Por lo tanto, el tipo de té no sólo influye en la eficiencia de reducción química, sino también en el balance entre reducción, funcionalización superficial y reorganización estructural del material obtenido.

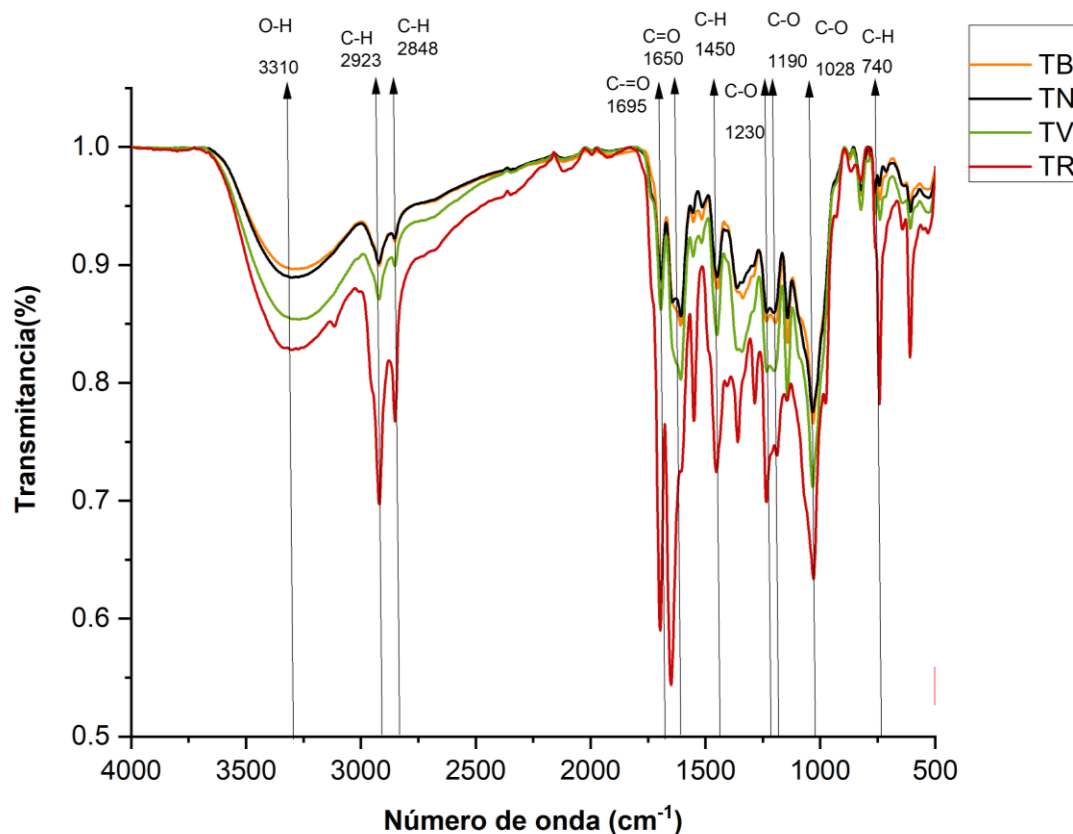


Figura 14. Espectro FTIR de los extractos de té TB, TN, TR, TV

3.2. Síntesis, caracterización y evaluación de propiedades SERS de nanocompositos AgNPs-rOG y AuNPs-rOG

El grafeno químicamente modificado, en particular por medio de su funcionalización, ha sido tema de estudio exhaustivo en los últimos años debido a sus prometedoras aplicaciones en la nanotecnología. Estos materiales se obtienen a partir de la exfoliación química de óxidos de grafito o de grafeno, como es el caso del presente trabajo, en el cual se sintetizó óxido de grafeno reducido. Este material posee propiedades electrónicas y estructurales similares a las del grafeno, sin embargo, conserva grupos funcionales oxigenados en la superficie, en menor cantidad en comparación con el óxido de grafeno.

La presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie del óxido de grafeno reducido facilita el anclaje de diferentes moléculas, como nanopartículas de oro (AuNPs) o plata (AgNPs), creando nanocompuestos híbridos con propiedades sinérgicas. Estos nanocompuestos son atractivos en aplicaciones como la detección química o el sensado, donde se busca aprovechar tanto la conductividad del rGO como las propiedades ópticas y catalíticas de la MNPs.

Por esta razón, la segunda parte del proyecto se centró en la síntesis *in situ* de rOG funcionalizado con AuNPs/AgNPs, con el objetivo de evaluar la capacidad del nanocomposito para la detección de azul de metileno, un colorante comúnmente utilizado en estudios de adsorción y detección electroquímica.

3.2.1. Nanocompositos de oro

Con cada extracto de té previamente evaluado se realizó la síntesis *in situ* de los nanocompositos rGO-AuNPs y rGO-AgNPs cuyos resultados se mostraron de manera independiente. Los cambios en la estructura del rOG posterior a la adición de las nanopartículas de oro fue evaluada con un espectro Raman, lo cuales se muestran en la **fig. 15** en el cual se encontraron las bandas características del material derivado grafeno: banda D y banda G. La banda D fue observada en 1340 cm^{-1} para rOGTB-AuNPs, rOGTR-AuNPs y rOGTV-AuNPs, mientras que para rOGTN-AuNPs se observó en 1356 cm^{-1} . Por otro lado, la banda G se presentó en 1580 cm^{-1} en todos los sistemas.

La relación de intensidad de las bandas D y G se utiliza para determinar el grado de desorden gráfico. De esta manera se encontraron valores I_D/I_G de 0.48, 0.66, 0.58 y 0.67, respectivamente, para rOGTR-AuNPs, rOGTV-AuNPs, rOGTB-AuNPs, rOGTN-AuNPs. En comparación con las láminas de rOG obtenidas previamente se muestra una disminución de la relación I_D/I_G en los sistemas con té negro y té rojo, siendo el té rojo el sistema que presentó la relación I_D/I_G entre todos los sistemas pasando de un valor 0.77 a 0.48 con la adición de las AuNPs al material, lo que sugiere la restauración parcial de la red gráfica en el rOG atribuida probablemente al proceso de reducción realizado a través de la decoración con AuNPs.

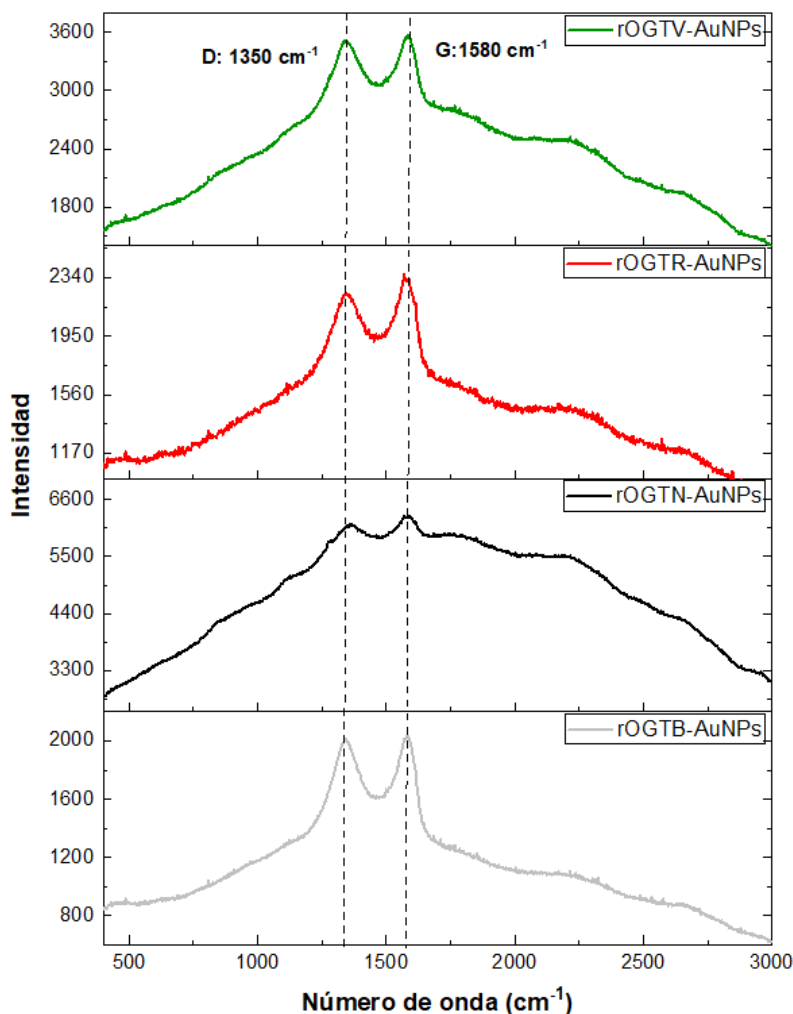


Figura 15. Espectroscopía Raman de los nanocompositos rOGTV-AuNPs, rOGTR-AuNPs, rOGTN-AuNPs, rOG-TB-AuNPs

Para determinar la estructura molecular de los nanocompositos oro-grafeno se utilizó la técnica FTIR. En la **fig. 16** se observa que el espectro está conformado por una banda ancha en 3310 cm^{-1} correspondiente a vibraciones elásticas O-H de grupos hidroxilo (Cai et al., 2015) confirmando la presencia de grupos hidroxilo en la superficie. Esta banda es consistente en todos los sistemas, en comparación con las láminas de rOG mostrados en la **fig. 10** que presentaban un pico intenso en los sistemas preparados con extracto de té negro y té blanco, lo que en presencia de la sal reductora se vio reducido considerablemente. Por otro lado, encontramos otro pico en 1635 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones C=C del carbón conjugado, sugiriendo la preservación parcial de la red sp^2 (Brusko et al., 2024). Es destacable la presencia de señales en 1360 cm^{-1} y 1235 cm^{-1} en todos los sistemas exceptuando rOGTB- AuNPs, estas corresponden a las vibraciones de

C-OH y C-O, respectivamente (El-Maghrabi et al., 2021b), asociadas a grupos oxigenados residuales esta última indica la presencia de grupos oxigenados en el grafeno reducido.

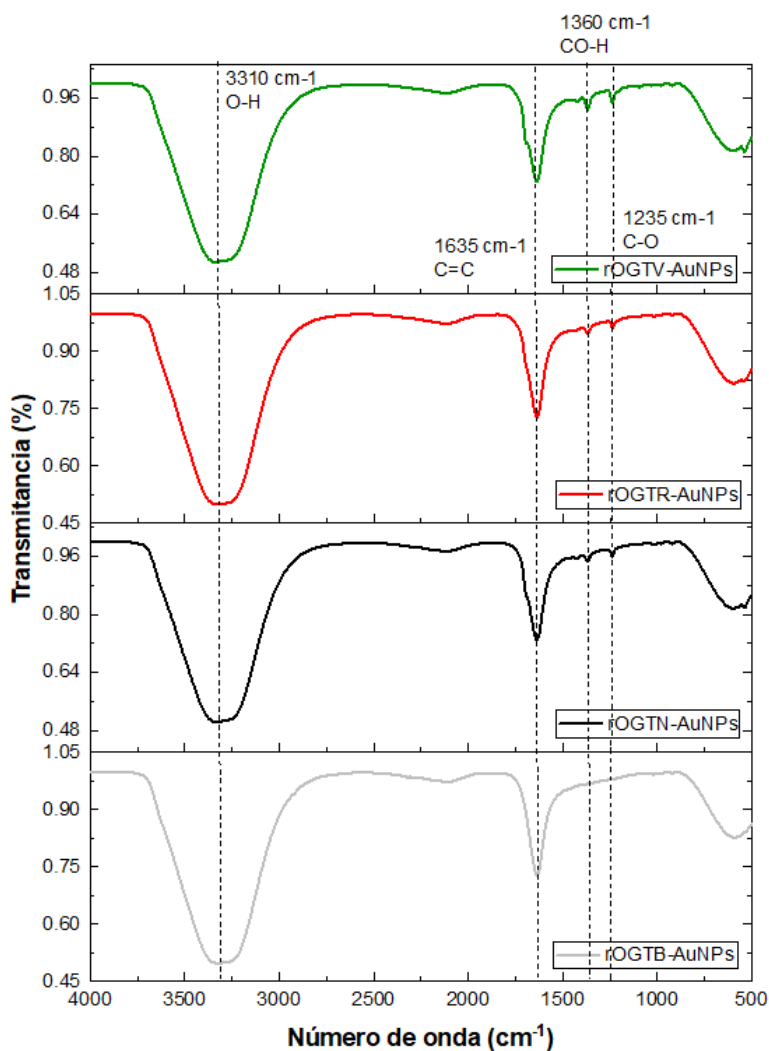


Figura 16. Espectroscopía infrarroja de los nanocompositos a) rOGTV-AuNPs, b) rOGTR-AuNPs, c) rOGTN-AuNPs, d) rOGTR-AuNPs

Para el análisis de la estructura cristalina de los nanocompositos se hizo un análisis mediante DRX. La **fig. 17** muestra los patrones de difracción de los materiales decorados con oro rOG-AuNPs, se observan picos a 38.3°, 44.3°, 64.5° y 77.5° se asignan a los planos (111), (200) y (220) de la estructura cristalina cúbica centrada en la cara (FCC) de las nanopartículas de oro Au (JCPDS No. 04-0784) con lo cual se confirma su presencia. El resultado confirma que se redujo exitosamente el Au (1) a Au (0). Adicionalmente, se muestra el pico característico del rOG en $2\theta = 28.6^\circ$ en las muestras sintetizadas con extractos de té blanco y té negro.

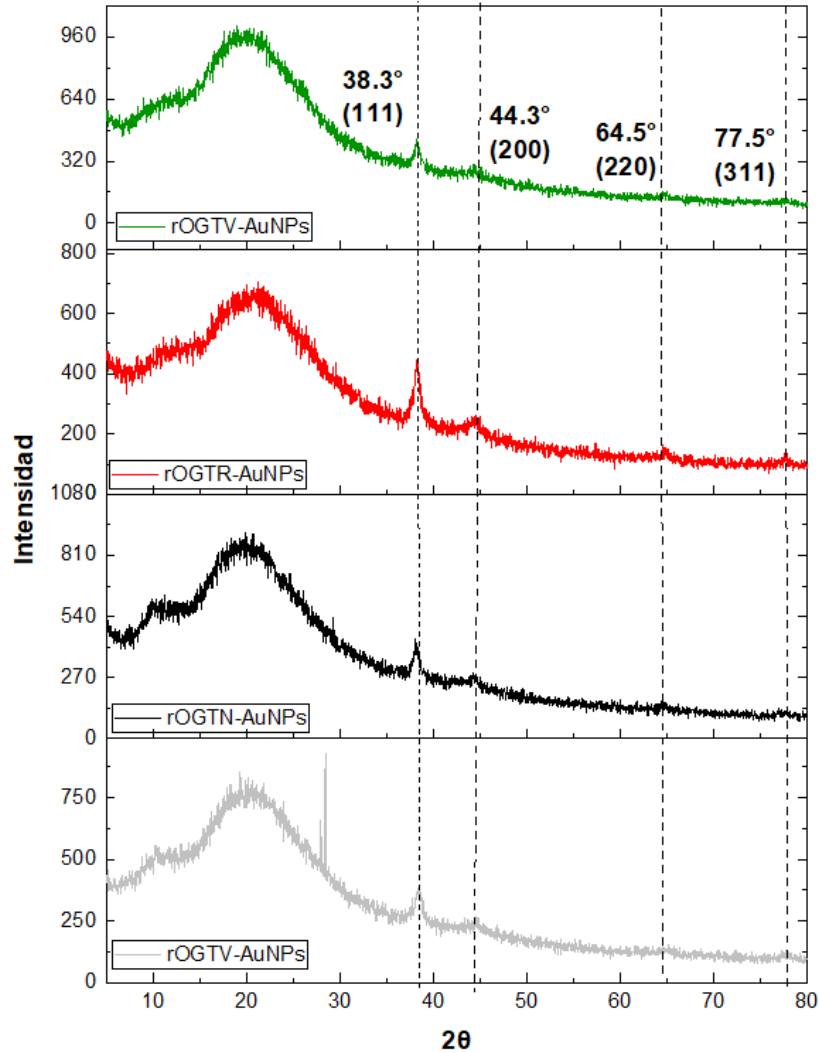


Figura 17. Espectroscopía DRX de los nanocompositos a) rOGTV-AuNPs, b) rOGTR-AuNPs, c) rOGTN-AuNPs, d) rOGTV-AuNPs

La microscopía electrónica de barrido (SEM) cuenta con dos detectores acoplados que brindan información complementaria entre ellos, a la hora de caracterizar son utilizados para estudiar la distribución de las nanopartículas de oro en los nanocompositos rOG-AuNPs. En la **fig. 18** se aprecian las micrografías obtenidas por electrones secundarios en donde se aprecian las láminas de grafeno decoradas con AuNPs. Los electrones secundarios son emitidos en la superficie de la muestra al interaccionar los átomos de la muestra con el haz de electrones incidentes, se generan electrones secundarios al excitar los electrones primarios del haz. Esta técnica permite analizar detalladamente la topografía de la superficie de la muestra, este efecto es resultado de la alta sensibilidad que tienen los electrones secundarios emitidos hacia la inclinación de la superficie, por lo

que las áreas que se inclinan más hacia el detector emitirán más electrones secundarios y generaran una imagen más brillante (Smart & Moore, 2005).

La topografía de los nanocompositos muestra una superficie multicapa correspondiente a las láminas de grafeno, las cuales presentan una textura rugosa, con pliegues corrugados y una aglomeración de nanopartículas en las zonas menos rugosas de las láminas, se observa una mayor intensidad en la proporción de nanopartículas presentes en los nanocompositos sintetizados con té rojo y té blanco en comparación con el té negro y té verde que producen señales de más baja intensidad.

