

**SÍNTESIS FOTOQUÍMICA DE NANOBASTONES DE ORO Y SISTEMAS
HÍBRIDOS CON NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICACIONES COMO
SUSTRATOS SERS**

ANDREA CAROLINA TURIZO VARGAS



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**SÍNTESIS FOTOQUÍMICA DE NANOBASTONES DE ORO Y SISTEMAS
HÍBRIDOS CON NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICACIONES COMO
SUSTRATOS SERS**

ANDREA CAROLINA TURIZO VARGAS

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Directores:

GILLES HENRI GAUTHIER

Ingeniero Químico, M.Sc., Ph.D

LUIZ ORLANDO LADEIRA

Físico, M.Sc., Ph.D

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

A mis papitos por ser mi ejemplo, mi guía y mi mayor soporte. Por poner mis sueños por encima de los suyos y luchar todos los días por ellos. Por hacerme la persona que soy.

A María Paula por ser mi motivación más grande y mis ganas de ser mejor cada día. Gracias a la vida por la hermana que me dio. Para ella y por ella este logro.

A mi abi por ser la descripción del amor en persona, por ser mi angelito en la tierra, por permitirme ver la cara del orgullo y la felicidad por los logros de sus nietos.

A mi eterno amor, Iván Rene, por ser el mejor hermanito con título de primo que puedo tener.

A mi familia entera, mis tíos, mis primos y mis padrinos, por todo su amor y apoyo.

A mi mejor amiga, mi hermanita del corazón, por estar conmigo en cada momento y por enseñarme el verdadero valor de la amistad.

A mi polo a tierra, al amor lindo que Brasil me regaló, Matteo, por ser la paciencia y la tranquilidad que me falta.

A los que caminaron conmigo este camino y marcaron este proceso de cinco años, mis amigos.

AGRADECIMIENTOS

Por ser el motor de mi vida y el motivo de cada decisión, gracias a mis padres y mi hermana, por su dedicación, apoyo y sacrificios, sin ustedes nada de esto sería posible.

De forma muy especial, al profesor Gilles Gauthier por darme la oportunidad de crecer guiada por él, por depositar su confianza en mí y permitirme ampliar mis horizontes y conocimientos.

Al profesor Luiz Orlando Ladeira por acogerme en su laboratorio, por hacerme parte de su grupo de trabajo y transmitirme todo su conocimiento con la alegría y la sabiduría que lo caracteriza.

Al equipo del Laboratorio de Nanomateriales, a Loudi por su infinita paciencia, a Anna por cuidarme como si fuera mi hermana durante mi estadía en Brasil, a Nathany por su alegría y cariño hacía mí, a Erick por su astucia y dedicación. A Libia, Vania, Hudson y a Lída. Gracias por hacerme sentir como en casa.

A la Escuela de Ingeniería Química y la Universidad Industrial de Santander por ser mi segundo hogar y a todos sus profesores por cada una de las lecciones académicas y de vida que lograron trascender en mí.

A mi querida Universidade Federal de Minas Gerais, por todo lo que me permitió aprender y conocer, por ser el lugar donde realicé mi sueño y por las personas únicas que trajo a mi vida.

Por último, a aquellos que hoy puedo llamar mis amigos, por haber hecho de este camino más llevadero, por los recuerdos y los momentos invaluables que compartimos.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. METODOLOGÍA	21
1.1 SÍNTESIS FOTOQUÍMICA DE NANOBASTONES DE ORO	21
1.2 SÍNTESIS DEL SISTEMA HÍBRIDO DE NANOBASTONES DE ORO Y NANOTUBOS DE CARBONO	23
1.2.1 Transferencia a fase orgánica de los nanobastones de oro	23
1.2.2 Solubilización de los nanotubos de carbono en medio orgánico	24
1.2.3 Preparación del sistema híbrido	25
1.2.4 Evaluación del sistema GNR – CNT como sustrato para SERS	25
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
2.1 SÍNTESIS FOTOQUÍMICA DE NANOBASTONES DE ORO	27
2.2 SÍNTESIS DEL SISTEMA HÍBRIDO DE NANOBASTONES DE ORO Y NANOTUBOS DE CARBONO	30
2.2.1 Transferencia a fase orgánica de los nanobastones de oro	30
2.2.2 Solubilización de los nanotubos de carbono en medio orgánico	32
2.2.3 Preparación del sistema híbrido GNR – CNT y caracterización como sustrato para SERS	35

3. CONCLUSIONES	42
4. RECOMENDACIONES	43
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	44
BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXOS	55

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Especificaciones de los reactivos utilizados en la síntesis.	21
Tabla 2. Parámetros geométricos de los nanobastones de oro.	28
Tabla 3. Factores de amplificación calculados para cada uno de los sustratos utilizados.	41

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Representación energética de la dispersión de Rayleigh y Raman.	17
Figura 2. Representación del efecto Raman aumentado por superficie (SERS).	18
Figura 3. Diagrama de flujo de la investigación.	21
Figura 4. Espectro de absorción óptica de la dispersión de nanobastones de oro.	27
Figura 5. Características ópticas de los nanobastones de oro sintetizados, (a) suspensión coloidal, (b, c) imágenes TEM de la dispersión, (d) análisis estadístico de su relación de aspecto.	29
Figura 6. Proceso de transferencia de fase de GNR, (a) después de añadir DDT, (b) completada la transferencia, (c) después de la evaporación de la acetona.	31
Figura 7. Espectro de extinción óptica de la dispersión de GNR antes (negro) y después (rojo) de la transferencia de fase.	32
Figura 8. Diagrama TGA - DTA de los nanotubos de carbono.	33
Figura 9. Características ópticas de los nanotubos de carbono, (a) solución en tolueno, (b, c) imágenes TEM en diferentes resoluciones.	34

- Figura 10.** Espectros de absorción óptica, de los nanobastones de oro (negro), los nanotubos de carbono (rojo) y el nuevo sistema híbrido (azul). 35
- Figura 11.** Características ópticas del sistema híbrido GNR - CNT, (a) suspensión coloidal, (b, c, d) imágenes TEM en diferentes resoluciones. 37
- Figura 12.** Espectro Raman del silicio empleando una fuente de 633 nm. 38
- Figura 13.** Espectro Raman del cresil violeta empleando una fuente de 633 nm. 39
- Figura 14.** Espectro Raman del cresil violeta (rosado) y SERS usando como sustratos GNR (negro), CNT (azul) y el sistema híbrido GNR – CNT (rojo), empleando una fuente de 633 nm. 40