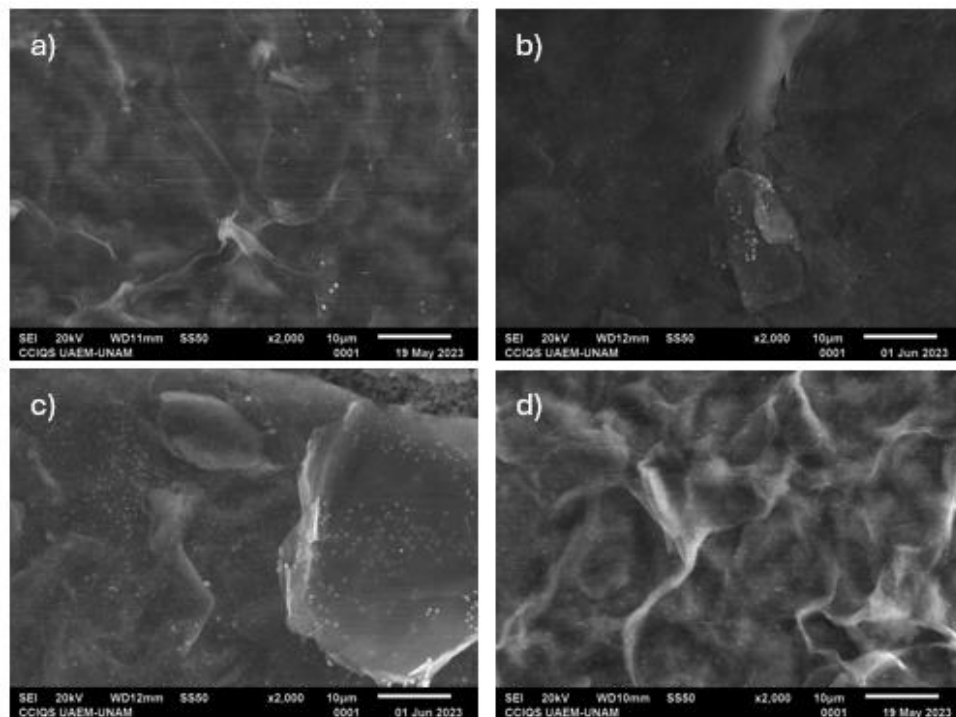


Figura 18. Micrografías de SEM colectados con electrones secundarios de los sistemas a) rOGTN-AuNPs, b) rOGTV-AuNPs, c) rOGTR-AuNPs, d) rOGTB-AuNPs

El segundo detector acoplado al SEM es el detector de electrones retrodispersos, que son resultado de interacción elástica entre el haz de electrones que se incide sobre la muestra y los núcleos atómicos de la misma. Los electrones forman parte del haz original que es dispersado hacia atrás fuera de la muestra. Debido a este efecto se generan imágenes con mayor sensibilidad a la composición elemental de la muestra. Los átomos con mayor número atómico dispersan más electrones que los átomos más ligeros, por lo que generan mayor brillo en la imagen, así es posible la visualización de contrastes entre diferentes fases o componentes en materiales compuestos como el generado en este proyecto (Inkson, 2016).

Al ser el elemento con número atómico 79, el oro genera un efecto de mayor retrodispersión de los electrones, por lo que se produce un gran contraste dentro de la imagen y se confirma la presencia de este dentro del nanocomposito, por el brillo que genera la dispersión de los átomos de oro. Los nanocompositos generados con té rojo y té blanco presentan una composición elemental de oro más abundante en comparación con los demás sistemas, mientras que el té negro presenta la menor presencia de oro dentro del nanocomposito, esto es ilustrado en la **fig. 19**.

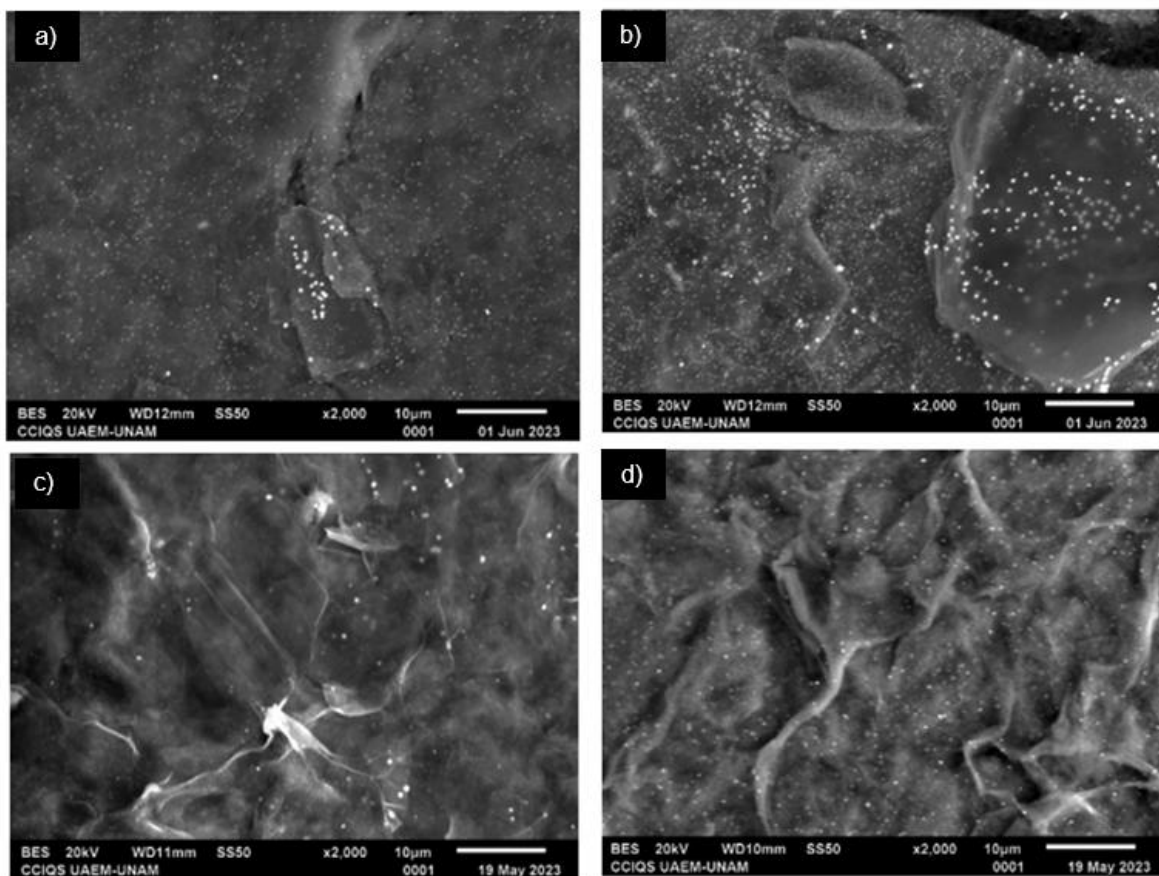


Figura 19. Micrografías de SEM colectados conelectrones retrodispersos de los sistemas a) rOGTV-AuNPs, b) rOGTR-AuNPs, c) rOGTN-AuNPs, d) rOGTB-AuNPs

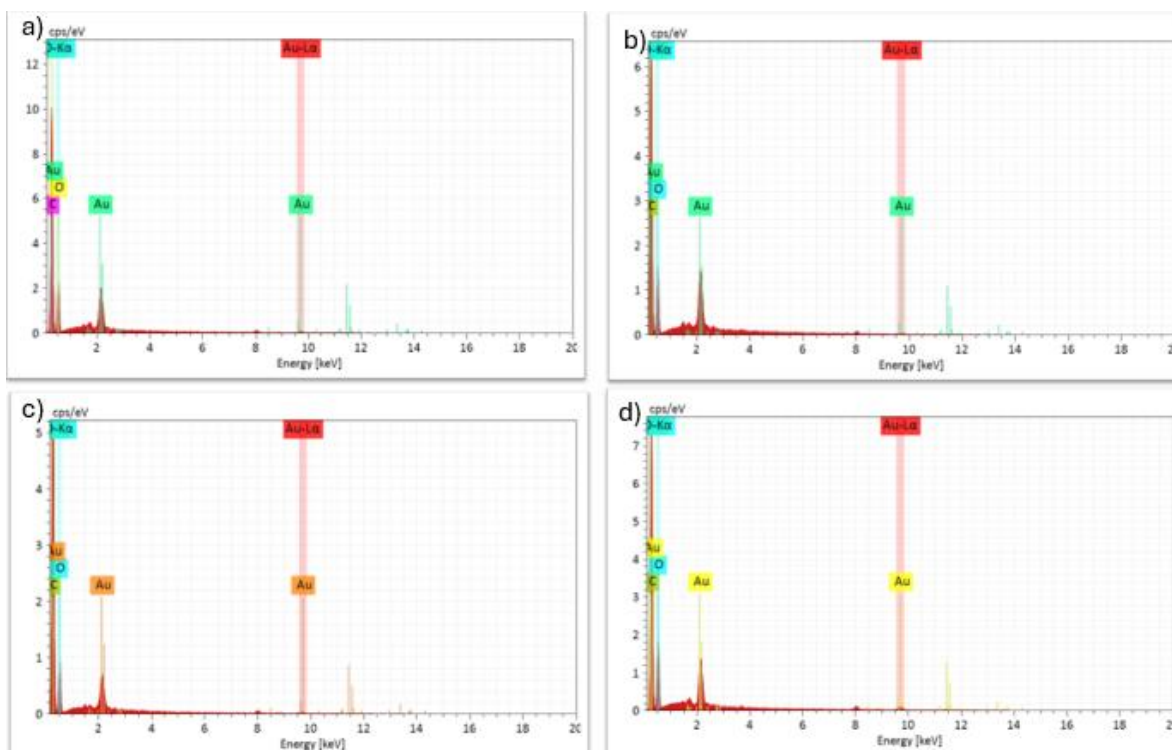


Figura 20. EDS de composición química de los sistemas a) rOGTB-AuNPs, b) rOGTN-AuNPs, c) rOGTV-AuNPs, d) rOGTR-AuNPs

El análisis de la composición se determinó mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis por dispersión de energía (EDS) acoplado, cuyos resultados permiten inferir de manera semicuantitativa la cantidad de nanopartículas del metal sobre el nanocomposito, ilustrado en la **fig. 20**. En la **Tabla 3** se muestra el promedio de 5 mediciones de los nanocompositos sintetizados con los diferentes extractos. Se determinó el porcentaje de masa elemental de los tres principales elementos (C, O y Au) en los nanocompositos de rGO-AuNPs. Mostrando un alto contenido de carbono en todas las muestras y en particular se destaca el mayor contenido de AuNPs con el extracto de té rojo. De esta manera podemos comprobar que la síntesis y adhesión de las nanopartículas de oro sobre la superficie de grafeno con té rojo como agente reductor es superior en contraste con los otros agentes reductores, siendo el té negro el agente reductor menos eficiente para la adhesión y síntesis de las nanopartículas de oro. Lo anterior, puede ser atribuido a la mayor afinidad de las nanopartículas de Au para formar nanocompositos generando enlaces con grupos funcionales determinados sobre la superficie del grafeno.

	rGOTB-AuNPs	rGOTN-AuNPs	rGOTV-AuNPs	rGOTR-AuNPs
--	-------------	-------------	-------------	-------------

Elemento	% masa			
Carbono (C)	63.93	65.31	68.74	62.28
Oxígeno (O)	30.08	31.49	26.16	29.66
Oro (Au)	5.99	3.20	5.09	8.06

Tabla 3. Composición elemental de los nanocompositos óxido de grafeno-oro con TB (té blanco), TN (té negro), TV (té verde) y TR (té rojo)

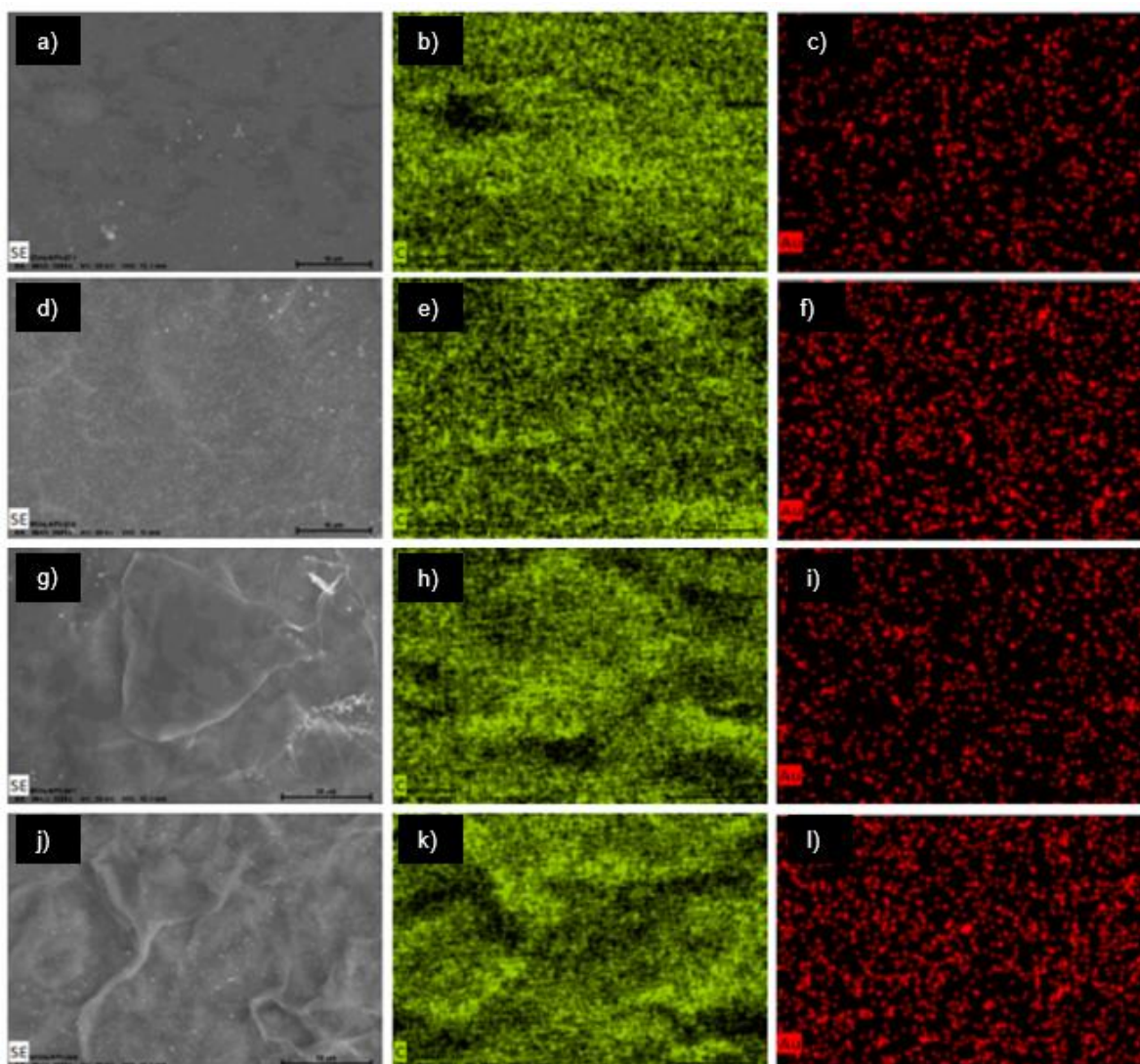


Figura 21. Mapeos de distribución química EDS de los sistemas a-c) rOGTV-AuNPs, d-f) rOGTR-AuNPs, g-i) rOGTN-AuNPs, j-l) rOGTB-AuNPs.

Con la información obtenida con el espectro EDS se puede generar un mapeo de distribución química, que muestra la distribución espacial de los elementos presentes en

la muestra, ilustrado en la **fig. 21**. La abundancia de carbono en todas las muestras confirma la generación exitosa de láminas de grafeno. Por otro lado, se observa la distribución homogénea de las nanopartículas de oro sobre el grafeno, con una mayor proporción de AuNPs en las muestras sintetizadas con té rojo y té blanco, siendo consistente con los resultados anteriores.

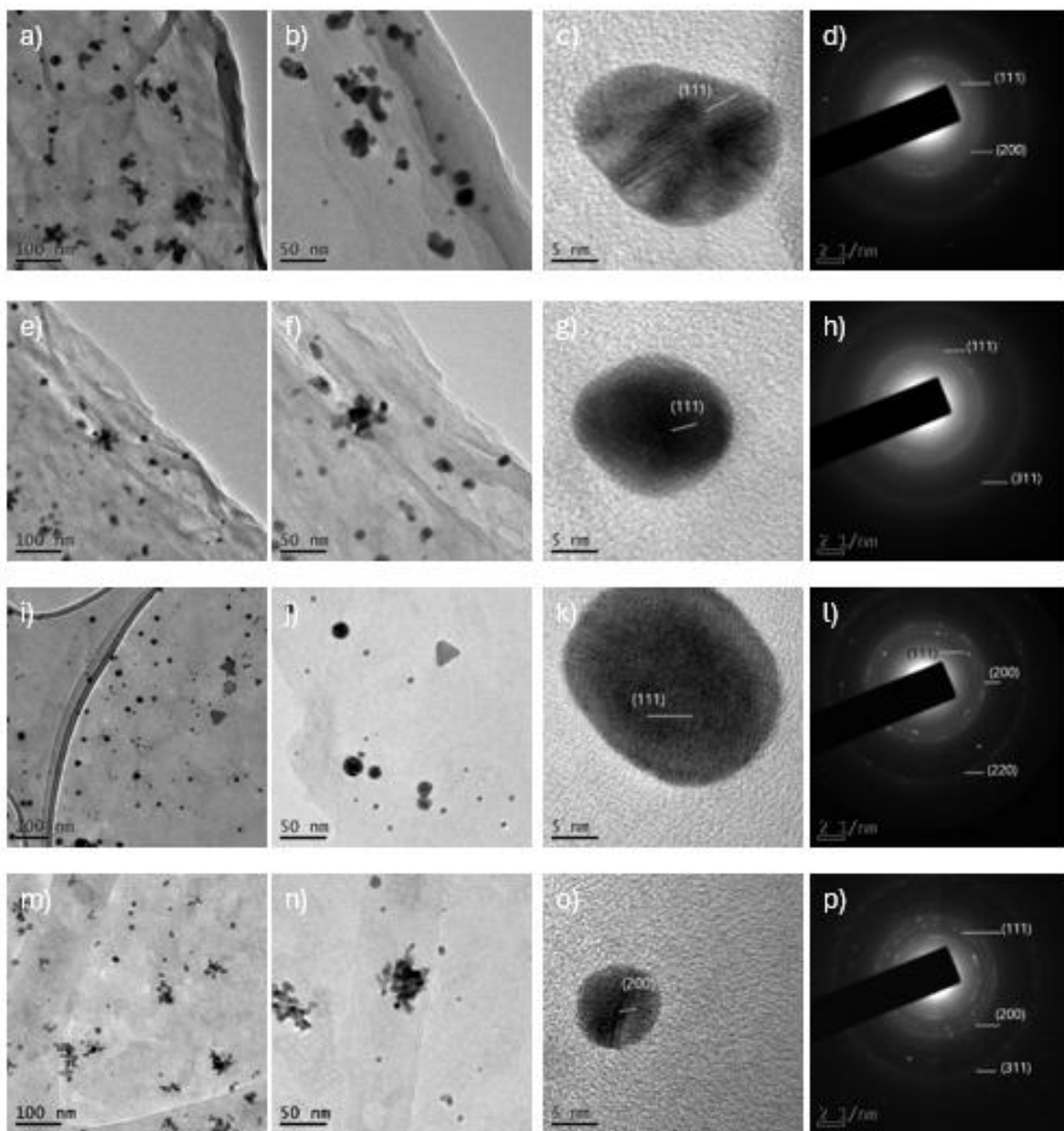


Figura 22. Micrografías TEM de los nanocompositos a 100 nm, 50 nm, micrografía HRTEM y patrón SAED para cada sistema: a-d) rOGTN-AuNPs, e-h) rOGTV-AuNPs, i-l) rOGTR-AuNPs, m-p) rOGTB-AuNPs

La morfología de los nanocompositos fue analizada con Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) que, adicionalmente, a la obtención de información de la morfología

TEM, permite la obtención de imágenes de alta resolución HRTEM y patrones de difracción de electrones de área selecta, que brindan información del ordenamiento, distanciamiento entre planos atómicos y la orientación de un material cristalino.

Las nanopartículas sintetizadas en los nanocompositos rOG-AuNPs muestran una distribución homogénea abundante sobre las láminas de grafeno, como se muestran en las micrográficas TEM. Visualmente el sistema rOGTN-AuNPs (**fig. 22a-b**) muestra las partículas más grandes con morfologías esféricas y aglomeradas que forman estructuras similares a una flor, muestran un tamaño promedio de 12.98 nm (**fig. 23a**). Por su parte el rOGTV-AuNPs (**fig. 22e-f**) muestra partículas más uniformes, con morfologías esféricas, sin embargo, también presenta aglomeraciones que forman estructuras con morfología similar a la de una flor y tienen un tamaño promedio de 12.30 nm (**fig. 23b**). El sistema que consistentemente ha mostrado mejores resultados, rOGTR-AuNPs (**fig. 22i-j**), muestra las partículas más pequeñas y con más variedad de morfologías, presentando estructuras triangulares, hexagonales y esféricas, con un tamaño promedio de partículas de 9.57 nm (**fig. 23c**). Finalmente, el sistema rOGTB-AuNPs (**fig. 22m-n**) presenta partículas pequeñas en su mayoría y aglomeraciones de partículas con forma de flor con tamaños promedios es de 10.63 nm (**fig. 23d**).

Las micrográficas de alta resolución permitieron calcular las distancias interplanares de 2.392 ± 0.05 Å, comparado con 2.355 Å para el plano cristalográfico (111) para los sistemas rOGTN-AuNPs (**fig. 22c**), rOGTV-AuNPs (**fig. 22g**) y rOGTR-AuNPs (**fig. 22k**). Para el sistema rOGTB-AuNPs (**fig. 22o**) se calculó una distancia interplanar de 2.162 ± 0.05 Å, comparado con 2.355 Å para el plano cristalográfico (200).

Complementario a esta información, se obtuvieron los patrones de difracción de electrones seleccionados (SAED) obtenidos mediante HRTEM, los cuales se usaron para confirmar la naturaleza policristalina de los nanocompuestos sintetizados. Se identificaron planos cristalográficos consistentes con los observados en las micrográficas HRTEM y adicionalmente se reportan 2 planos más (220) y (311) con distancias experimentales de 1.443 ± 0.05 Å, 1.134 ± 0.05 Å, respectivamente, lo que puede sugerir la formación de fases de mayor orden estructural o de la incrustación de nanopartículas.

El análisis de patrones SAED sugiere diferencias en la orientación cristalina entre los nanocompuestos. los siguientes planos para cada sistema rOGTN-AuNPs (**fig. 22d**) se reportan (111) y (200), usuales en estructuras cúbicas centradas en las caras (FCC) como

las del oro metálico. El sistema obtenido con rOGTV-AuNPs (**fig. 22h**) presenta los planos (111) y (311), rOGTR-AuNPs (**fig. 22i**) muestra planos (111), (200) y (220), finalmente, para rOGTB-AuNPs (**fig. 22p**) se indexaron los planos (111), (200) y (311).

La presencia del plano (111) en todos los sistemas es esperada ya que este es el plano más estable y de menor energía superficial en las estructuras FCC del oro, siendo su orientación preferencial. Por otro parte, la presencia de los planos (200), (220) y (311) sugieren una morfología cristalina bien desarrollada y de múltiples orientaciones, favorecida por las condiciones de reducción verde con extractos abundantes en compuestos fenólicos.

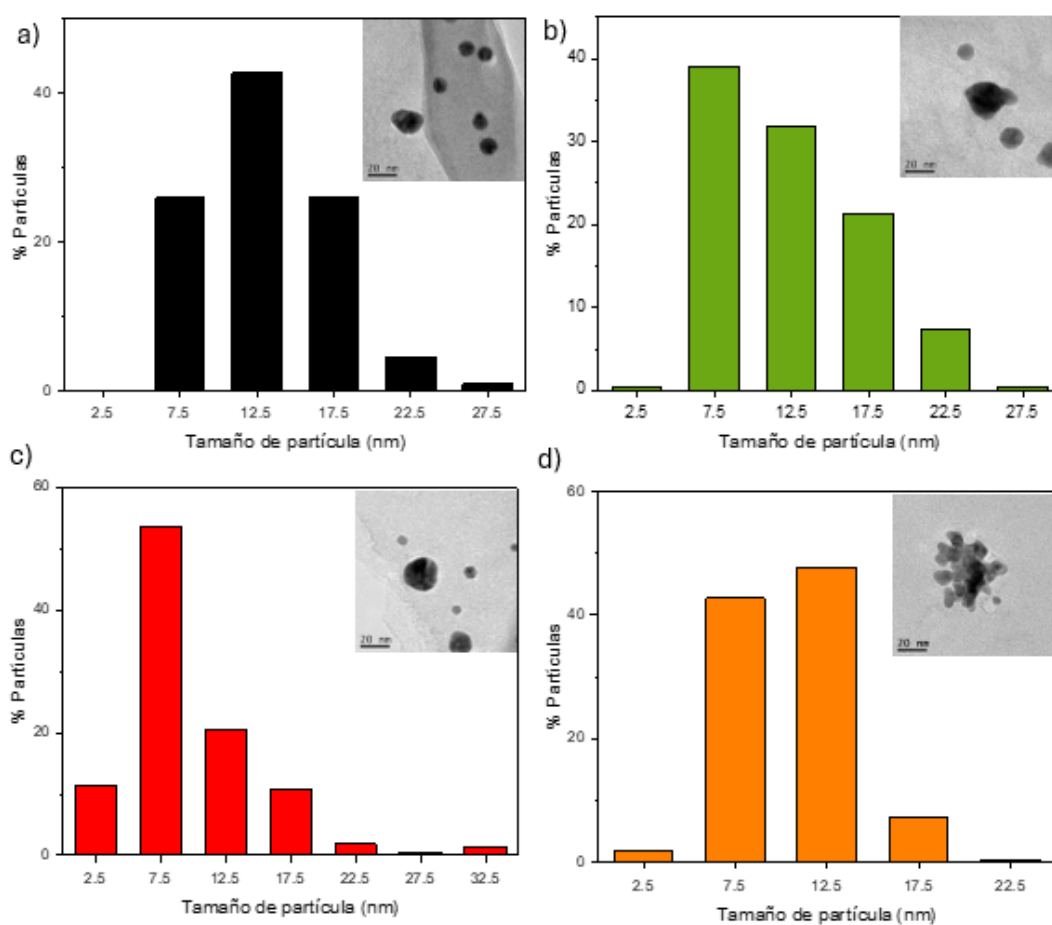


Figura 23. Polidispersidad de nanopartículas de oro en los nanocompositos A) rOGTN-AuNPs, B) rOGTV-AuNPs, C) rOGTR-AuNPs y D) rOGTB-AuNPs.

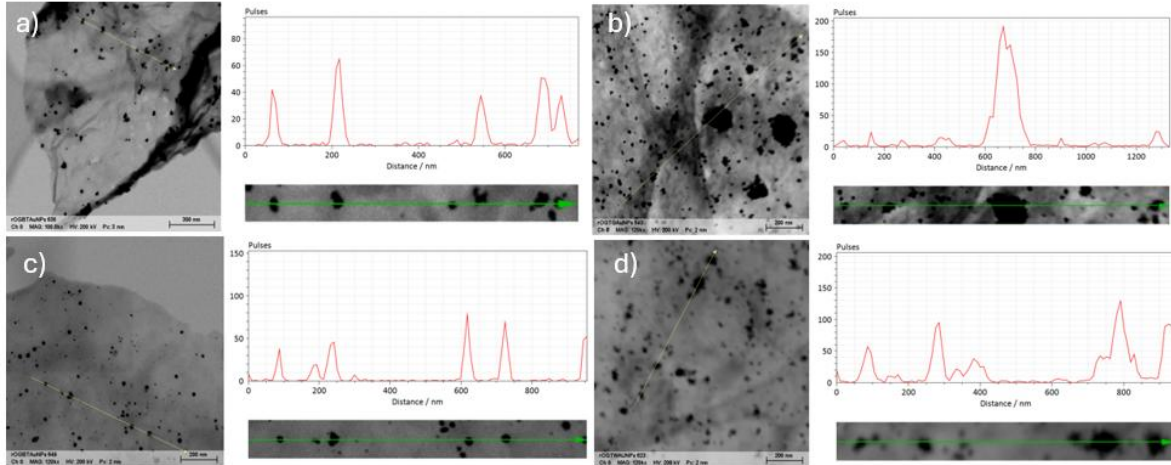


Figura 24. Linescan de nanopartículas de oro en los nanocompositos A) rOGTN-AuNPs, B) rOGTV-AuNPs, C) rOGTR-AuNPs y D) rOGTB-AuNPs

La técnica *linescan* permite el reconocimiento de la composición elemental de una muestra a lo largo de una línea específica que se marca sobre la muestra, con ello se obtienen espectros que generan señales en las zonas en donde existe una acumulación de átomos de los elementos presentes en la muestra que se desee analizar, en este caso el oro. En la **fig. 24** confirmamos así la presencia de nanopartículas de oro dentro de los nanocompositos, basado en las señales producidas en el espectro, la intensidad de las señales producidas será proporcional al tamaño de las partículas analizadas. Como puede observarse, las nanopartículas generadas con té rojo y té negro generan nanopartículas más uniformes, mientras que el té blanco y té verde generan partículas con tamaños más diversos.

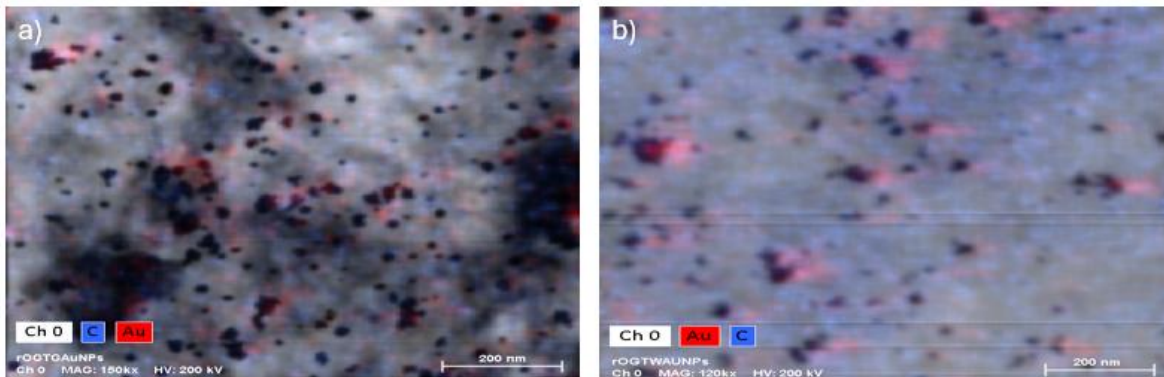


Figura 25. Mapeo de los nanocompositos A) rOGTV-AuNPs y B) rOGTB-AuNPs

El mapeo muestra una distribución homogénea de las nanopartículas de oro sobre la superficie de grafeno, lo que se observa en la **fig. 25**, en donde se observa la distribución de los sistemas de té verde (**fig. 25a**) y té blanco (**fig. 25b**). La presencia de

nanopartículas de oro se observa en color rojo dentro de las micrografías, producto de la interacción de los electrones del haz con el que se incidió la muestra con los del oro presentes en el nanocomposito.

3.2.2. Nanocompositos de plata

En la **fig. 26** se muestra el análisis de los cambios estructurales y evaluación de la síntesis de los nanocompositos rOG-AgNPs, el cual se realizó, como en secciones anteriores, con espectroscopía Raman, encontrando las bandas características D y G. La banda D fue observada en 1340 cm^{-1} para rOGTB-AgNPs, 1342 cm^{-1} para rOGTR-AgNPs, 1338 cm^{-1} para rOGTV-AgNPs y 1348 cm^{-1} para rOGTN-AgNPs. Por otro lado, la banda G se presentó en 1566 cm^{-1} para rOGTB-AgNPs, 1590 cm^{-1} para rOGTR-AgNPs, 1570 cm^{-1} para rOGTV-AgNPs y 1590 cm^{-1} para rOGTN-AgNPs

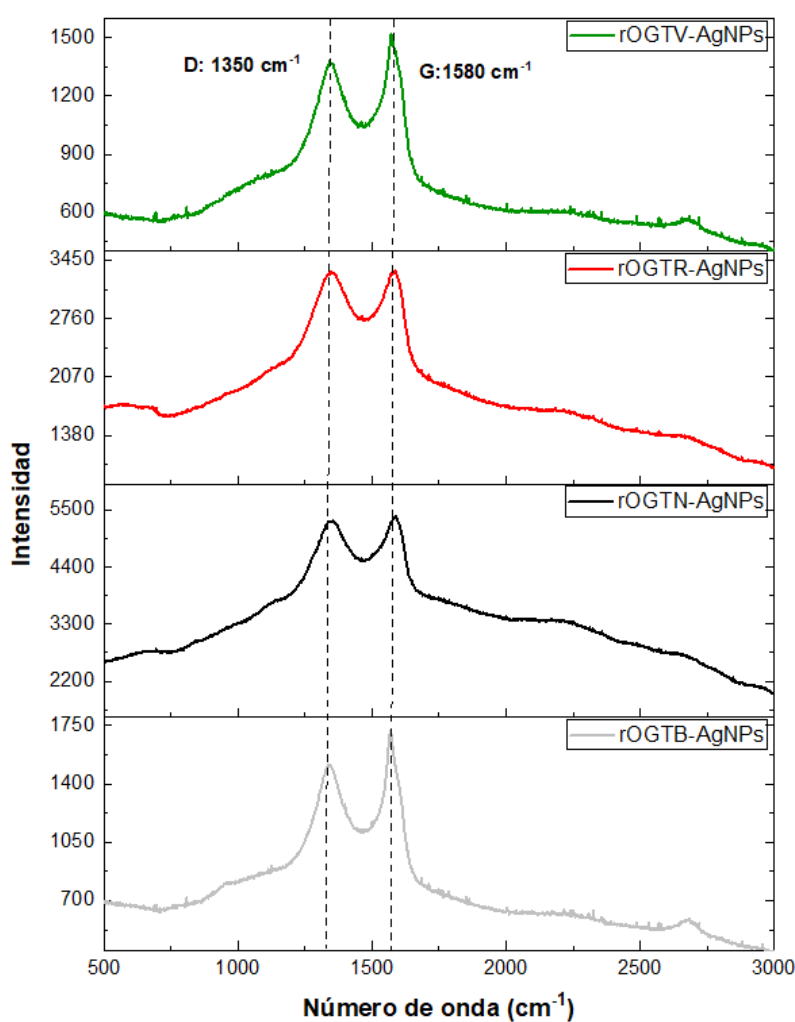


Figura 26. Espectroscopía Raman de los nanocompositos rOGTR-AgNPs, rOGTV-AgNPs, rOGTB-AgNPs, rOGTN-AgNPs

La relación de intensidad de las bandas D y G, como ya se ha mencionado, se utiliza para determinar el grado de desorden gráfico. De esta manera se encontraron valores ID/IG de 0.44, 0.42, 0.43 y 0.53 respectivamente para rOGTR-AgNPs, rOGTV-AgNPs, rOGTB-AgNPs, rOGTN-AgNPs. En comparación con las láminas de rOG obtenidas previamente y con los nanocompositos rOG-AuNPs (**Tabla 4**), se muestra una disminución de la relación ID/IG en los todos los sistemas, exceptuando el agente reductor té blanco. Aunque en la síntesis de los nanocompositos Ag-rOG el té verde y té blanco presentan las relaciones de intensidad más bajas, el té rojo entre todos los agentes reductores muestra un patrón constante en la disminución de la relación de intensidad, lo que sugiere que este agente reductor restaura de manera parcial la red gráfica en el rOG de manera más eficiente, posterior al proceso de reducción realizado a través de la decoración con nanopartículas metálicas.

AGENTE REDUCTOR	ID/IG		
	rOG	Au	Ag
Té negro	0.77	0.67	0.53
Té rojo	0.77	0.48	0.45
Té verde	0.60	0.66	0.42
Té blanco	0.31	0.58	0.43

Tabla 4. Comparación de la relación de intensidad del pico D y pico G obtenidos del espectro Raman con los diferentes agentes reductores TN, TR, TV y TB para la síntesis del rOG, nanocompositos rOG-AuNPs y nanocompositos rOG-AgNPs

La **fig. 27** muestra los patrones de difracción de los nanocompositos decorados con plata. Se encontraron picos en 38.30° rOGTB-AgNPs (**fig. 27a**), 32.26° para rOGTR-AgNPs (**fig. 28b**), 38.20° rOGTV-AgNPs (**fig. 28c**) y 38.28° para rOGTN-AgNPs (**fig. 28d**), estos picos se asignan al plano (111) de la estructura cristalina cúbica centrada en la cara (FCC) de las nanopartículas de plata (JCPDS No. 04-0783), esto indica que las nanopartículas están compuestas de plata cristalina.