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Proceso de síntesis fotoquímica de nanobastones de oro	55
ANEXO B. Materiales y soluciones empleados en la síntesis fotoquímica	57
ANEXO C. Determinación del protocolo de transferencia de los nanobastones de oro a fase orgánica	62
ANEXO D. Nanotubos de carbono utilizados en la síntesis del sistema híbrido	64
ANEXO E. Análisis estadístico de los parámetros geométricos de los nanobastones de oro sintetizados	65

ABREVIATURAS

AR: Relación de aspecto

CTAB: Bromuro de cetiltrimetilamonio

CV: Violeta de cresilo

DDT: Dodecanotiol

DTA: Análisis Térmico Diferencial

GNR: Nanobastones de oro

IEF: Factor de amplificación de la señal Raman

LSPR: Resonancia de Plasmón Superficial Localizado

MWCNT: Nanotubos de carbono de paredes múltiples

RSV: Resveratrol

SERS: Espectroscopia Raman aumentada por Superficie

TEM: Microscopia Electrónica de Transmisión

TGA: Análisis Termogravimétrico

UV/VIS: Espectrofotometría en la región ultravioleta – visible

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS FOTOQUÍMICA DE NANOBASTONES DE ORO Y SISTEMAS HÍBRIDOS CON NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICACIONES COMO SUSTRATOS SERS*

AUTOR: ANDREA CAROLINA TURIZO VARGAS**

PALABRAS CLAVE: NANOBASTONES DE ORO, NANOTUBOS DE CARBONO, SÍNTESIS FOTOQUÍMICA, RESVERATROL, NANOCOMPUESTO, SERS, MEDIO ORGÁNICO, TRANSFERENCIA DE FASE.

DESCRIPCIÓN:

La espectroscopia Raman aumentada por superficie (SERS) se ha posicionado como una de las técnicas de análisis más importantes en la actualidad, siendo ampliamente aplicada en estudios fisicoquímicos, nanotecnológicos y de ciencias de los materiales. Esta tecnología presenta características únicas de sensibilidad, selectividad y especificidad, que le han permitido ser utilizada en el estudio de una extensa gama de muestras orgánicas, inorgánicas, biológicas y no biológicas. Las ventajas que caracterizan a este método, se deben a la implementación de nanopartículas metálicas como soportes en donde las moléculas a analizar se absorben, lo que provoca un aumento significativo en la señal Raman de la muestra, gracias a la amplificación del campo electromagnético local en la superficie de las nanoestructuras, debido a la resonancia de plasmón localizada. Teniendo en cuenta esto, la fabricación y análisis de los compuestos empleados como sustratos para SERS se han convertido en objeto de una intensa investigación con énfasis en la mejora de sus propiedades ópticas y plasmónicas.

El presente trabajo busca desarrollar una nueva ruta de síntesis de sistemas híbridos de nanobastones de oro (GNR), sintetizados por vía fotoquímica usando resveratrol como agente reductor y transferidos a fase orgánica, y nanotubos de carbono (CNT), solubilizados en tolueno, para aplicaciones como sustratos para SERS. Como resultados se muestran la efectividad de la síntesis fotoquímica para la producción de nanobastones de oro y las interacciones de tipo “*hot spot*” creadas a partir de la fabricación del nanocompuesto GNR – CNT, que permiten obtener un factor de amplificación de la señal Raman en la molécula de cresil violeta de hasta seis (6) órdenes de magnitud.

*Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico.

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: PhD. Gilles Henri Gauthier, PhD. Luiz Orlando Ladeira.

ABSTRACT

TITLE: PHOTOCHEMICAL SYNTHESIS OF GOLD NANORODS AND NANOCOMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES FOR SERS SUBSTRATES APPLICATIONS*

AUTHOR: ANDREA CAROLINA TURIZO VARGAS**

KEYWORDS: GOLD NANORODS, CARBON NANOTUBES, PHOTOCHEMICAL SYNTHESIS, RESVERATROL, NANOCOMPOSITE, SERS, ORGANIC SOLVENT, PHASE TRANSFER.

DESCRIPTION:

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) has currently pointed out as one of the most important analysis techniques, being widely applied in physico-chemical, nanotechnology and materials science studies. This technology has unique characteristics of sensitivity, selectivity and specificity that enabled it to be used in study in a wide range of organic, inorganic, biological and non-biological samples. The advantages that characterize this method are the implementation of metal nanoparticles in support, where the molecules which have to be analyzed get absorbed. That causes a significant increase in the Raman signal of the sample, thanks to the amplification of the local electromagnetic field on the surface of nanostructures caused by the localized plasmon resonance. Considering this, fabrication and analysis of the compounds used as substrates for SERS became the object of an intensive research focused on the improvement of their optical and plasmonic properties.

This work search for the development of a new route of synthesis of hybrid systems of gold nanorods (GNR), synthesized photochemically using resveratrol as a reductant and transferred to organic phase and carbon nanotubes (CNT), solubilized in toluene, for the applications as SERS substrates. The results show the effectiveness of the photochemical synthesis for the production of gold nanorods and "hot spot" interactions created in the fabrication of the nanocomposite GNR - CNT, that allow an intensity enhancement factor of Raman signal on the molecule of cresyl violet up to six (6) orders of magnitude.

*Bachelor Thesis to qualify for the degree in Chemical Engineering.

**Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Directors: PhD. Gilles Henri Gauthier, PhD. Luiz Orlando Ladeira.

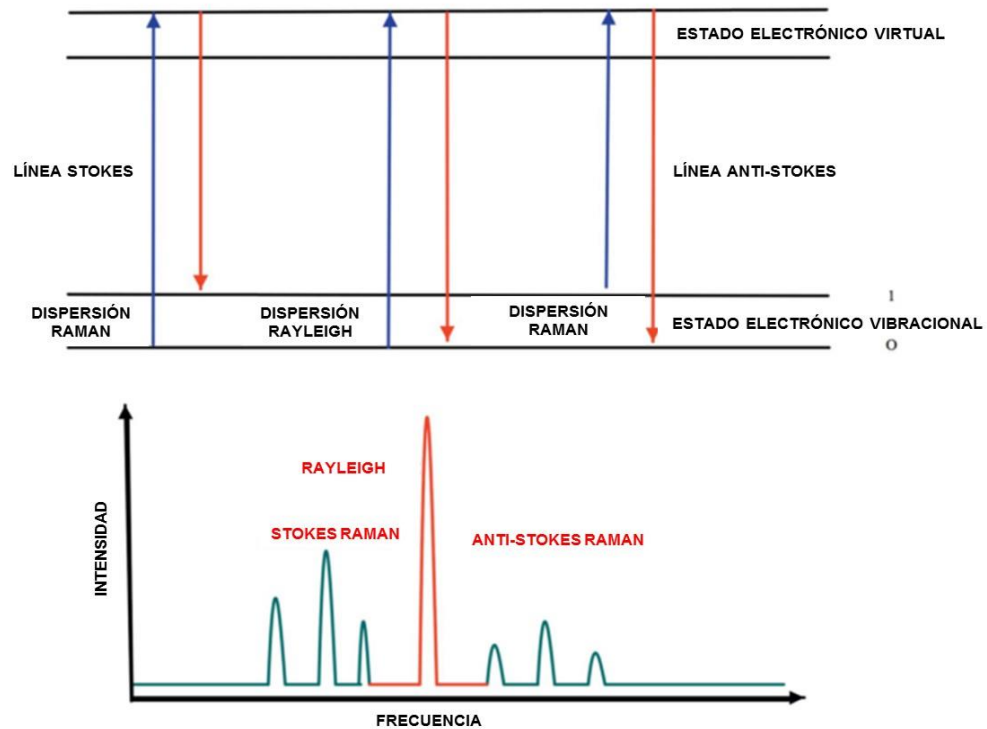
INTRODUCCIÓN

La espectroscopia Raman es una técnica óptica empleada para el análisis cualitativo y cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico [1]. Para llevar a cabo dicho análisis, se incide sobre el material a estudiar con un haz de luz monocromática, generalmente un rayo láser, y se examina el comportamiento de la luz dispersada en este proceso. Aunque la mayoría de la luz se dispersa elásticamente, describiendo un fenómeno conocido como dispersión de Rayleigh; un pequeño porcentaje de ésta lo hace de forma inelástica, experimentando algunos cambios de frecuencia que dependen de las propiedades vibracionales de cada material y que dan origen a la dispersión Raman [2-3]. Durante el proceso de dispersión inelástico, las moléculas pueden ganar o perder energía, generando desplazamientos de los fotones hacia longitudes de onda más largas (Stokes) o más cortas (anti-Stokes), respectivamente [4]. El principio energético en el que se basa la espectroscopia Raman, se representa gráficamente en la Figura 1.

Dado que cada molécula posee frecuencias de vibración particulares, es posible identificar y caracterizar cada una de ellas mediante espectroscopia Raman, motivo por el cual esta técnica es ampliamente utilizada en diversos campos de aplicación como la petroquímica, biomedicina, alimentos y medio ambiente [5]. Sus principales ventajas radican en que no es necesaria ninguna preparación de la muestra a estudiar y que se trata de un proceso no destructivo que permite el análisis de materiales orgánicos e inorgánicos en cualquier estado: líquido, sólido o gaseoso, lo que le concede superioridad sobre otras técnicas de caracterización, como la difracción de rayos X y la espectroscopia de infrarrojo [6]. Sin embargo; su baja sensibilidad, poca selectividad y el hecho de que su señal puede verse

afectada por posibles fluorescencias, constituyen fuertes desventajas que dificultan su aplicación en la mayoría de los casos [7].

Figura 1. Representación energética de la dispersión de Rayleigh y Raman.

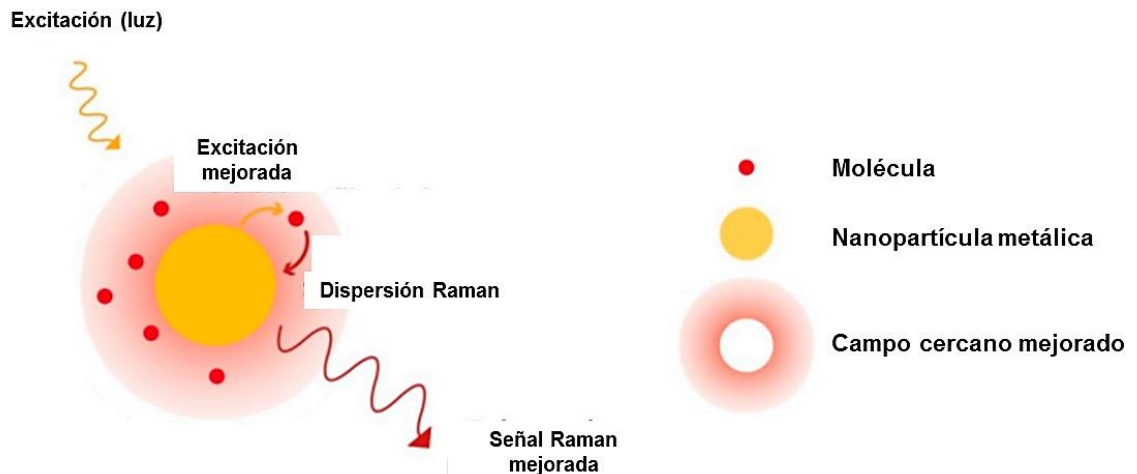


Tomada y adaptada de referencia [4].

Debido a los problemas identificados en la espectroscopia Raman, una nueva técnica espectroscópica de Raman mejorada por superficie, conocida como SERS (**S**urface-**E**nhanced **R**aman **S**cattering), ha despertado gran interés gracias a sus innumerables ventajas; entre las cuales se destacan su alta sensibilidad, su capacidad de proporcionar información química específica sobre los componentes de un material, y su aplicabilidad en una amplia gama de muestras biológicas y no biológicas [8-9]. Dichas ventajas están fuertemente ligadas al principio de

funcionamiento del método SERS, que consiste en la implementación de nanopartículas metálicas como soportes para las moléculas a estudiar a través de la técnica Raman convencional [10]. De esta forma, como se observa en la Figura 2, la incidencia del haz de luz monocromática en la muestra genera intensificaciones del campo electromagnético local en las proximidades de la nanoestructura, debido a la excitación resonante de los plasmones superficiales (LSP) soportados por ésta, de tal manera que las moléculas localizadas en la superficie de la partícula son, a su vez, excitadas por este campo mejorado; generando la dispersión de una señal Raman de hasta 6 a 10 órdenes de magnitud mayor a la obtenida por medio de la técnica tradicional [11-13].

Figura 2. Representación del efecto Raman aumentado por superficie (SERS).



Tomada y adaptada de referencia [13].