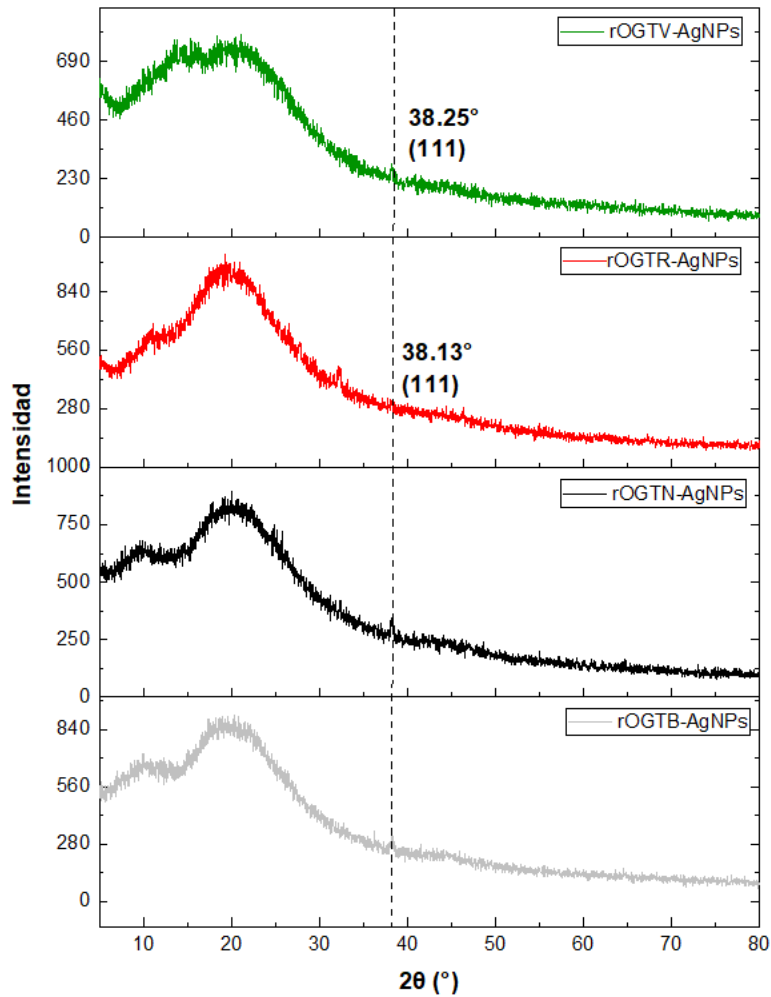


Figura 27. Espectroscopía DRX de los nanocompositos a) rOGTB-AgNPs, b) rOGTR-AgNPs, c) rOGTV-AgNPs, d) rOGTN-AgNPs

La estructura molecular de los nanocompositos Ag-rGO fue evaluada mediante la técnica FT-IR, esto se muestra en la **fig. 28**. Se presentó una banda ancha en 3310 cm^{-1} correspondiente a vibraciones elásticas O-H (Cai et al., 2015), lo que confirma la presencia de grupos hidroxilo en la superficie, algo a considerar es que la intensidad de esta señal es la misma en todos los sistemas, igual que en el sistema con oro. Una característica a un material derivado de grafeno es que presenta una señal en 1635 cm^{-1} correspondiente a la presencia de grupos C=C (Brusko et al., 2024). En 1365 cm^{-1} y 1235 cm^{-1} se encontraron señales correspondientes a las vibraciones C-H y C-O respectivamente (El-Maghrabi et al., 2021b), esta última indica la presencia de grupos

oxigenados en el grafeno reducido; estas señales no se presentaron en los nanocompositos sintetizados con té blanco.

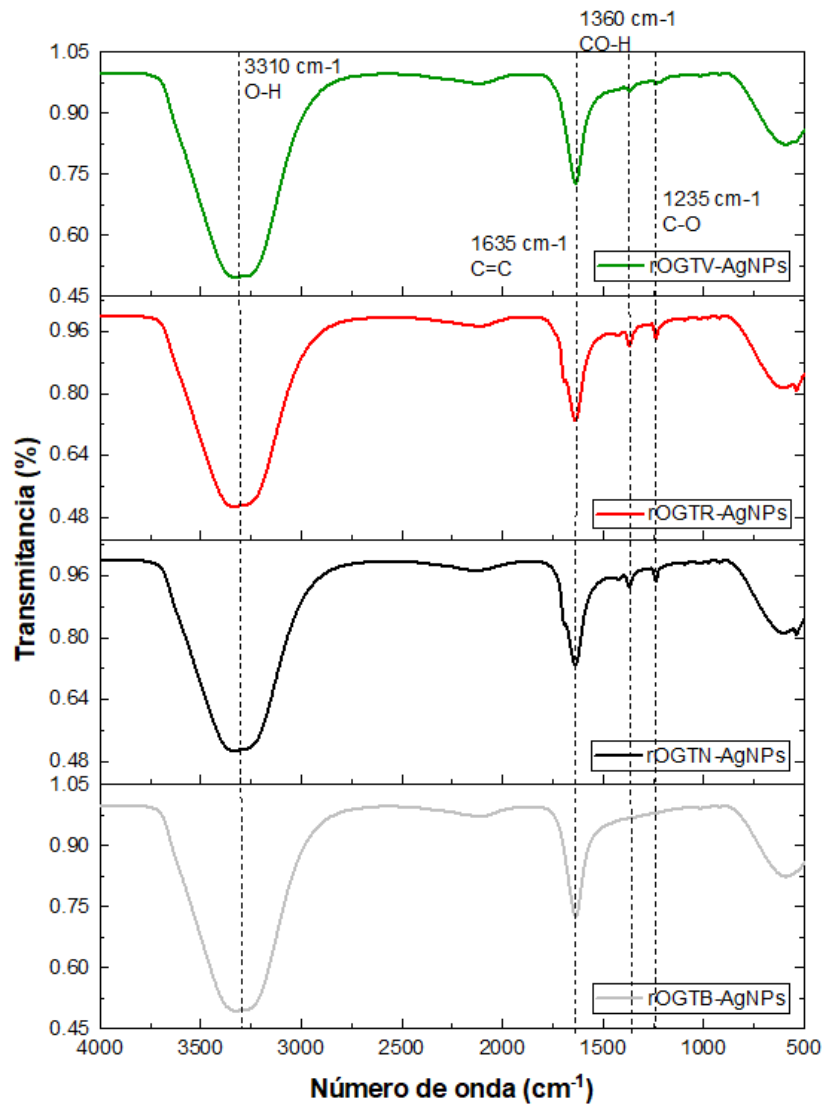


Figura 28. Espectroscopía infrarroja de los nanocompositos a) rOGTR-AgNPs, b) rOGTN-AgNPs, c) rOGTB-AgNPs, d) rOGTN-AgNPs

Posteriormente, se estudió la morfología de los nanocompositos con SEM, y se visualizaron estructuras multicapa correspondientes a las láminas de grafeno, mostrando un mayor número de capas el nanocomposito sintetizado con té verde. En la **fig.29** y **fig.30** se observa la micrografía SEM obtenida con electrones secundarios y electrones retrodispersos. Se muestran estructuras con textura rugosa y pliegues corrugados. A diferencia de los nanocompositos rOG-AuNPs se observa una concentración baja de nanopartículas, sin embargo, se muestra una distribución uniforme de las mismas, se

observa una mayor intensidad en la proporción de nanopartículas presentes en las nanocompositos sintetizados con té rojo (**fig. 29c**) y té blanco (**fig. 29d**) en comparación con el té negro (**fig. 29a**) y té verde (**fig. 29b**), que producen señales de más baja intensidad, de igual forma que los nanocompositos de oro.

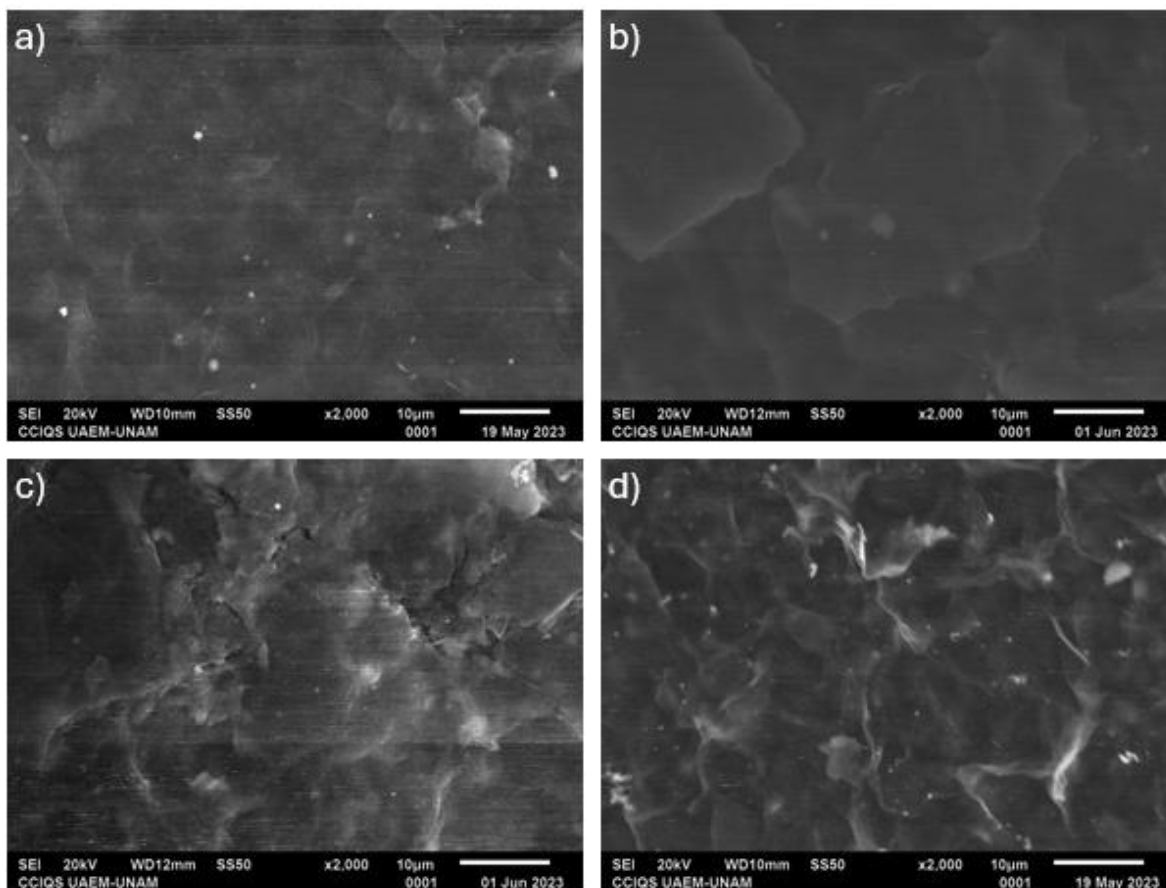


Figura 29. Micrografías de SEM colectados por electrones secundarios de los sistemas a) rOGTN-AgNPs, b) rOGTV-AgNPs, c) rOGTR-AgNPs, d) rOGTB-AgNPs

Con el número atómico 47, la plata, en comparación que el oro, genera un efecto menor retrodispersión de los electrones, por ello no se produce un contraste tan significativo en la imagen. El efecto de retrodispersión de los electrones, muestra poca distribución de nanopartículas en todos los nanocompositos, sin embargo, los nanocompositos generados con té negro y té blanco presentan una contraste más intenso en las AgNPs, en comparación con los demás sistemas, mientras que el té rojo y el té blanco generaron un menor contraste, por lo que no son tan claras las señales; sin embargo, para determinar la cantidad de nanopartículas presentes y la abundancia se realizaron otros estudios.

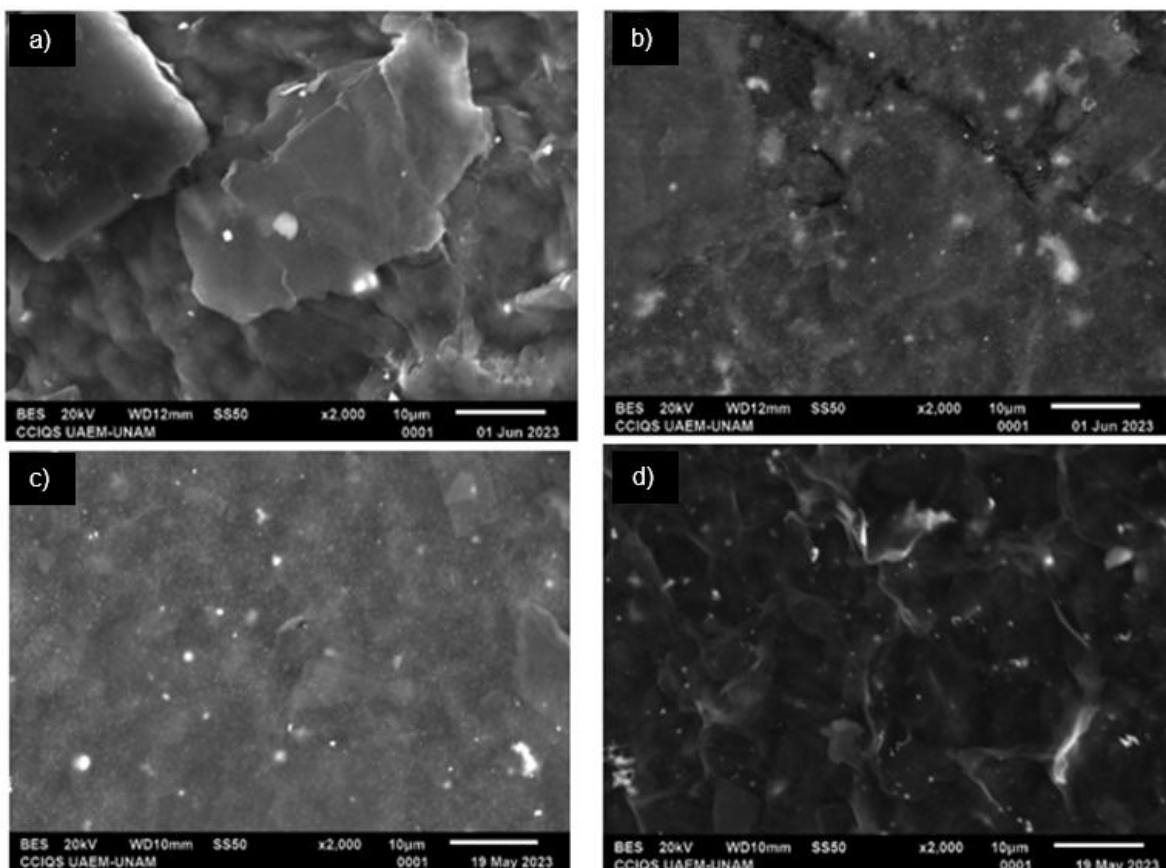


Figura 30. Micrografías SEM colectados por electrones retrodispersos de los sistemas a) rOGTN-AgNPs, b) rOGTV-AgNPs, c) rOGTR-AgNPs, d) rOGTB-AgNPs

La composición de los nanocompositos se determinó por EDS y se muestra en la **fig. 31** y se describe de manera detallada en la **Tabla 4**. Considerando el porcentaje elemental en porcentaje de masa obtenido en el EDS, el agente reductor té rojo (**fig. 31d**) presentó la mejor síntesis y adhesión de nanopartículas de plata (5.06%), al igual que en las nanopartículas de oro, sin embargo, el nanocomposito generó las láminas con el menor porcentaje de C de entre todos los sistemas (56.17%). En contraste con los nanocompositos de oro, el porcentaje de AgNPs que se adhirieron a las láminas de grafeno fue bajo, confirmando lo observado en las micrografías de la **fig. 30**, lo anterior puede ser atribuido a una menor afinidad de las AgNPs para formar nanocompositos, debido a la poca interacción de Ag con los grupos funcionales presentes sobre la superficie del grafeno.

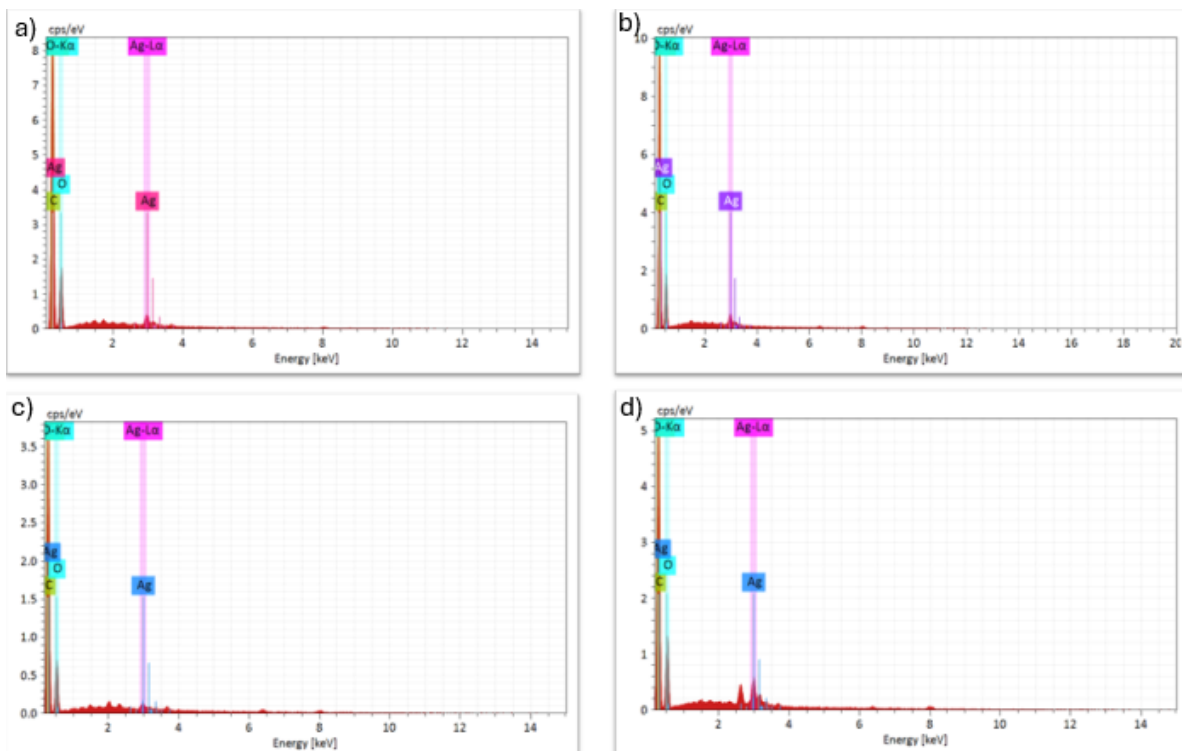


Figura 31. EDS de composición química de los sistemas a) rGOTB-AgNPs, b) rGOTN-AgNPs, c) rGOTV-AgNPs, d) rGOTR-AgNPs

Ag	rGOTB-AgNPs	rGOTN-AgNPs	rGOTV-AgNPs	rGOTR-AgNPs
Elemento	% masa			
Carbono	62.75	63.96	66.85	56.17
Oxígeno	34.81	31.22	31.06	38.78
Plata	2.44	4.82	2.09	5.06

Tabla 5. Composición elemental de los nanocompuestos óxido de grafeno-plata con TB (té blanco), TN (té negro), TV (té verde) y TR (té rojo).