Según lo discutido anteriormente, las ventajas que caracterizan a la técnica SERS dependen estrechamente de las propiedades morfológicas de las nanoestructuras metálicas empleadas como sustratos, tales como su tamaño y forma, así como de sus propiedades ópticas y plasmónicas. Por tal razón, la elección del tipo de

partícula a utilizar como superficie, desde su composición química hasta su proceso de síntesis, se ha convertido en uno de los aspectos más importantes a tratar a la hora de someter un material a espectroscopia SERS [14]. Actualmente, los nanobastones de oro (GNR – **G**old **N**anorods) y los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT – **M**ulti-**W**alled **C**arbon **N**anotubes) se han convertido en los nanomateriales más utilizados como sustratos para SERS, debido a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas [15-16].

Por su parte, las nanopartículas de oro presentan bandas de absorción intensas en la región ultravioleta – visible, que aparecen cuando la frecuencia del fotón incidente está en resonancia con la oscilación colectiva de los electrones de conducción. Este fenómeno se manifiesta en una enorme amplificación del campo electromagnético en la superficie de la nanopartícula metálica, provocando la amplificación de la señal Raman de las moléculas adsorbidas en ella [17]. Por otro lado, los nanotubos de carbono son el nanomaterial más adecuado para aplicaciones de almacenamiento y conversión de energía, catálisis, detección, diagnóstico médico y tratamiento, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y térmicas [18]. Teniendo en cuenta lo anterior, la síntesis de nuevas estructuras híbridas GNR – CNT, que permitan combinar las propiedades únicas de las nanopartículas de oro y las nanoestructuras de carbono, se proyecta como uno de los desafíos más grandes e importantes para la creación de sustratos apropiados para la técnica SERS [19].

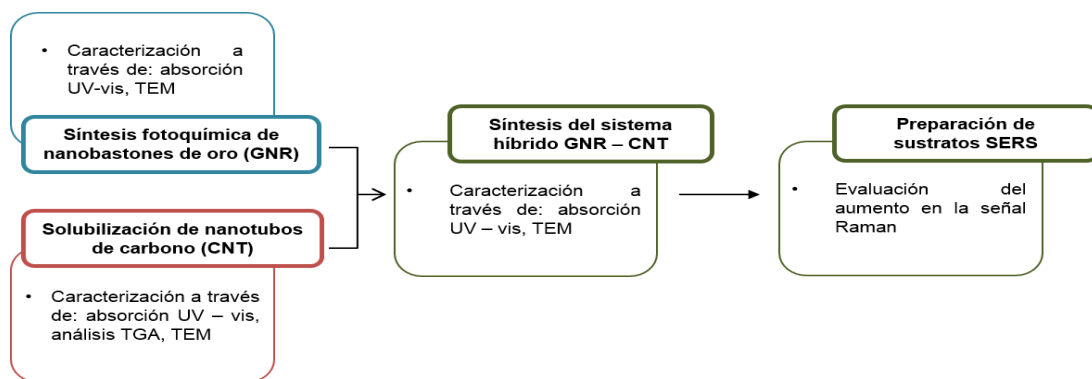
Por tal razón, en el presente trabajo se busca desarrollar una nueva ruta de síntesis en medio orgánico de sistemas híbridos de nanobastones de oro y nanotubos de carbono para aplicaciones como sustratos para SERS. Dicho proceso se realiza a partir de GNR sintetizados por vía fotoquímica, usando como agente reductor un polifenol de origen natural llamado resveratrol, hecho que no

ha sido reportado anteriormente en la literatura, y transferidos a fase orgánica, debido a que en este medio se puede alcanzar una mayor concentración de nanopartículas metálicas y se incrementa la posibilidad de interacción con los nanotubos de carbono, gracias a la eliminación de las interacciones iónicas con las moléculas de agua [20-21]. Asimismo, se ha demostrado que al llevarse a cabo la síntesis del compuesto híbrido en fase orgánica, las partículas se acomodan en forma de monocapas densas, lo que resulta en un acoplamiento plasmónico extenso, conocido como “*hot spot*” que las convierte en sustratos eficientes para espectroscopia SERS [22].

1. METODOLOGÍA

La metodología empleada durante el trabajo se muestra en la Figura 3.

Figura 3. Diagrama de flujo de la investigación.



1.1 SÍNTESIS FOTOQUÍMICA DE NANOBASTONES DE ORO

Para llevar a cabo la síntesis de nanobastones de oro por vía fotoquímica, se utilizaron los reactivos enlistados en la Tabla 1.

Tabla 1. Especificaciones de los reactivos utilizados en la síntesis.

Reactivo	Fórmula Molecular	Pureza	Origen	Rol
Ácido tetracloroáurico	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99,9%	Laboratorio	Precursor de iones Au
Bromuro de cetiltrimetilamonio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	99%	Sigma-Aldrich ®	Agente tensoactivo
Nitrato de plata	AgNO_3	≥99,9%	Sigma-Aldrich ®	Promotor del crecimiento de GNR
Resveratrol	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$	99,5%	Comercial	Agente reductor
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	≥99,5%	Sigma-Aldrich ®	Suministra radical libre

Inicialmente, 0,875 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), se solubilizaron en 20 mL de agua desionizada (120 mM) y se colocaron bajo agitación magnética y calentamiento a 50 °C (C-MAG HS 7, IKA®), hasta obtener una solución transparente. Una vez completada la homogeneización de la solución, se suspendió el calentamiento y sobre ésta se adicionaron 10 mL de solución 4,5 mM de ácido tetracloroáurico, preparada en el laboratorio siguiendo el protocolo propuesto por Conde [23] y Pieroni [24] en estudios previos, y, se continuó agitando hasta alcanzar una solución de color rojizo. En seguida, 0,4 mg de nitrato de plata se solubilizaron en 2 mL de agua desionizada (1,2 mM) y se adicionaron al complejo oro – CTAB. Por último, 20 mg de resveratrol (RSV) se solubilizaron en 1,2 mL de acetona (2,6 mM) y se colocaron en la solución precursora del crecimiento de los nanobastones de oro haciendo que ésta cambiara de color a amarillo intenso, debido al cambio de estado de oxidación de Au^{+3} hacia Au^{+1} [25].

Para conseguir la formación de los nanobastones, el oro debe encontrarse en su forma metálica, es decir Au^0 , estado que se alcanza mediante la reducción fotoquímica de la suspensión preparada [26]. Por tal motivo, una vez homogeneizada la solución, se colocó dentro de un tubo de cuarzo que fue irradiado por una lámpara de luz ultravioleta (UV) durante 90 minutos; tiempo en el cual se produjo el crecimiento de los nanobastones de oro, lo cual se evidenció en el cambio de color de la solución a azul. Después de esto, se retiró la suspensión del contenedor y se purificó para eliminar las micelas de CTAB y concentrar las nanopartículas centrifugando 3 veces a 7.000 rpm durante 15 minutos (Centrífuga Legend Mach 1.6, Sorvall), descartando el sobrenadante y re-suspendiendo el precipitado en agua desionizada. En el Anexo A se incluyen esquemas ilustrativos del proceso de síntesis fotoquímica de nanobastones de oro y en el Anexo B se incluyen fotos de los materiales y soluciones empleados en la síntesis.

Como métodos de caracterización se utilizaron la espectrofotometría en la región ultravioleta visible (UV/VIS), para ubicar las dos bandas de absorción óptica características de los nanobastones de oro, y la microscopia electrónica de transmisión (TEM), para conocer el tamaño y forma de las partículas sintetizadas. Para la primera técnica, las medidas fueron realizadas con un Espectrofotómetro Rayleigh VIS 723-G en la región del ultravioleta – visible – infrarrojo próximo (400 – 1000 nm), en el Laboratorio de Nanomateriales de la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG), empleando agua desionizada como referencia. Y para la segunda, las imágenes se obtuvieron del Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai G2-20 – SuperTwin FEI – 200 kV proporcionado por el Centro de Microscopia de la UFMG.

1.2 SÍNTESIS DEL SISTEMA HÍBRIDO DE NANOBASTONES DE ORO Y NANOTUBOS DE CARBONO

Para la síntesis de los híbridos de nanobastones de oro y nanotubos de carbono fue desarrollado un nuevo protocolo que se explica a continuación.

1.2.1 Transferencia a fase orgánica de los nanobastones de oro Una vez preparada la suspensión de nanobastones de oro, se procedió a transferir las nanopartículas que se encontraban en medio acuoso a medio orgánico, en este caso tolueno. Para determinar la mejor combinación entre las cantidades a utilizar de las soluciones que intervienen en el proceso de transferencia, se realizaron tres (3) pruebas experimentales preliminares (mostradas en el Anexo C) que arrojaron como mejor resultado el protocolo que se explica a continuación.

Inicialmente, se mezclaron 4 mL de GNR sin centrifugar con 2 mL de 1-dodecanotiol (DDT - $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich ®) en un tubo de ensayo, con el fin de que éste entrara a ocupar el lugar del CTAB en la suspensión. Después de un poco de agitación manual, el siguiente paso consistió en la adición de acetona, aproximadamente 9 mL, hasta que se observó una clara distinción entre la fase orgánica y la acuosa, esta última se mostró incolora una vez la transferencia se completó. Por último, la suspensión de GNR en acetona se re-dispersó en 2 mL de tolueno ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich ®) y esta mezcla se colocó en un baño María a 60 °C por 1 hora, para eliminar la acetona restante de la solución de tolueno – GNR. La solución de nanobastones de oro en medio orgánico se caracterizó mediante espectrofotometría UV/VIS, empleando tolueno como muestra de referencia, para determinar si sus propiedades ópticas mostraban algún cambio relevante después de la transferencia de fase.

1.2.2 Solubilización de los nanotubos de carbono en medio orgánico Los nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT) utilizados en esta investigación fueron obtenidos del Laboratorio de Nanomateriales de la UFMG. Tratándose del lote NTC - 00325 de alta pureza, producido por el método de Deposición Química de Vapor (CVD) usando el catalizador padrón CAT – 00113, que se muestra en el Anexo D.

Ya que la suspensión de GNR fue transferida a medio orgánico, se requiere que los nanotubos de carbono se encuentren en el mismo medio, antes de efectuar la mezcla de las dos sustancias. Para esto, en primer lugar, 2 g de CNT fueron llevados a una mufla, utilizando como medio el aire, a 290 °C durante 1 hora para retirar el carbón amorfo y cualquier tipo de contaminante que se encontrara en la muestra. Después, 0,4 mg de CNT pre-tratado se suspendieron en 10 mL de tolueno con ayuda de ultrasonido (FS30, Fisher Scientific) durante 1 hora.

Los nanotubos de carbono fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) realizados con el equipo DTG – 60H acoplado con DTA (Shimadzu) del Laboratorio de Nanomateriales; utilizando como atmosfera el aire, una tasa de flujo de 100 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura máxima de 900 °C. Adicionalmente se realizaron medidas de absorción óptica y espectroscopia TEM para determinar la morfología de las partículas.

1.2.3 Preparación del sistema híbrido Una vez listas las soluciones precursoras del sistema híbrido, se colocó la suspensión de GNR en tolueno bajo agitación magnética a 60 °C durante 1 hora, para garantizar completa homogeneización. Posteriormente, en un recipiente de vidrio se colocó 1 mL de CNT y sobre éste se añadieron 2 mL de GNR, manteniendo la agitación por 15 minutos. Para caracterizar el sistema híbrido fueron realizadas medidas de absorción óptica e imágenes TEM.

1.2.4 Evaluación del sistema GNR – CNT como sustrato para SERS Después de sintetizado el nuevo híbrido, fue sometido a pruebas para comprobar su capacidad de aumento en la señal Raman. Para esto, en primer lugar, se realizó la calibración del equipo de medición utilizando una muestra de silicio (Si) como espectro de referencia, que permitió verificar el sistema y realizar ajustes del desplazamiento Raman de los picos obtenidos. Posteriormente, se utilizó una solución de violeta de cresilo (CV, 97%, Sigma-Aldrich ®), en etanol, como colorante patrón para la espectroscopia. La elección de esta molécula como

modelo, se debió al hecho de que presentan una señal Raman característica y ampliamente estudiada.

Las medidas de los espectros Raman del CV fueron recolectadas utilizando el Espectrofotómetro Andor™ Technology-Sharmrock SR-303i, en el Laboratorio de Nanoespectroscopia (LabNS) de la UFMG, empleando un láser de 633 nm, objetivo 40x y tiempo de adquisición de 10 s con 3 acumulaciones. En este caso la concentración de CV fue de 10^{-3} M.