Consistente con los resultados obtenidos mediante EDS, el mapeo de distribución química, ilustrado en la figura 32, muestra una composición elemental abundante de carbono en todos los nanocompuestos generados. Estos resultados evaluados anteriormente de manera semicuantitativa corresponden a la distribución del carbono en las láminas de grafeno, lo que confirma la formación exitosa de estas estructuras. Adicionalmente, se observa la distribución homogénea de las nanopartículas de plata sobre la superficie del grafeno. Sin embargo, se muestra una menor distribución de AgNPs en comparación con las AuNPs mostradas en la **fig. 21**. Aunque es destacable mencionar, que las muestras sintetizadas con té rojo y té negro se muestra una mayor proporción de AgNPs, con un % de masa del 5.06% y de 4.82%, respectivamente, como se muestra en la **tabla 5** y en la **fig.31**, siendo consistente con los resultados anteriores.

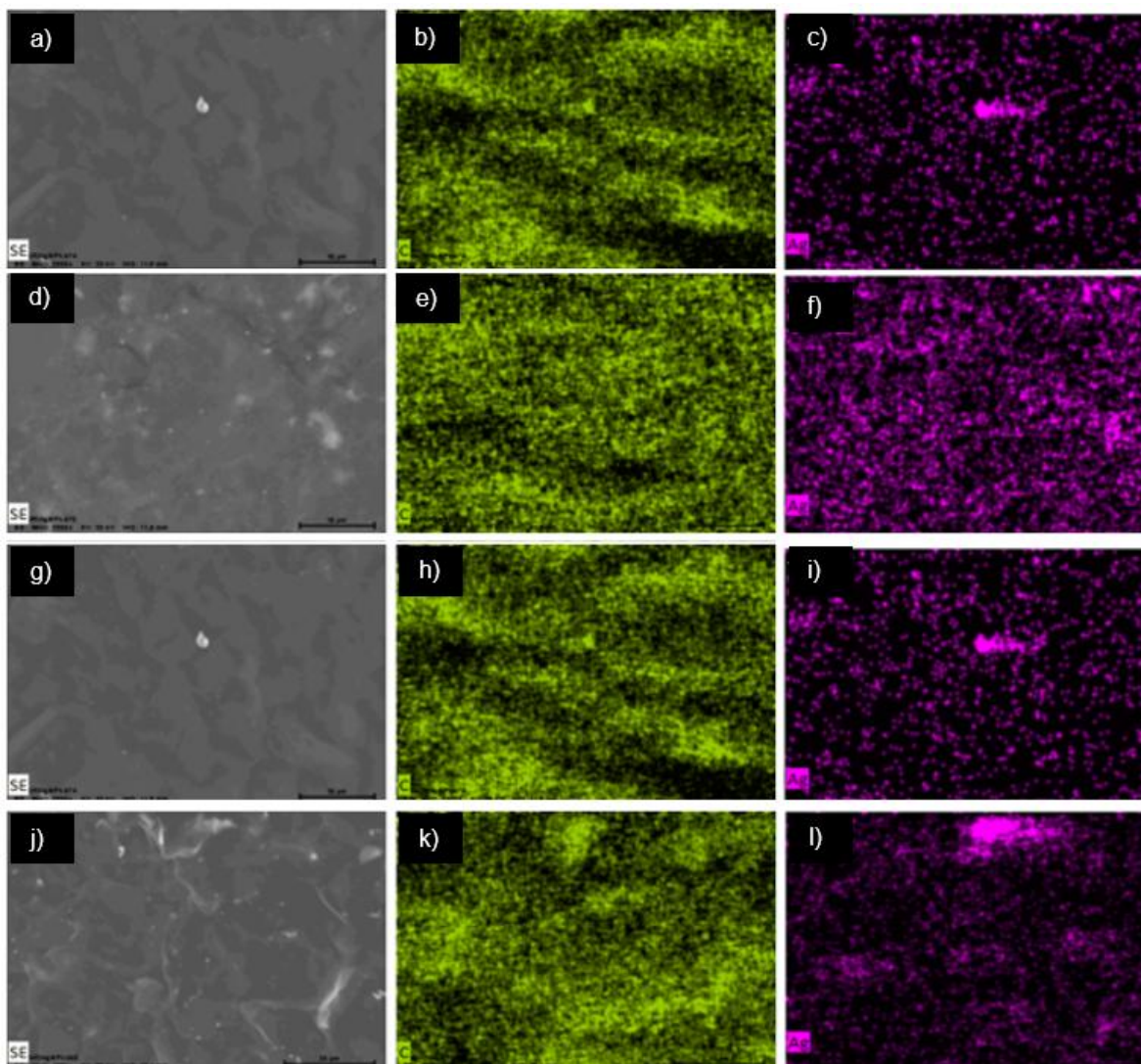


Figura 32. Mapeos de distribución química de los sistemas a-c) rOGTV-AgNPs, d-f) rOGTR-AgNPs, g-i) rOGTN-AgNPs, j-l) rOGTB-AgNPs

Se muestra una distribución homogénea de las AgNPs sobre las láminas de grafeno, sin embargo, se muestra menor presencia de nanopartículas de plata en comparación con las AuNPs, como se muestra en la **fig. 33** en micrografías TEM. El sistema rOGTN-AgNPs (**fig. 33a-b**) muestra partículas con morfología esférica y aglomeradas, muestran un tamaño promedio de 35.37 nm (**fig. 34a**). Por su parte el rOGTV-AgNPs (**fig. 33e-f**) muestra partículas alargadas y aglomeraciones con morfologías esférica, sin embargo, presenta gran diversidad de tamaños, con un tamaño promedio de 33.67 nm (**fig. 34b**). El sistema rOGTR-AgNPs (**fig. 33 i-j**), con resultados consistentes, muestra las partículas más pequeñas y con más variedad de morfologías, presentando estructuras cúbicas, elipsoidales y esféricas, con un tamaño promedio de partículas de 20.52 nm (**fig. 34c**).

Finalmente, el sistema rOGTB-AgNPs (**fig. 33m-n**) presenta partículas grandes y aglomeraciones de partículas con tamaños promedios es de 39.96 nm (**fig. 34d**).

Las micrografías HRTEM permitieron calcular las distancias interplanares de 2.392 ± 0.05 Å, comparado con 2.355 Å para el plano cristalográfico (111) para los sistemas rOGTN-AgNPs (**fig. 34c**), rOGTV-AgNPs (**fig. 34g**) y rOGTR-AgNPs (**fig. 34k**). Por otro lado, para el sistema rOGTB-AgNPs (**fig. 34o**) se calculó una distancia de 2.162 ± 0.05 Å, comparado con 2.355 Å para el plano cristalográfico (200).

Complementaria a esta información los patrones SAED sugieren una naturaleza policristalina de las muestras; en este sentido se encontraron los planos cristalográficos reportados en las micrografías HRTEM, y adicionalmente se reportan 2 planos más (220) y (311) con distancias experimentales de 1.443 ± 0.05 Å, 1.134 ± 0.05 Å, respectivamente. los siguientes planos para cada sistema rOGTN-AgNPs (**fig. 33d**) se reportan (111), rOGTV-AgNPs (**fig. 33h**) presenta los planos (111) y (220), rOGTR-AgNPs (**fig. 33l**) muestra planos (200), finalmente, rOGTB-AgNPs (**fig. 33p**) se indexaron los planos (111) y (311).

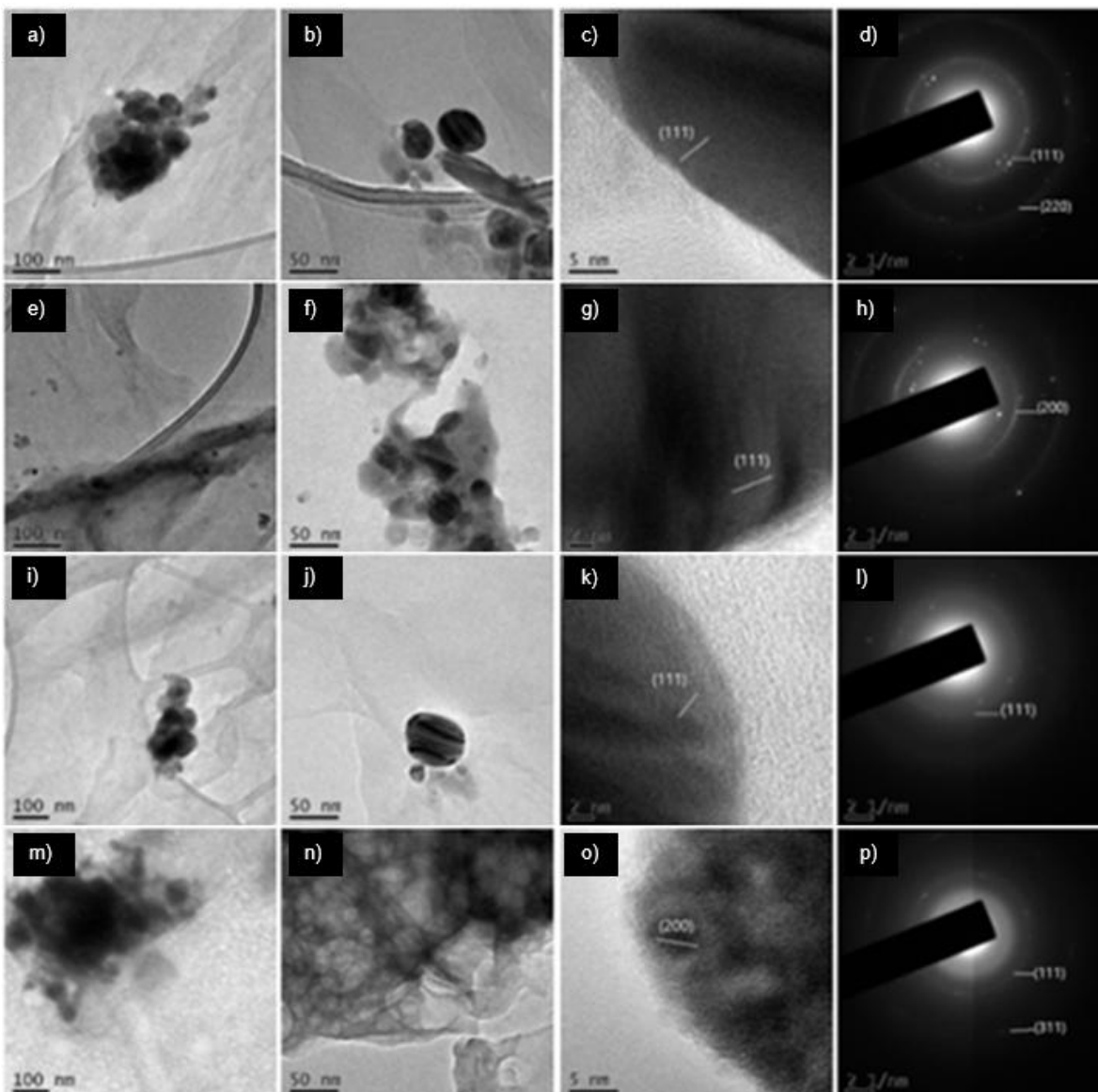


Figura 33. Micrografías TEM de los nanocompositos a-d) rOGTV-AgNPs, e-h) rOGTR-AgNPs, i-l) rOGTN-AgNPs, m-p) rOGTB-AgNPs

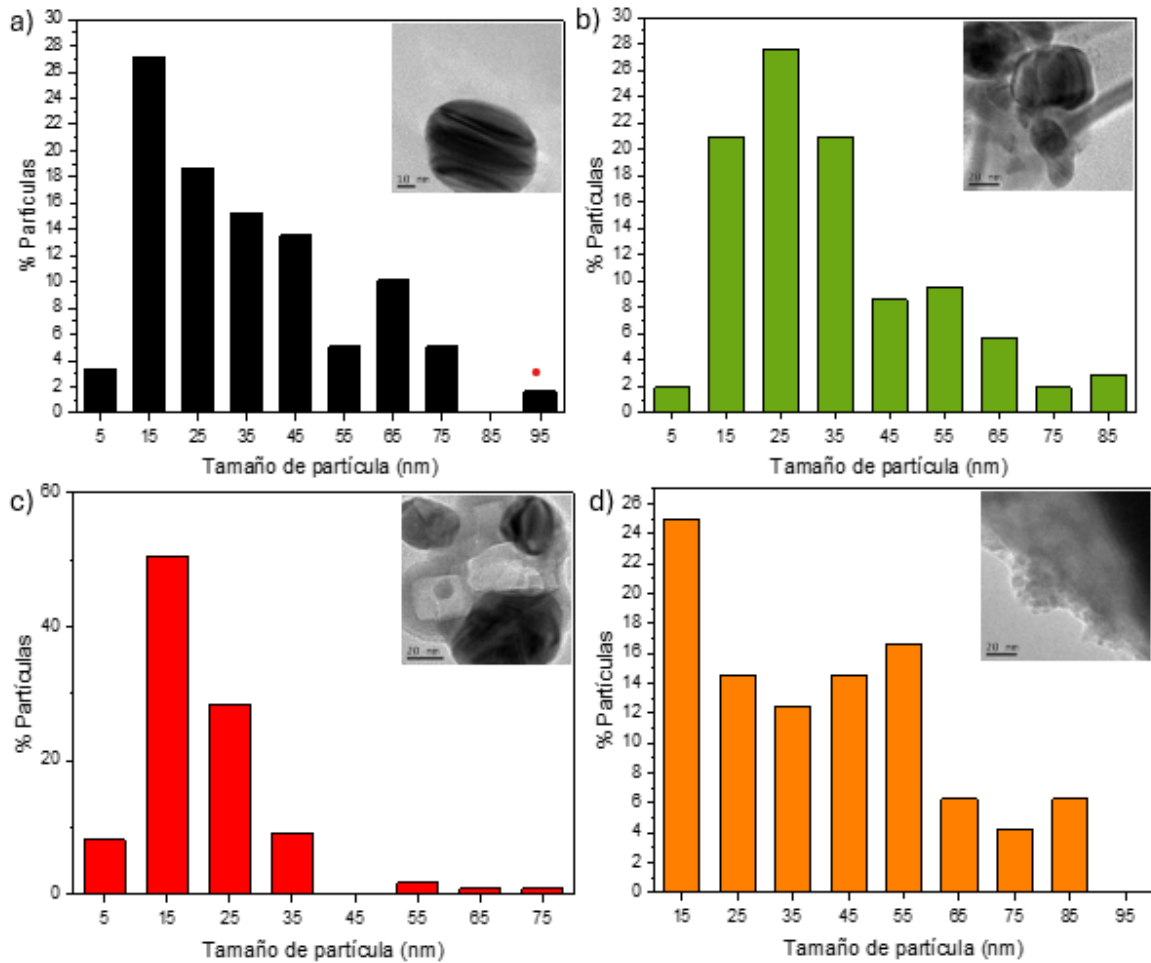


Figura 34. Polidispersión de nanopartículas de plata en los nanocompositos a) rOGTN-AgNPs, b) rOGTV-AgNPs, c) rOGTR-AgNPs y d) rOGTB-AgNPs.

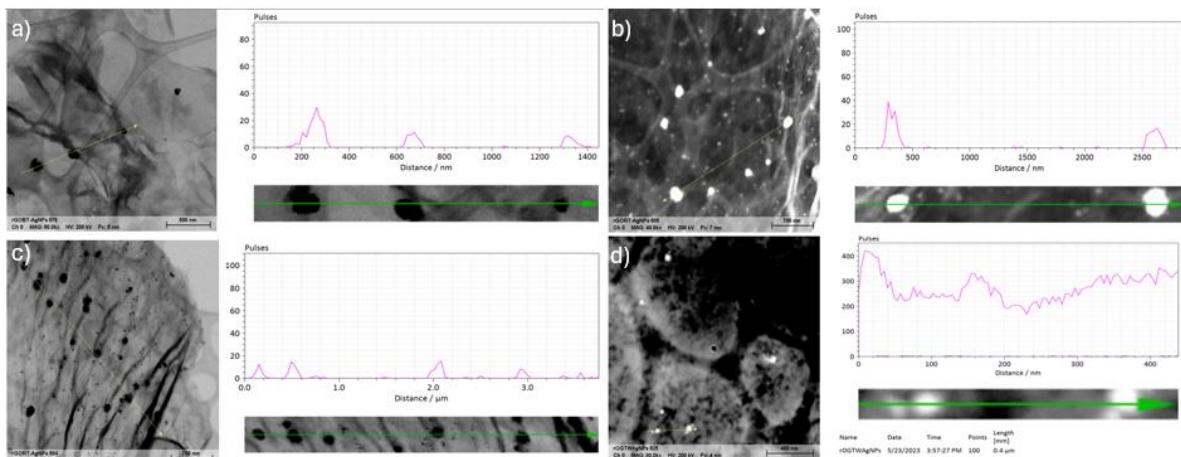


Figura 35. Linescan de nanopartículas de plata en los nanocompositos a) rOGTN-AuNPs, b) rOGTV-AuNPs, c) rOGTR-AuNPs y d) rOGTB-AuNPs.

El análisis *linescan* para este caso, **fig. 35**, permitió detectar a lo largo de la línea marcada las señales de la acumulación de átomos de plata sobre la misma. Se confirma

la presencia de AgNPs dentro de los nanocompositos, basado en las señales producidas en el espectro, la intensidad de las señales producidas será proporcional al tamaño de las partículas analizadas, por lo que las partículas analizadas son de tamaños pequeños. Así, como se observa en la **fig. 34**, las nanopartículas generadas con té rojo (**fig. 34c**) y té negro (**fig. 34a**) son más uniformes, mientras que el té blanco (**fig. 34d**) y té verde (**fig. 34b**) generan nanopartículas con tamaños más diversos.

3.3. Análisis de propiedades SERS los nanocompositos rOG-AuNPs y rOG-AgNPs

El azul de metileno (**fig. 36**) es un compuesto heterocíclico aromático, cuya fórmula y nombre químico es $C_{16}H_{18}ClN_3S$ y 3-amino-7-dimetilamino-2-metilfenazationiocloruro respectivamente, también es conocido como cloruro de metiltionina.