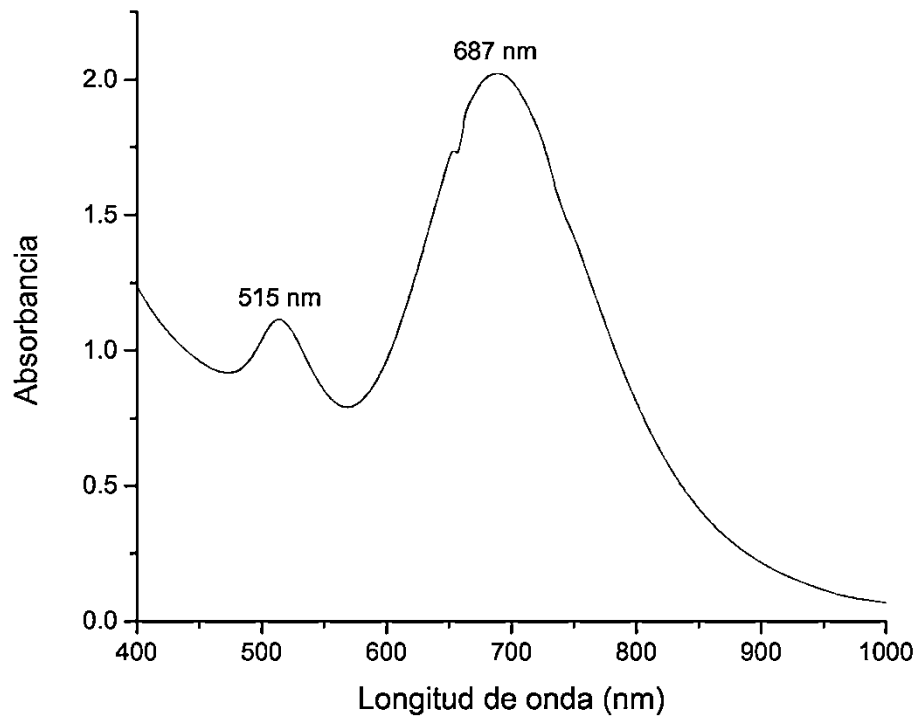
Para las medidas de SERS, se utilizó el mismo equipo y las mismas especificaciones empleadas para los espectros Raman. Las muestras para estas pruebas fueron preparadas colocando 20 μ L del colorante CV (10^{-6} M) sobre el sistema híbrido que actúa como sustrato.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 SÍNTESIS FOTOQUÍMICA DE NANOBASTONES DE ORO

La solución de nanobastones de oro obtenida mediante el método fotoquímico se somete a espectrofotometría UV/VIS y el resultado obtenido se muestra en la Figura 4.

Figura 4. Espectro de absorción óptica de la dispersión de nanobastones de oro.



El espectro mostrado en la Figura 4 evidencia dos picos de absorción óptica producto de la resonancia de plasmón de los ejes transversal y longitudinal de los

nanobastones de oro, ubicados en 515 y 687 nm, respectivamente. La baja intensidad de la primera banda, en comparación con la segunda, permite confirmar la efectividad de la síntesis para la producción de nanobastones de oro [27].

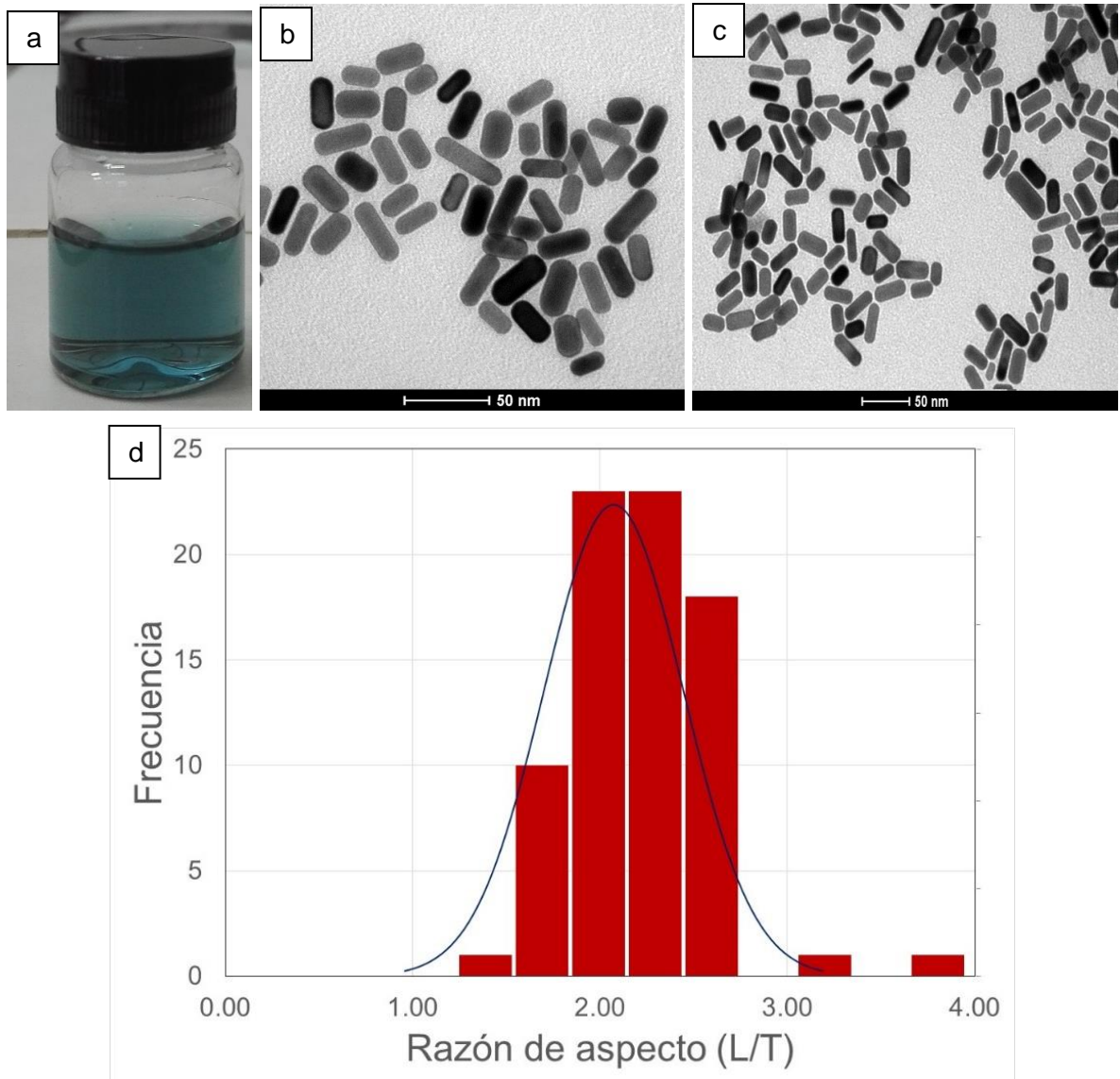
Por otro lado, a partir de la localización de la banda de resonancia plasmónica longitudinal (LSPR) es posible determinar un valor aproximado para la relación de aspecto de los nanobastones de oro (AR), definida como la razón entre la longitud y el ancho de las partículas, debido a la dependencia directa entre estos dos parámetros [28]. Según estudios previos, bandas LSPR centradas entre 680-700 nm son características de suspensiones coloidales de color azul y están asociadas a valores AR promedio entre 2 y 2,5 [27, 29].