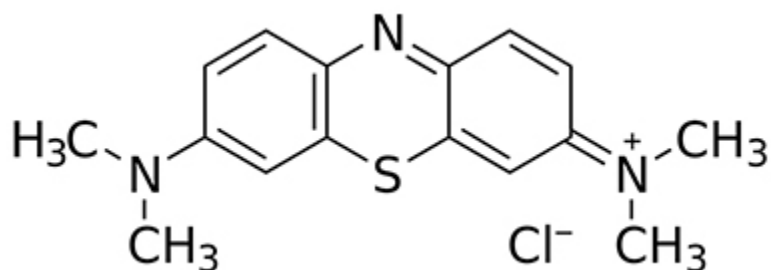


Figura 36. Estructura química del azul de metileno.

Se evaluó el rendimiento de los nanocompositos rOG-AuNPs y rOG-AgNPs sintetizados con el extracto de las cuatro variedades de *Camellia sinensis* para la aplicación SERS utilizando el colorante azul de metileno como molécula blanco. Se muestran los espectros Raman de los nanocompositos teñidos con azul de metileno en comparación con los espectros únicamente de azul de metileno y un control. Todas las muestras presentaron los cinco picos característicos del azul de metileno, localizados en 446 cm^{-1} , 770 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} y 1624 cm^{-1} .

El pico más alto en 1624 cm^{-1} se utilizó como referencia para medir la amplificación de la señal SERS producida por azul de metileno en los nanocompositos rGO-AuNPs/AgNPs, se obtuvieron las relaciones de intensidad que se muestran en la **Tabla 6**. Para el sistema rOG-AuNPs (**fig. 37**), el nanocomposito sintetizado con té rojo mostró una mayor amplificación entre todos los sistemas de 1.70 veces, con respecto al azul de metileno por sí solo. Por otra parte, en los nanocompositos rOG-AgNPs (**fig. 38**), el té negro mostró una amplificación de la señal en 1.71 veces. Esto es atribuible a la mayor cantidad de

nanopartículas presentes en el nanocomposito rOG-AuNPs con respecto al remanente, de modo que se comprueba que el efecto SERS depende de la naturaleza de la nanopartícula y del confinamiento físico de la misma (**Fig. 31**).

Sistema	Mejora en la intensidad	
	Au	Ag
rOG-TR	1.70	1.32
rOG-TN	1.21	1.71
rOG-TV	1.08	1.23
rOG-TB	1.37	1.69

Tabla 6. Intensidad de la señal Raman en los nanocompositos óxido de grafeno-oro con TB (té blanco), TN (té negro), TV (té verde) y TR (té rojo)

Los picos situados en 449 cm^{-1} , 502 cm^{-1} y 603 cm^{-1} corresponden a la vibración de deformación esquelética de C-N-C (Quester et al., 2013; Xiao & Man, 2007). Se muestra un enlace con flexión fuera de plano C-H en el pico en 671 cm^{-1} (Xiao & Man, 2007), mientras que el pico en 769 cm^{-1} se produce por las deformaciones esqueléticas C-N-C y C-S-C, así como por N-CH₃ (Quester et al., 2013; Xiao & Man, 2007). Correspondiente a un enlace C-H en plano se encuentran los picos a 1035 y 1071 cm^{-1} (Xiao & Man, 2007). El pico a 1153 cm^{-1} se atribuye al enlace fuera de plano C-H (del Pilar Rodríguez-Torres et al., 2014). Los picos a 1356 y 1396 cm^{-1} corresponden a la deformación en plano del anillo C-H (del Pilar Rodríguez-Torres et al., 2014; Xiao & Man, 2007). El pico a 1438 cm^{-1} corresponde a la extensión asimétrica C-N (Xiao & Man, 2007). El pico situado en 1628 cm^{-1} es producido por la extensión del anillo C-C (Xiao & Man, 2007), como se resumió en la **Tabla 6** y la **Tabla 7**, correspondientes a los nanocompositos de oro y plata respectivamente.

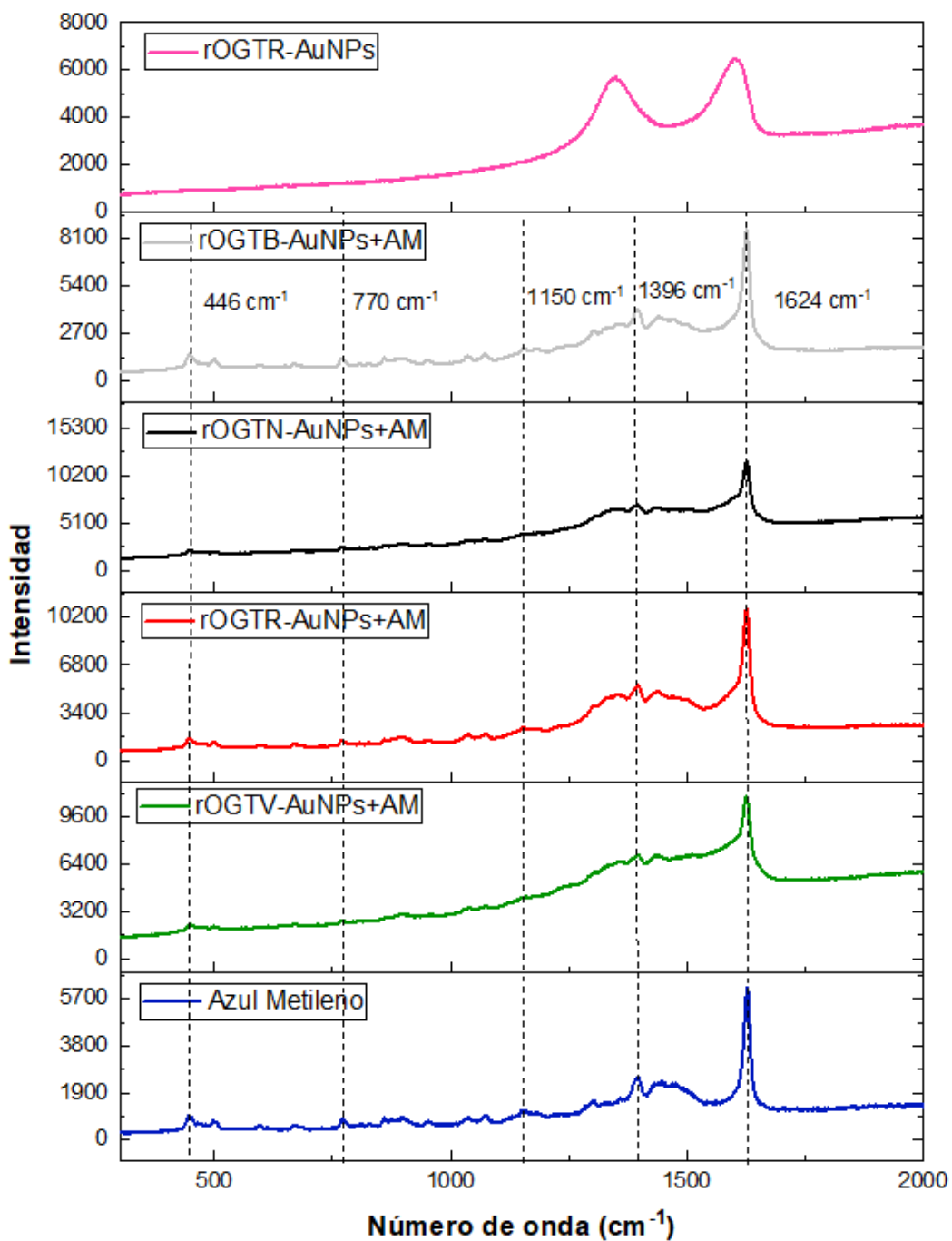


Figura 37. Evaluación del efecto SERS de azul de metileno utilizando como sustrato nanopartículas de oro, 1) Espectro Raman del azul de metileno solo 2) rOGTR-AuNPs+MB 3) rOGTN-AuNPs+MB 4) rOGTV-AuNPs+MB 5) rOGTB-AuNPs+MB. 6) rOGTR-AuNPs

ABREVIATURAS: ν , ESTIRAMIENTO; A, DEFORMACIÓN EN PLANO DEL ANILLO; B, FLEXIÓN EN EL PLANO; Γ , FLEXIÓN FUERA DEL PLANO; Y Δ , DEFORMACIÓN ESQUELÉTICA.

MB	rOGTR-AuNPs+MB	rOGTB-AuNPs+MB	rOGTV-AuNPs+MB	rOGTN-AuNPs+MB	Referencia	Asignación de banda
449	449	447	446	447	449 2	$\delta(\text{C-N-C})$

502	502	501	506	502	502 2	$\delta(\text{C-N-C})$
603	593	596	-	595	613 1, 2	$\delta(\text{C-N-C})$
671	674	675	674	674	670 1	$\gamma(\text{C-H})$
769	772	775	772	770	769 2,3	$\delta(\text{C-N-C})$, $\delta(\text{C-S-C})$, ν (N-CH ₃)
1035	1035	1036	1034	1035	1030 1	$\beta(\text{C-H})$
1071	1072	1075	1072	1072	1067 1	$\beta(\text{C-H})$
1153	1153	1154	1157	1154	1121 3	$\gamma(\text{C-H})$
1356	1355	1354	1352	-	1329 3	$\alpha(\text{C-H})$
1396	1396	1398	1399	1396	1396 1	$\alpha(\text{C-H})$
1438	1441	1441	1438	1438	1442 1	$\nu_{\text{asym}}(\text{C-N})$
1628	1628	1628	1628	1628	1617 1	$\nu(\text{C-C})$ ring

Tabla 7. Modos vibracionales de azul de metileno correspondiente al espectro Raman. Abreviaturas: ν , estiramiento; α , deformación anular en el plano; β , flexión en el plano; γ , flexión fuera del plano; δ , deformación esquelética. ¹(XIAO & MAN, 2007), ²(Quester et al., 2013), ³(del Pilar Rodríguez-Torres et al., 2014)

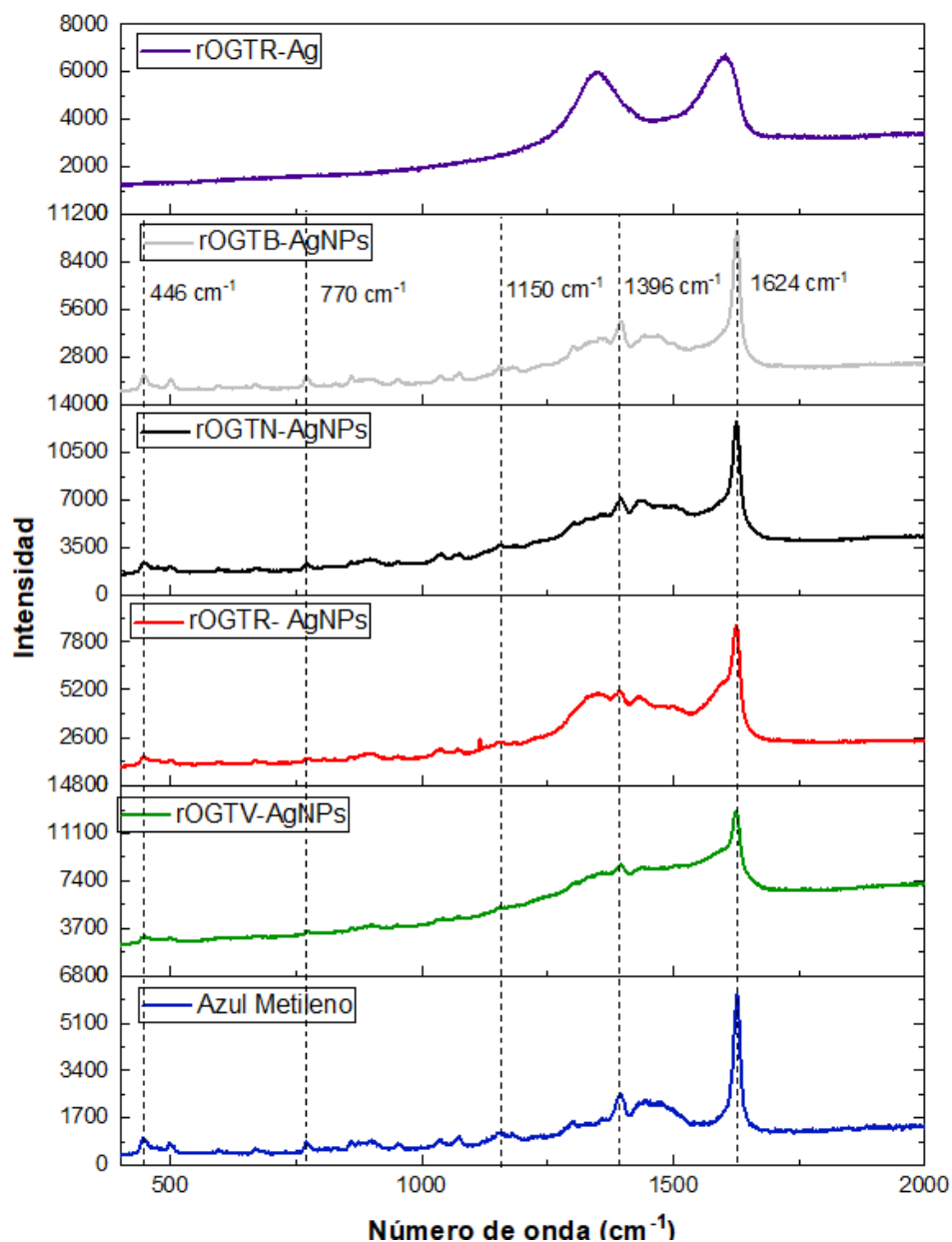


Figura 38. Evaluación del efecto SERS de azul de metileno utilizando como sustrato nanopartículas de plata, 1) rOGTR-AgNPs 2) rOGTB-AgNPs+AM 3) rOGTV-AgNPs+AM 4) rOGTN-AgNPs+AM 5) rOGTR-AgNPs+AM. 6) Espectro Raman del azul de metileno solo

Abreviaturas: ν , estiramiento; α , deformación en plano del anillo; β , flexión en el plano; γ , flexión fuera del plano; y δ , deformación esquelética.

MB	rOGTR-AgNPs+MB	rOGTB-AgNPs+MB	rOGTV-AgNPs+MB	rOGTN-AgNPs+MB	Referencia	Asignación de banda
449	450	446	449	449	449 ¹	δ (C-N-C)
502	502	502	502	502	502 ¹	δ (C-N-C)
603	599	596	598	599	613 ²	δ (C-N-C)
671	671	671	672	671	670 ¹	γ (C-H)

769	770	770	773	769	769 ³	$\delta(\text{C-N-C}),$ $\delta(\text{C-S-C}), \nu$ (N-CH ₃)
1035	1035	1037	1037	1038	1030 ¹	$\beta(\text{C-H})$
1071	1074	1077	1074	1071	1067 ²	$\beta(\text{C-H})$
1153	1154	1155	1154	1153	1121 ¹	$\gamma(\text{C-H})$
1356	1354	1352	1356	1352	1329 ¹	$\alpha(\text{C-H})$
1396	1396	1393	1395	1395	1396 ¹	$\alpha(\text{C-H})$
1441	1435	1444	1444	1442	1442 ¹	$\nu_{\text{asym}}(\text{C-N})$
1628	1624	1628	1628	1627	1617 ¹	$\nu(\text{C-C})$ ring

Tabla 8. Modos vibracionales de azul de metileno correspondiente al espectro Raman. Abreviaturas: ν , estiramiento; α , deformación anular en el plano; β , flexión en el plano; γ , flexión fuera del plano; y δ , deformación esquelética. ¹(XIAO & MAN, 2007),²(Quester et al., 2013),³(del Pilar Rodríguez-Torres et al., 2014)

3.3.1. Integración de propiedades SERS

Las propiedades ópticas de las nanoestructuras metálicas han sido extensamente estudiadas y se ha determinado que estas son más sensibles a la forma que al tamaño de la partícula, de forma contraria a los semiconductores. Aunque el mecanismo del efecto SERS, no es completamente comprendido, se conoce que es producto de una mejora en el campo electromagnético y una mejora química. La amplificación del campo electromagnético en la superficie del sustrato metálico (nanopartículas metálicas), es producto de la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas al ser excitadas por la luz laser que se usa en la espectroscopía Raman. Mientras que la mejora química es producto de modificaciones en la estructura electrónica de las moléculas absorbidas en superficies metálicas, asociado a un mecanismo de transferencia de cargas (Xia et al., 2014).

El descubrimiento del efecto SERS mediado por grafeno (GERS) no se adhiere al concepto tradicional de sustrato SERS, debido a la ausencia de contribución del campo electromagnético por parte del grafeno, que por otra parte si presentan los materiales plasmónicos tales como las nanopartículas metálicas de oro y plata. Por lo que, el origen del efecto SERS es la mejora química. En consecuencia, al combinar grafeno con nanopartículas metálicas se espera que se dé una doble mejora de la señal Raman, a través de una mejora química mediada por el grafeno y campos electromagnéticos mediada por las nanopartículas de oro y plata (Turcheniuk et al., 2015).

La transferencia de carga del grafeno a las nanopartículas puede conducir a la mejora del campo eléctrico por medio del plasmón superficial localizado (LSP). El confinamiento del LSP en el grafeno, produce un enfoque de la onda electromagnética en un área más

pequeña y una longitud de onda más corta, mejorando la intensidad del campo electromagnético, y en consecuencia de la señal SERS (Srichan et al., 2016).

Chettri et al., 2017 sintetizaron nanocompositos Ag-rOG utilizando *Psidium guajava* como agente reductor verde y probaron su efectividad como sustrato SERS con un factor de mejora (EF) $EF > 105$, lo cual les permitió detectar cantidades traza (10^{-8} M) de azul de metileno. Observaron que la incorporación de grafeno puede reducir la “quenching” de fluorescencia y permitir una mejora en la señal Raman de las moléculas adsorbidas debido a la transferencia de carga, lo que representa un mecanismo de química.

Liang et al., 2015 desarrollaron nanocompositos de OG-Au y rOG-Au en los que ajustaron las mejoras electromagnéticas y químicas modificando el método de síntesis, utilizando deposición química de vapor y exfoliación química para preparar los sustratos SERS derivados de grafeno. Mostraron que al utilizar la exfoliación química se genera un mecanismo de mejora química. Utilizaron rodamina 6G como molécula blanco y probaron que los nanocompositos OG-Au y rOG-Au produjeron un factor de mejora que aumento con el creciente número de grupos químicos en la superficie del grafeno, mostrando un momento dipolar local y un campo electromagnético más fuertes.