Las imágenes mostradas en la Figura 5, corroboran las afirmaciones discutidas anteriormente. La Figura 5a muestra el color azul de la suspensión coloidal de GNR analizada y las Figuras 5b y 5c evidencian el crecimiento de nanobastones de oro y permiten realizar un análisis estadístico de la relación de aspecto de los mismos, cuyos resultados se muestran en la Figura 5d. De igual manera, en la Tabla 2, se presentan los parámetros geométricos calculados por medio de análisis estadístico para los nanobastones de oro, a partir de las imágenes TEM obtenidas y con ayuda del programa de Java, ImageJ.

Tabla 2. Parámetros geométricos de los nanobastones de oro.

Parámetros geométricos	Valor
Diámetro promedio (D)	13,32 ± 1,74 nm
Longitud promedio (L)	27,30 ± 4,23 nm
Relación de aspecto (AR=L/D)	2,07 ± 0,37

Figura 5. Características ópticas de los nanobastones de oro sintetizados, (a) suspensión coloidal, (b, c) imágenes TEM de la dispersión, (d) análisis estadístico de su relación de aspecto.



El histograma y la curva de distribución normal mostrados en la Figura 5d, demuestran que la relación de aspecto de los nanobastones de oro es aproximadamente igual a 2,1, lo que concuerda con los datos consultados en la

literatura. Adicionalmente, con ayuda de este parámetro y las imágenes TEM obtenidas, se puede afirmar que las partículas sintetizadas son adecuadas para el desarrollo de sustratos SERS, ya que se ha demostrado que GNR pequeños y gruesos producen un aumento significativo en la intensidad Raman, comparado con partículas de tamaño mayor [30]. En el Anexo E se muestra el proceso de cálculo mediante el cual fue obtenido este gráfico y se incluyen los análisis estadísticos para la longitud y el diámetro de las partículas.

Después de realizar el análisis morfológico de los nanobastones de oro, enfocado en las especificaciones que la espectrofotometría SERS requiere, se procedió a analizar los resultados obtenidos para el sistema híbrido GNR – CNT.

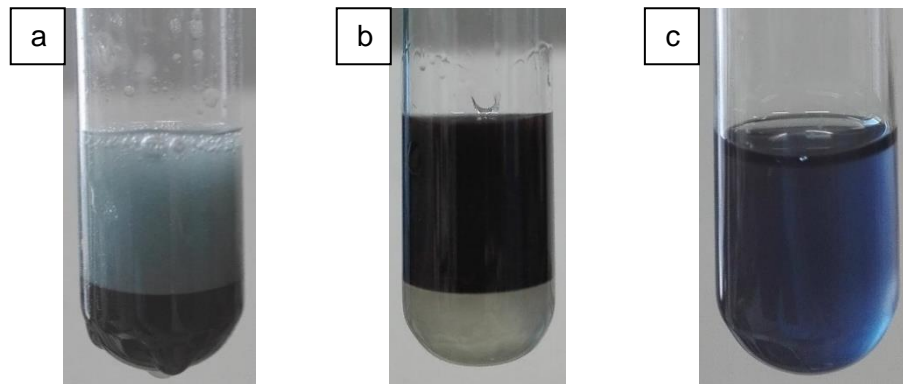
2.2 SÍNTESIS DEL SISTEMA HÍBRIDO DE NANOBASTONES DE ORO Y NANOTUBOS DE CARBONO

2.2.1 Transferencia a fase orgánica de los nanobastones de oro La Figura 6 muestra las etapas más relevantes del proceso de transferencia de fase de los nanobastones de oro.

En las imágenes mostradas en las Figuras 6b y 6c, se evidencia que la transferencia de las nanopartículas de la fase acuosa a tolueno es completa y que la solubilidad de los nanobastones de oro se mantiene una vez estos se encuentran en medio orgánico. Esto se debe, por un lado, a la correcta elección del nuevo agente de ligación (DDT), ya que este compuesto puede unirse covalentemente a las nanoestructuras por medio de un enlace Au-S [31]. Así como, por otra parte, a la completa agitación de la solución en el momento en que

se agrega el DDT (Figura 5a), pues esto genera un contacto íntimo entre el nuevo ligando y las partículas de oro, lo cual facilita la transferencia en las etapas siguientes [20].

Figura 6. Proceso de transferencia de fase de GNR, (a) después de añadir DDT, (b) completada la transferencia, (c) después de la evaporación de la acetona.

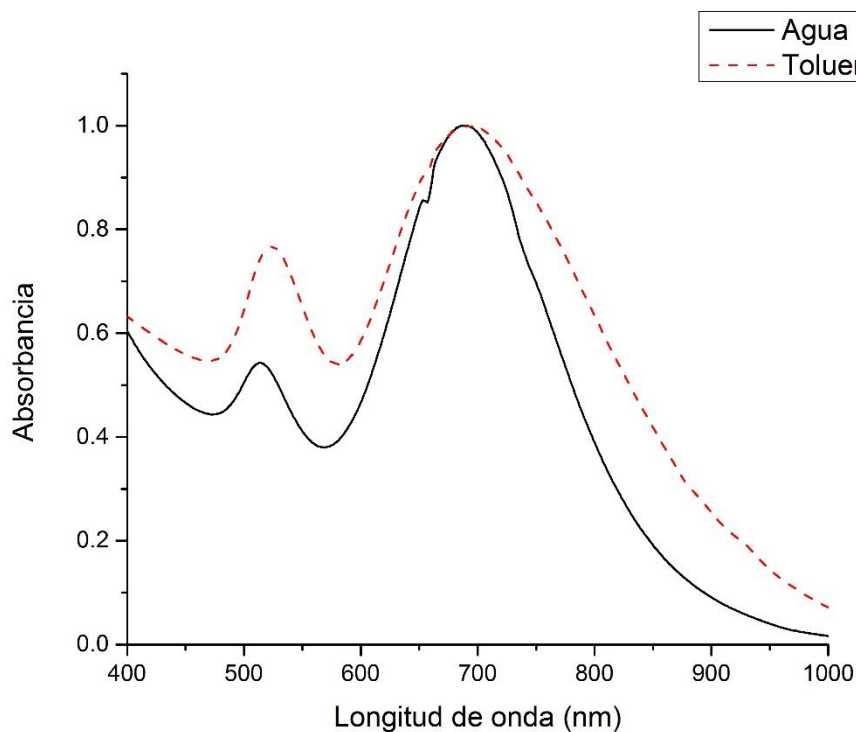


Ahora bien, se requiere comprobar si las propiedades ópticas de la suspensión coloidal presentan algún cambio después de realizada la transferencia. El espectro de absorción normalizado, mostrado en la Figura 7, permite observar que el perfil de absorbancia de los nanobastones de oro después de la transferencia, presenta un desplazamiento hacia longitudes de onda más largas, conocido como *redshift*. Lo anterior se debe a que la resonancia plasmónica es muy sensible al índice de refracción del medio, el cual varía considerablemente de fase acuosa a fase orgánica [32].