En este trabajo, se ha observado un aumento de la señal Raman de 1.70 y 1.71 veces con respecto al azul de metileno solo, al usar nanopartículas esféricas de oro y plata, respectivamente, en un nanocomposito de óxido de grafeno reducido (rOG). Aunque la mejora observada puede parecer modesta comparada con otras nanoestructuras complejas, es importante considerar varios factores que justifican esta mejora:

En primer lugar, las nanopartículas de oro y plata en contacto con el rOG pueden facilitar transferencias de carga debido a las propiedades electrónicas del óxido de grafeno reducido. Este efecto de transferencia de carga puede mejorar la polarizabilidad de las moléculas de azul de metileno adsorbidas, resultando en una amplificación química adicional de la señal Raman. El rOG proporciona una plataforma conductora que puede estabilizar estados intermedios durante la excitación Raman, aumentando la señal detectada.

El rOG actúa como un soporte que facilita la disposición y distribución uniforme de las nanopartículas de oro. Esta disposición homogénea maximiza el número de "hot spots" o puntos calientes donde la amplificación del campo electromagnético es más intensa. Incluso con nanopartículas esféricas, la proximidad y la interacción entre ellas pueden

generar un aumento significativo en la señal SERS, esto presenta una ventana de oportunidad en la metodología ya que, aunque se observó una baja dispersión de nanopartículas tanto de oro como de plata, se presenta en ambos sistemas un factor de mejora mayor a la molécula blanco por sí solo.

Aunque se ha demostrado que las nanoestructuras anisotrópicas (como nanoflores de plata o nanopartículas triangulares de oro) suelen proporcionar mejoras de señal más fuertes, las nanopartículas esféricas de oro en rOG todavía muestran un rendimiento mejorado comparado con muchos sustratos SERS convencionales. La combinación de nanopartículas de oro con rOG ofrece una sinergia que no se observa en sustratos puramente metálicos o sin soporte de rOG.

Adicionalmente, la fabricación de nanopartículas esféricas es más controlable y reproducible que la de nanoestructuras más complejas. Esto asegura que la mejora observada en la señal SERS sea consistente y repetible en diferentes lotes de síntesis y mediciones, lo cual es crucial para aplicaciones prácticas.

La mejora de 1.70 veces en los nanocompositos de oro reducidos con té rojo y los nanocompositos de plata reducidos con té negro observados en este experimento puede servir como base para futuras optimizaciones. Modificaciones adicionales en la preparación del rOG, la funcionalización de las nanopartículas de oro, o la optimización de las condiciones experimentales (como la intensidad del láser o el tiempo de adquisición) pueden llevar a mejoras adicionales en la amplificación SERS.

En resumen, aunque las nanopartículas esféricas de oro pueden no exhibir las mejoras extremas en la señal SERS que se observan con nanoestructuras más complejas, la combinación con óxido de grafeno reducido proporciona una mejora significativa a través de mecanismos de transferencia de carga y efectos de confinamiento físico. Estas mejoras, junto con la consistencia y la posibilidad de optimización futura, justifican la efectividad de tu material como sustrato SERS.

CONCLUSIONES

Probar la capacidad reductora de las distintas variedades de extracto de *Camellia sinensis* fue uno de los objetivos principales de este trabajo, lo cual se confirmó mediante experimentación. Se demostró que las distintas variedades de *C. sinensis* pueden ser utilizadas como agente reductor en la síntesis de óxido de grafeno reducido y la generación de nanopartículas.

En primer lugar, la síntesis de óxido de grafeno reducido se logró mediante el método Hummer's modificado, utilizando cuatro variedades de *C. sinensis*. Esto generó un material similar al grafeno, con la capacidad de formar materiales híbridos. La experimentación reveló que los extractos de té negro y té rojo tienen un mayor poder de reducción, produciendo láminas de grafeno de mejor calidad y con menos elementos residuales.

Se concluye que es posible sintetizar de manera exitosa nanocompuestos de óxido de grafeno reducido funcionalizados con nanopartículas metálicas de oro y plata mediante un método *in situ* asistido por extractos metanólicos de *C. sinensis*. El óxido de grafeno reducido no solo actúa como soporte bidimensional, sino también como agente reductor, lo que permite la formación y anclaje de AuNPs y AgNPs sobre su superficie. Los resultados obtenidos demuestran una mayor afinidad del rOG por la síntesis y funcionalización con nanopartículas de oro en comparación con las de plata.

Asimismo, se determinó que el tipo de extracto de *C. sinensis* influye de manera significativa en la cantidad, polidispersidad y morfología de las nanopartículas formadas. En particular, se observó una mayor generación de AuNPs respecto a AgNPs y una mayor diversidad morfológica en las AuNPs sintetizadas, destacando las estructuras triangulares, hexagonales y esféricas obtenidas mediante el uso de extracto de té rojo. Estos resultados confirman el potencial del enfoque propuesto para el diseño de nanocompuestos funcionales con propiedades controlables, lo que abre la posibilidad de su aplicación en áreas como catálisis, sensores y nanomedicina.

Ambos nanocompositos mostraron la capacidad de amplificar la señal de azul de metileno mediante el efecto SERS. Al presentar una morfología esférica en la mayoría de las nanopartículas, estos resultados respaldan la teoría de que el confinamiento físico y la proximidad de las nanopartículas son cruciales para una mayor amplificación de la señal, además de que el mejoramiento químico que se produce por la interacción del grafeno

con las nanopartículas juega un papel importante en el efecto SERS. Así mismo, se determinó que el óxido de grafeno actúa aumentando el campo electromagnético debido a sus propiedades eléctricas características.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aarthy, P., & Sureshkumar, M. (2021). Green synthesis of nanomaterials: An overview. *Materials Today: Proceedings*, 47, 907–913. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.564>
- Abbas, R., Luo, J., Qi, X., Naz, A., Khan, I. A., Liu, H., Yu, S., & Wei, J. (2024). Silver Nanoparticles: Synthesis, Structure, Properties and Applications. *Nanomaterials*, 14(17), 1425. <https://doi.org/10.3390/nano14171425>
- Agarwal, V., & Zetterlund, P. B. (2021). Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 405, 127018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>
- Anju, T. R., Parvathy, S., Valiya Veettil, M., Rosemary, J., Ansalna, T. H., Shahzabanu, M. M., & Devika, S. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles from Aloe vera leaf extract and its antimicrobial activity. *Materials Today: Proceedings*, 43, 3956–3960. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.665>
- Asha, A. B., & Narain, R. (2020). Nanomaterials properties. In *Polymer Science and Nanotechnology* (pp. 343–359). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00015-7>
- Aslan, S., & Anik, Ü. (2016). Microbial glucose biosensors based on glassy carbon paste electrodes modified with Gluconobacter Oxydans and graphene oxide or graphene-platinum hybrid nanoparticles. *Microchimica Acta*, 183(1), 73–81. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1590-9>
- Aunkor, M. T. H., Mahbulul, I. M., Saidur, R., & Metselaar, H. S. C. (2016). The green reduction of graphene oxide. *RSC Advances*, 6(33), 27807–27828. <https://doi.org/10.1039/C6RA03189G>
- Awiaz, G., Lin, J., & Wu, A. (2023). Recent advances of Au@Ag core–shell SERS-based biosensors. *Exploration*, 3(1). <https://doi.org/10.1002/EXP.20220072>
- Bai, S., & Shen, X. (2012a). Graphene–inorganic nanocomposites. *RSC Adv.*, 2(1), 64–98. <https://doi.org/10.1039/C1RA00260K>
- Bai, S., & Shen, X. (2012b). Graphene–inorganic nanocomposites. *RSC Adv.*, 2(1), 64–98. <https://doi.org/10.1039/C1RA00260K>
- Baig, N., Kammakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>
- Bhushan, B. (2017). *Introduction to Nanotechnology* (pp. 1–19). https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3_1
- Bhuyan, Md. S. A., Uddin, Md. N., Islam, Md. M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. (2016). Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 6(2), 65–83. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0176-1>

- Bindhu, M. R., & Umadevi, M. (2015). Antibacterial and catalytic activities of green synthesized silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *135*, 373–378. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.07.045>
- Biswas, A., Bayer, I. S., Biris, A. S., Wang, T., Dervishi, E., & Faupel, F. (2012). Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science*, *170*(1–2), 2–27. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2011.11.001>
- Botten, D., Fugallo, G., Fraternali, F., & Molteni, C. (2015). Structural Properties of Green Tea Catechins. *The Journal of Physical Chemistry B*, *119*(40), 12860–12867. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08737>
- Brusko, V., Khannanov, A., Rakhmatullin, A., & Dimiev, A. M. (2024). Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide. *Carbon*, *229*, 119507. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119507>
- Cai, J., Wang, Y., Xi, X., Li, H., & Wei, X. (2015). Using FTIR spectra and pattern recognition for discrimination of tea varieties. *International Journal of Biological Macromolecules*, *78*, 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.03.025>
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, *81*(1), 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- Celina Selvakumari, J., Nishanthi, S. T., Dhanalakshmi, J., Ahila, M., & Padiyan, D. P. (2020). Synthesis of graphene nanosheets using *Camellia sinensis* and its electrochemical behavior for energy storage application. *Materials Chemistry and Physics*, *239*, 122001. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122001>
- Censabella, M., Torrisi, V., Compagnini, G., Grimaldi, M. G., & Ruffino, F. (2020). Fabrication of metal nanoparticles-graphene nanocomposites and study of the charge transfer effect. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, *118*, 113887. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113887>
- Cerbin-Koczorowska, M., Waszyk-Nowaczyk, M., Bakun, P., Goslinski, T., & Koczorowski, T. (2021). Current View on Green Tea Catechins Formulations, Their Interactions with Selected Drugs, and Prospective Applications for Various Health Conditions. *Applied Sciences*, *11*(11), 4905. <https://doi.org/10.3390/app11114905>
- Chaudhary, P., Mitra, D., Das Mohapatra, P. K., Oana Docea, A., Mon Myo, E., Janmeda, P., Martorell, M., Iriti, M., Ibrayeva, M., Sharifi-Rad, J., Santini, A., Romano, R., Calina, D., & Cho, W. C. (2023). *Camellia sinensis*: Insights on its molecular mechanisms of action towards nutraceutical, anticancer potential and other therapeutic applications. *Arabian Journal of Chemistry*, *16*(5), 104680. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104680>
- Cheng, X.-L., Fu, T.-R., Zhang, D.-F., Xiong, J.-H., Yang, W.-Y., & Du, J. (2023). Biomass-assisted fabrication of rGO-AuNPs as surface-enhanced Raman scattering substrates for in-situ

- monitoring methylene blue degradation. *Analytical Biochemistry*, 667, 115087. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2023.115087>
- Chettri, P., Vendamani, V. S., Tripathi, A., Singh, M. K., Pathak, A. P., & Tiwari, A. (2017). Green synthesis of silver nanoparticle-reduced graphene oxide using *Psidium guajava* and its application in SERS for the detection of methylene blue. *Applied Surface Science*, 406, 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.073>
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S. (2010). Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52–71. <https://doi.org/10.1080/10408430903505036>
- Coroş, M., Pogăcean, F., Măgeruşan, L., Socaci, C., & Pruneanu, S. (2019). A brief overview on synthesis and applications of graphene and graphene-based nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*, 13(1), 23–32. <https://doi.org/10.1007/s11706-019-0452-5>
- del Pilar Rodríguez-Torres, M., Díaz-Torres, L., & Romero-Servin, S. (2014). Heparin Assisted Photochemical Synthesis of Gold Nanoparticles and Their Performance as SERS Substrates. *International Journal of Molecular Sciences*, 15(10), 19239–19252. <https://doi.org/10.3390/ijms151019239>
- Dhand, C., Dwivedi, N., Loh, X. J., Jie Ying, A. N., Verma, N. K., Beuerman, R. W., Lakshminarayanan, R., & Ramakrishna, S. (2015). Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. *RSC Advances*, 5(127), 105003–105037. <https://doi.org/10.1039/C5RA19388E>
- Dideikin, A. T., & Vul', A. Y. (2019). Graphene Oxide and Derivatives: The Place in Graphene Family. *Frontiers in Physics*, 6. <https://doi.org/10.3389/fphy.2018.00149>
- dos Santos, F. K. F., Júnior, A. A. M. P., Filho, A. L. N., Fonseca, C. J. N., Isidorio, D. K. M., Araújo, F. de A., Oliveira, P. H. A., & Veiga Júnior, V. F. da. (2024). Graphene and Natural Products: A Review of Antioxidant Properties in Graphene Oxide Reduction. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(10), 5182. <https://doi.org/10.3390/ijms25105182>
- Dykman, L. A., & Khlebtsov, N. G. (2011). Gold nanoparticles in biology and medicine: recent advances and prospects. *Acta Naturae*, 3(2), 34–55.
- Eigler, S., & Hirsch, A. (2014). Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(30), 7720–7738. <https://doi.org/10.1002/anie.201402780>
- El-Maghrabi, N., El-Borady, O. M., Hosny, M., & Fawzy, M. (2021a). Catalytic and Medical Potential of a Phyto-Functionalized Reduced Graphene Oxide–Gold Nanocomposite Using Willow-Leaved Knotgrass. *ACS Omega*, 6(50), 34954–34966. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05596>
- El-Maghrabi, N., El-Borady, O. M., Hosny, M., & Fawzy, M. (2021b). Catalytic and Medical Potential of a Phyto-Functionalized Reduced Graphene Oxide–Gold Nanocomposite Using Willow-

- Leaved Knotgrass. *ACS Omega*, 6(50), 34954–34966.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05596>
- Falcao, E. H., & Wudl, F. (2007). Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(6), 524–531. <https://doi.org/10.1002/jctb.1693>
- Faniyi, I. O., Fasakin, O., Olofinjana, B., Adekunle, A. S., Oluwasusi, T. V., Eleruja, M. A., & Ajayi, E. O. B. (2019). The comparative analyses of reduced graphene oxide (RGO) prepared via green, mild and chemical approaches. *SN Applied Sciences*, 1(10), 1181.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1188-7>
- Feng, J., Ye, Y., Xiao, M., Wu, G., & Ke, Y. (2020). Synthetic routes of the reduced graphene oxide. *Chemical Papers*, 74(11), 3767–3783. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01196-0>
- Fisher Scientific, T. (2019). *Characterizing graphene with Raman spectroscopy*.
- Fong, K. E., & Yung, L.-Y. L. (2013). Localized surface plasmon resonance: a unique property of plasmonic nanoparticles for nucleic acid detection. *Nanoscale*, 5(24), 12043.
<https://doi.org/10.1039/c3nr02257a>
- Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L., & Ajayan, P. M. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1(5), 403–408.
<https://doi.org/10.1038/nchem.281>
- Gardea-Torresdey, J. L., Gomez, E., Peralta-Videa, J. R., Parsons, J. G., Troiani, H., & Jose-Yacaman, M. (2003). Alfalfa Sprouts: A Natural Source for the Synthesis of Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 19(4), 1357–1361. <https://doi.org/10.1021/la020835i>
- Gong, J. (2011). *Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications* (J. Gong, Ed.). InTech. <https://doi.org/10.5772/1742>
- Gong, S., & Cheng, W. (2017). One-Dimensional Nanomaterials for Soft Electronics. *Advanced Electronic Materials*, 3(3). <https://doi.org/10.1002/aelm.201600314>
- Guermoune, A., Chari, T., Popescu, F., Sabri, S. S., Guillemette, J., Skulason, H. S., Szkopek, T., & Sijaj, M. (2011). Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon*, 49(13), 4204–4210.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.054>
- Hadef, F. (2018). *An Introduction to Nanomaterials* (pp. 1–58). https://doi.org/10.1007/978-3-319-76090-2_1
- Hajiaghaalipour, F., Kanthimathi, M. S., Sanusi, J., & Rajarajeswaran, J. (2015). White tea (*Camellia sinensis*) inhibits proliferation of the colon cancer cell line, HT-29, activates caspases and protects DNA of normal cells against oxidative damage. *Food Chemistry*, 169, 401–410.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.005>
- Hammami, I., Alabdallah, N. M., jomaa, A. Al, & kamoun, M. (2021). Gold nanoparticles: Synthesis properties and applications. *Journal of King Saud University - Science*, 33(7), 101560.
<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101560>

- Haynes, C. L., Yonzon, C. R., Zhang, X., & Van Duyne, R. P. (2005). Surface-enhanced Raman sensors: early history and the development of sensors for quantitative biowarfare agent and glucose detection. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(6–7), 471–484. <https://doi.org/10.1002/jrs.1376>
- Hou, W., & Cronin, S. B. (2013). A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 23(13), 1612–1619. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202148>
- Hu, Y., & Gao, H. (2023). Chemical synthesis of reduced graphene oxide: a review. *Minerals and Mineral Materials*, 2(2). <https://doi.org/10.20517/mmm.2023.07>
- Huang, L., Weng, X., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Synthesis of iron-based nanoparticles using oolong tea extract for the degradation of malachite green. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 801–804. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.054>
- Huang, X., Qi, X., Boey, F., & Zhang, H. (2012). Graphene-based composites. *Chem. Soc. Rev.*, 41(2), 666–686. <https://doi.org/10.1039/C1CS15078B>
- Idisi, D. O., Oke, J. A., & Bello, I. T. (2021b). Graphene oxide/Au nanoparticles: Synthesis, properties, and application: A <scp>mini-review</scp>. *International Journal of Energy Research*, 45(14), 19772–19788. <https://doi.org/10.1002/er.7073>
- Ijaz, I., Gilani, E., Nazir, A., & Bukhari, A. (2020). Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 13(3), 223–245. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>
- Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 17–43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>
- Iqbal, P., Preece, J. A., & Mendes, P. M. (2012). Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches. *Supramolecular Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470661345.SMC195>
- Jabłońska, A., Jaworska, A., Kasztelan, M., Berbec, S., & Pałys, B. (2019). Graphene and Graphene Oxide Applications for SERS Sensing and Imaging. *Current Medicinal Chemistry*, 26(38), 6878–6895. <https://doi.org/10.2174/0929867325666181004152247>
- Jia, Y., & Zhang, K. (2025). A facile and green one-step synthesis of Ag/reduced graphene oxide and its application in catalysts and SERS. *RSC Advances*, 15(11), 8764–8776. <https://doi.org/10.1039/D5RA00001G>
- Jiang, H. (2011). Chemical Preparation of Graphene-Based Nanomaterials and Their Applications in Chemical and Biological Sensors. *Small*, 7(17), 2413–2427. <https://doi.org/10.1002/smll.201002352>

- Kamedulski, P., Skorupska, M., Binkowski, P., Arendarska, W., Ilnicka, A., & Lukaszewicz, J. P. (2021). High surface area micro-mesoporous graphene for electrochemical applications. *Scientific Reports*, *11*(1), 22054. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-01154-0>
- Kaniyoor, A., & Ramaprabhu, S. (2012). A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Advances*, *2*(3). <https://doi.org/10.1063/1.4756995>
- Kaur, H., Kaur, H., & Sharma, A. (2021). Study of SPR peak shifting of silver nanoparticles with change in surrounding medium. *Materials Today: Proceedings*, *37*, 3574–3576. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.584>
- Khalid Mohamed, T., Osman Widdatallah, M., Musa Ali, M., Mubarak Alhaj, A., & AbdElmagied Elhag, D. (2021). Green Synthesis, Characterization, and Evaluation of the Antimicrobial Activity of Camellia sinensis Silver Nanoparticles. *Journal of Nanotechnology*, *2021*, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2021/2867404>
- Khalil, I., Julkapli, N., Yehye, W., Basirun, W., & Bhargava, S. (2016). Graphene–Gold Nanoparticles Hybrid—Synthesis, Functionalization, and Application in a Electrochemical and Surface-Enhanced Raman Scattering Biosensor. *Materials*, *9*(6), 406. <https://doi.org/10.3390/ma9060406>
- Khalil, M. M. H., Ismail, E. H., & El-Magdoub, F. (2012). Biosynthesis of Au nanoparticles using olive leaf extract. *Arabian Journal of Chemistry*, *5*(4), 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.11.011>
- Koch, Zagórska, Marzec, & Kukula-Koch. (2019). Applications of Tea (Camellia sinensis) and its Active Constituents in Cosmetics. *Molecules*, *24*(23), 4277. <https://doi.org/10.3390/molecules24234277>
- Kolahalam, L. A., Kasi Viswanath, I. V., Diwakar, B. S., Govindh, B., Reddy, V., & Murthy, Y. L. N. (2019). Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*, *18*, 2182–2190. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.07.371>
- Krishnaraj, C., Kaliannagounder, V. K., Rajan, R., Ramesh, T., Kim, C. S., Park, C. H., Liu, B., & Yun, S.-I. (2022). Silver nanoparticles decorated reduced graphene oxide: Eco-friendly synthesis, characterization, biological activities and embryo toxicity studies. *Environmental Research*, *210*, 112864. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112864>
- Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S., & Lee, J. H. (2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, *35*(11), 1350–1375. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005>
- Lee, C.-S., Yu, S., & Kim, T. (2017). One-Step Electrochemical Fabrication of Reduced Graphene Oxide/Gold Nanoparticles Nanocomposite-Modified Electrode for Simultaneous Detection of Dopamine, Ascorbic Acid, and Uric Acid. *Nanomaterials*, *8*(1), 17. <https://doi.org/10.3390/nano8010017>

- Lee, S. H., & Jun, B.-H. (2019). Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(4), 865. <https://doi.org/10.3390/ijms20040865>
- Li, Y., Song, Q., Fan, B., & Zhang, R. (2017). Effects of reducing agents on the synthesis of Ag/rGO nanocomposites. *Materials Research Express*, 4(1), 015014. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa522e>
- Liang, X., Liang, B., Pan, Z., Lang, X., Zhang, Y., Wang, G., Yin, P., & Guo, L. (2015). Tuning plasmonic and chemical enhancement for SERS detection on graphene-based Au hybrids. *Nanoscale*, 7(47), 20188–20196. <https://doi.org/10.1039/C5NR06010A>
- Liao, R., Tang, Z., Lei, Y., & Guo, B. (2011). Polyphenol-Reduced Graphene Oxide: Mechanism and Derivatization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(42), 20740–20746. <https://doi.org/10.1021/jp2068683>
- Liu, J., He, H., Xiao, D., Yin, S., Ji, W., Jiang, S., Luo, D., Wang, B., & Liu, Y. (2018). Recent Advances of Plasmonic Nanoparticles and their Applications. *Materials*, 11(10), 1833. <https://doi.org/10.3390/ma11101833>
- Lv, H., Zhang, Y., Lin, Z., & Liang, Y. (2013). Processing and chemical constituents of Pu-erh tea: A review. *Food Research International*, 53(2), 608–618. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.02.043>
- Mageswari, A., Srinivasan, R., Subramanian, P., Ramesh, N., & Gothandam, K. M. (2016). *Nanomaterials: Classification, Biological Synthesis and Characterization* (pp. 31–71). https://doi.org/10.1007/978-3-319-48009-1_2
- Mehmood, Z., Shah, S. A. A., Omer, S., Idrees, R., & Saeed, S. (2024). Scalable synthesis of high-quality, reduced graphene oxide with a large C/O ratio and its dispersion in a chemically modified polyimide matrix for electromagnetic interference shielding applications. *RSC Advances*, 14(11), 7641–7654. <https://doi.org/10.1039/D4RA00329B>
- Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8), 486–501. <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>
- Mhlongo, J. T., Tlhaole, B., Liganiso, L. Z., Motaung, T. E., & Liganiso-Dziike, E. C. (2025). Microwave-Assisted Reduction of Graphene Oxide to Reduced Graphene Oxide. *Processes*, 13(1), 216. <https://doi.org/10.3390/pr13010216>
- Miller, A. D. (2016). Nanomedicine Therapeutics and Diagnostics are the Goal. *Therapeutic Delivery*, 7(7), 431–456. <https://doi.org/10.4155/tde-2016-0020>
- Misra, R., Acharya, S., & Sahoo, S. K. (2010). Cancer nanotechnology: application of nanotechnology in cancer therapy. *Drug Discovery Today*, 15(19–20), 842–850. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2010.08.006>
- Mukesh, R., Namita, P., & Vijay, K. J. (2012). *Camellia Sinensis* (Green Tea): A Review. *Global Journal of Pharmacology*, 6(2), 52–59.

- Muzyka, R., Drewniak, S., Pustelny, T., Chrubasik, M., & Gryglewicz, G. (2018). Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy. *Materials*, *11*(7), 1050. <https://doi.org/10.3390/ma11071050>
- Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., & Geim, A. K. (2008). Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, *320*(5881), 1308–1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>
- Noruzi, M. (2015). Biosynthesis of gold nanoparticles using plant extracts. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, *38*(1), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00449-014-1251-0>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, *306*(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Olorunkosebi, A. A., Eleruja, M. A., Adedeji, A. V., Olofinjana, B., Fasakin, O., Omotoso, E., Oyedotun, K. O., Ajayi, E. O. B., & Manyala, N. (2021). Optimization of graphene oxide through various Hummers' methods and comparative reduction using green approach. *Diamond and Related Materials*, *117*, 108456. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108456>
- Pandian, M. (2013). Development of Biogenic Silver Nano Particle from Pelargonium Graveolens Leaf Extract and their Antibacterial Activity. *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *1*(2), 57. <https://doi.org/10.11648/j.nano.20130102.13>
- Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. In *Progress in Materials Science* (Vol. 90). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>
- Paramsothy, M. (2021). Nanotechnology in Clothing and Fabrics. *Nanomaterials*, *12*(1), 67. <https://doi.org/10.3390/nano12010067>
- Paut, A., Guć, L., Vrankić, M., Crnčević, D., Šenjug, P., Pajić, D., Odžak, R., Šprung, M., Nakić, K., Marcuiš, M., Prkić, A., & Mitar, I. (2024). Plant-Mediated Synthesis of Magnetite Nanoparticles with Matricaria chamomilla Aqueous Extract. *Nanomaterials*, *14*(8), 729. <https://doi.org/10.3390/nano14080729>
- Payal, & Pandey, P. (2022). Role of Nanotechnology in Electronics: A Review of Recent Developments and Patents. *Recent Patents on Nanotechnology*, *16*(1), 45–66. <https://doi.org/10.2174/1872210515666210120114504>
- Pei, S., & Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, *50*(9), 3210–3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
- Perumal, D., Albert, E. L., & Abdullah, C. A. C. (2022). Green Reduction of Graphene Oxide Involving Extracts of Plants from Different Taxonomy Groups. *Journal of Composites Science*, *6*(2), 58. <https://doi.org/10.3390/jcs6020058>

- Pilot, R., Signorini, R., Durante, C., Orian, L., Bhamidipati, M., & Fabris, L. (2019). A Review on Surface-Enhanced Raman Scattering. *Biosensors*, *9*(2), 57. <https://doi.org/10.3390/bios9020057>
- Prasad, S. R., Kumbhar, V. B., & Prasad, N. R. (2023). Applications of Nanotechnology in Textile: A Review. *ES Food & Agroforestry*. <https://doi.org/10.30919/esfaf1019>
- Prekodravac, J. R., Kepić, D. P., Colmenares, J. C., Giannakoudakis, D. A., & Jovanović, S. P. (2021). A comprehensive review on selected graphene synthesis methods: from electrochemical exfoliation through rapid thermal annealing towards biomass pyrolysis. *Journal of Materials Chemistry C*, *9*(21), 6722–6748. <https://doi.org/10.1039/D1TC01316E>
- Pryshchepa, O., Pomastowski, P., & Buszewski, B. (2020). Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, *284*, 102246. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102246>
- Quester, K., Avalos-Borja, M., Vilchis-Nestor, A. R., Camacho-López, M. A., & Castro-Longoria, E. (2013). SERS Properties of Different Sized and Shaped Gold Nanoparticles Biosynthesized under Different Environmental Conditions by *Neurospora crassa* Extract. *PLoS ONE*, *8*(10), e77486. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0077486>
- Roco, M. C., Williams, R. S., & Alivisatos, P. (2000). Nanotechnology research directions: IWGN workshop report: vision for nanotechnology in the next decade. *Springer Science & Business Media*.
- Ronkainen, N. J., Halsall, H. B., & Heineman, W. R. (2010). Electrochemical biosensors. *Chemical Society Reviews*, *39*(5), 1747. <https://doi.org/10.1039/b714449k>
- Sadeghi, B., Rostami, A., & Momeni, S. S. (2015). Facile green synthesis of silver nanoparticles using seed aqueous extract of *Pistacia atlantica* and its antibacterial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *134*, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.078>
- Saleem, H., Haneef, M., & Abbasi, H. Y. (2018). Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, *204*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.020>
- Saleh, T. A. (2020). Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, *20*, 101067. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2020.101067>
- Saleh, T. A., & Gupta, V. K. (2016). Synthesis, Classification, and Properties of Nanomaterials. In *Nanomaterial and Polymer Membranes* (pp. 83–133). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804703-3.00004-8>
- Sarfraz, N., & Khan, I. (2021). Plasmonic Gold Nanoparticles (AuNPs): Properties, Synthesis and their Advanced Energy, Environmental and Biomedical Applications. *Chemistry – An Asian Journal*, *16*(7), 720–742. <https://doi.org/10.1002/asia.202001202>

- Saxena, S. K., Nyodu, R., Kumar, S., & Maurya, V. K. (2020). Current Advances in Nanotechnology and Medicine. In *NanoBioMedicine* (pp. 3–16). Springer Singapore.
https://doi.org/10.1007/978-981-32-9898-9_1
- Schwierz, F. (2010). Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 5(7), 487–496.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2010.89>
- Shah, B., Yin, P. T., Ghoshal, S., & Lee, K. (2013). Multimodal Magnetic Core–Shell Nanoparticles for Effective Stem-Cell Differentiation and Imaging. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(24), 6190–6195. <https://doi.org/10.1002/anie.201302245>
- Shankar, S. S., Rai, A., Ahmad, A., & Sastry, M. (2004). Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2), 496–502. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.003>
- Silverstein, R. M., & Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11), 546. <https://doi.org/10.1021/ed039p546>
- Smart, L. E., & Moore, L. E. (2005). *Solid State Chemistry*. CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/b12396>
- Srichan, C., Ekpanyapong, M., Horprathum, M., Eiamchai, P., Nuntawong, N., Phokharatkul, D., Danvirutai, P., Bohez, E., Wisitsoraat, A., & Tuantranont, A. (2016). Highly-Sensitive Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)-based Chemical Sensor using 3D Graphene Foam Decorated with Silver Nanoparticles as SERS substrate. *Scientific Reports*, 6(1), 23733.
<https://doi.org/10.1038/srep23733>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C., & Van Duyne, R. P. (2008). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1(1), 601–626.
<https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814>
- Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., Jiricek, P., & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
- Sun, H., Ge, G., Zhu, J., Yan, H., Lu, Y., Wu, Y., Wan, J., Han, M., & Luo, Y. (2015). High electrical conductivity of graphene-based transparent conductive films with silver nanocomposites. *RSC Advances*, 5(130), 108044–108049. <https://doi.org/10.1039/C5RA24650D>
- Surekha, G., Krishnaiah, K. V., Ravi, N., & Padma Suvarna, R. (2020). FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1495(1), 012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012>

- Szczygłowska, P., Feliczak-Guzik, A., & Nowak, I. (2023). Nanotechnology—General Aspects: A Chemical Reduction Approach to the Synthesis of Nanoparticles. *Molecules*, *28*(13), 4932. <https://doi.org/10.3390/molecules28134932>
- Tadi, S. R., Shenoy, A. G., Bharadwaj, A., C S, S., Mukhopadhyay, C., Sadani, K., & Nag, P. (2024). Recent advances in the design of SERS substrates and sensing systems for (bio)sensing applications: Systems from single cell to single molecule detection. *F1000Research*, *13*, 670. <https://doi.org/10.12688/f1000research.149263.1>
- Tetlow, H., Posthuma de Boer, J., Ford, I. J., Vvedensky, D. D., Coraux, J., & Kantorovich, L. (2014). Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment. *Physics Reports*, *542*(3), 195–295. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.03.003>
- Tim, B., Błaszkiwicz, P., & Kotkowiak, M. (2021). Recent Advances in Metallic Nanoparticle Assemblies for Surface-Enhanced Spectroscopy. *International Journal of Molecular Sciences*, *23*(1), 291. <https://doi.org/10.3390/ijms23010291>
- Turcheniuk, K., Boukherroub, R., & Szunerits, S. (2015a). Gold–graphene nanocomposites for sensing and biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, *3*(21), 4301–4324. <https://doi.org/10.1039/C5TB00511F>
- Turcheniuk, K., Boukherroub, R., & Szunerits, S. (2015b). Gold–graphene nanocomposites for sensing and biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, *3*(21), 4301–4324. <https://doi.org/10.1039/C5TB00511F>
- Victor Hamed, Azeez Adedayo Bankole, Odetoran Akinrotimi, & Oluwaseun Ayanleye. (2024). Silver nanoparticles (AGNPs): A review on properties and behavior of silver at the nanoscale level. *International Journal of Science and Research Archive*, *12*(2), 1267–1272. <https://doi.org/10.30574/ijsra.2024.12.2.1379>
- Villagrán, Z., Anaya-Esparza, L. M., Velázquez-Carriles, C. A., Silva-Jara, J. M., Ruvalcaba-Gómez, J. M., Aurora-Vigo, E. F., Rodríguez-Lafitte, E., Rodríguez-Barajas, N., Balderas-León, I., & Martínez-Esquivias, F. (2024). Plant-Based Extracts as Reducing, Capping, and Stabilizing Agents for the Green Synthesis of Inorganic Nanoparticles. *Resources*, *13*(6), 70. <https://doi.org/10.3390/resources13060070>
- Wang, Q., Tu, Y., Ichii, T., Utsunomiya, T., Sugimura, H., Hao, L., Wang, R., & He, X. (2017). Decoration of reduced graphene oxide by gold nanoparticles: an enhanced negative photoconductivity. *Nanoscale*, *9*(38), 14703–14709. <https://doi.org/10.1039/C7NR05143C>
- Xia, L., Chen, M., Zhao, X., Zhang, Z., Xia, J., Xu, H., & Sun, M. (2014). Visualized method of chemical enhancement mechanism on SERS and TERS. *Journal of Raman Spectroscopy*, *45*(7), 533–540. <https://doi.org/10.1002/jrs.4504>
- Xiao, G.-N., & Man, S.-Q. (2007). Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, *447*(4–6), 305–309. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.09.045>

- Xu, C., Shi, X., Ji, A., Shi, L., Zhou, C., & Cui, Y. (2015). Fabrication and Characteristics of Reduced Graphene Oxide Produced with Different Green Reductants. *PLOS ONE*, *10*(12), e0144842. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0144842>
- Xu, Y., Cao, H., Xue, Y., Li, B., & Cai, W. (2018). Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges. *Nanomaterials*, *8*(11), 942. <https://doi.org/10.3390/nano8110942>
- Yassin, M. A., Abou-Hadid, A. F., Mousa, H. M., Park, C. H., Kim, C. S., Salem, A., & Mattar, M. A. (2025). Enzymeless electrochemical detection of hydrogen peroxide using NiO octahedron decorated 3D graphene hydrogel. *Scientific Reports*, *15*(1), 28293. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-10472-6>
- Yeh, Y.-C., Creran, B., & Rotello, V. M. (2012). Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology. *Nanoscale*, *4*(6), 1871–1880. <https://doi.org/10.1039/C1NR11188D>
- Yi, T., Zhu, L., Peng, W.-L., He, X.-C., Chen, H.-L., Li, J., Yu, T., Liang, Z.-T., Zhao, Z.-Z., & Chen, H.-B. (2015). Comparison of ten major constituents in seven types of processed tea using HPLC-DAD-MS followed by principal component and hierarchical cluster analysis. *LWT - Food Science and Technology*, *62*(1), 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.01.003>
- Yin, P. T., Shah, S., Chhowalla, M., & Lee, K.-B. (2015a). Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications. *Chemical Reviews*, *115*(7), 2483–2531. <https://doi.org/10.1021/cr500537t>
- Yin, P. T., Shah, S., Chhowalla, M., & Lee, K.-B. (2015b). Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications. *Chemical Reviews*, *115*(7), 2483–2531. <https://doi.org/10.1021/cr500537t>
- Zhang, L., Gu, F., Chan, J., Wang, A., Langer, R., & Farokhzad, O. (2008). Nanoparticles in Medicine: Therapeutic Applications and Developments. *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, *83*(5), 761–769. <https://doi.org/10.1038/sj.clpt.6100400>
- Zhao, C.-Y., Cheng, R., Yang, Z., & Tian, Z.-M. (2018). Nanotechnology for Cancer Therapy Based on Chemotherapy. *Molecules*, *23*(4), 826. <https://doi.org/10.3390/molecules23040826>
- Zhen, Z., & Zhu, H. (2018). Structure and Properties of Graphene. In *Graphene* (pp. 1–12). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X>
- Zhou, Q., Jin, M., Wu, W., Fu, L., Yin, C., & Karimi-Maleh, H. (2022). Graphene-Based Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Sensing: Bibliometrics Based Analysis and Review. *Chemosensors*, *10*(8), 317. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10080317>
- Zhu, C., Guo, S., Fang, Y., & Dong, S. (2010). Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano*, *4*(4), 2429–2437. <https://doi.org/10.1021/nn1002387>

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>