A pesar del desplazamiento mostrado en el perfil de absorción de los nanobastones en tolueno, se evidencia que este solvente no altera considerablemente la posición de la banda LSPR y, por lo tanto, se espera que la

razón de aspecto de las partículas se mantenga. Por otro lado, el claro ensanchamiento del pico longitudinal se traduce en una agregación de las nanopartículas durante la transferencia, debido al uso de diversos solventes y al proceso de calentamiento al que es sometida la suspensión para eliminar la acetona; sin embargo, dicha agregación es pequeña y se considera intrínseca al proceso de cambio de fase [33].

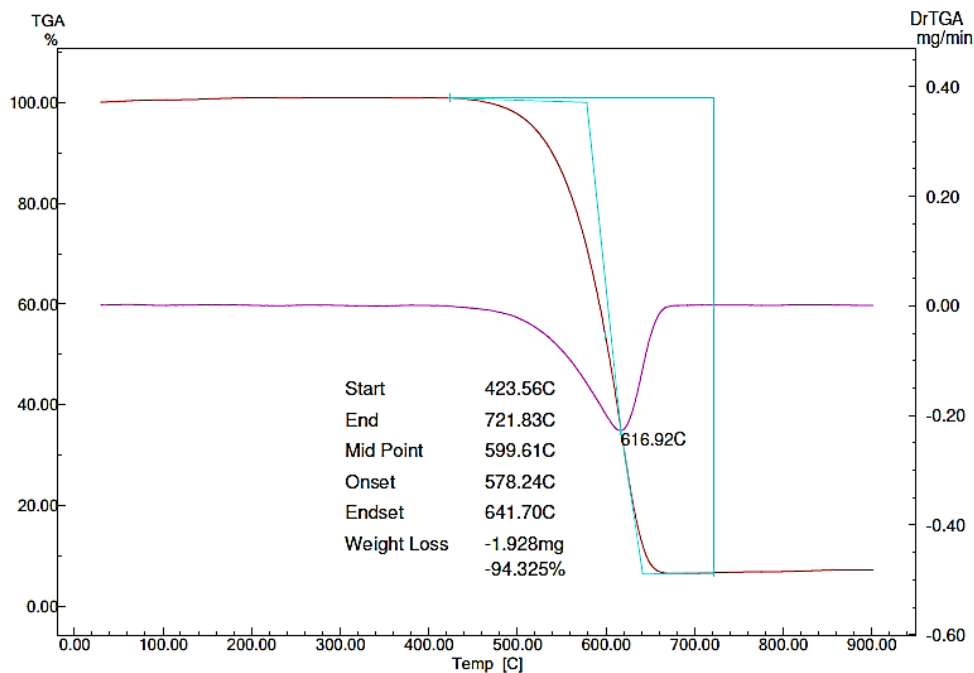
Figura 7. Espectro de extinción óptica de la dispersión de GNR antes (negro) y después (rojo) de la transferencia de fase.



2.2.2 Solubilización de los nanotubos de carbono en medio orgánico Para la síntesis del sistema híbrido GNR – CNT, el nanotubo de carbono utilizado debe ser no funcionalizado y de baja solubilidad. Esto se hace necesario, debido a que las nanopartículas de oro utilizadas, presentan un valor de potencial zeta bastante

grande [34]; mientras que los nanotubos de carbono sin carboxilos presentan un potencial zeta pequeño, que aumenta a medida que éstos se funcionalizan [35]. Teniendo en cuenta lo anterior, al mezclar los nanobastones de oro con los nanotubos de carbono sin funcionalizar, la interacción entre ellos estará favorecida en comparación con la interacción con el medio, lo cual favorecerá la síntesis del híbrido. En la Figura 8 se muestra el gráfico producto del análisis TGA – DTA de los nanotubos de carbono utilizados para la síntesis del híbrido GNR – CNT.

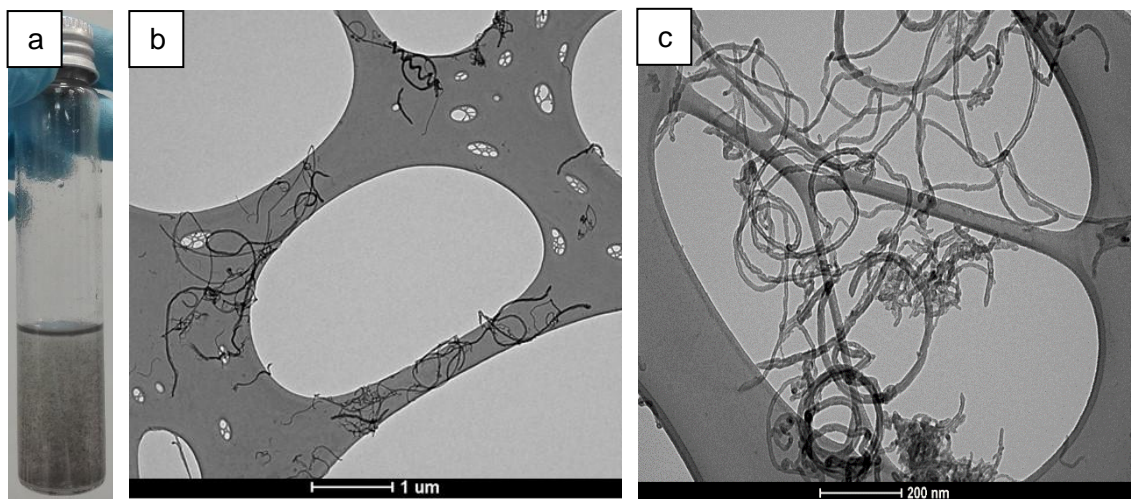
Figura 8. Diagrama TGA - DTA de los nanotubos de carbono.



La curva TGA de la muestra (línea roja), evidencia el porcentaje de pérdida de masa de nanotubo de carbono, cuando éste es quemado completamente. Según la información proporcionada por este gráfico, dicha pérdida es igual al 94,3% de la cantidad inicial de CNT. Por otro lado, el diagrama DTA (línea rosa) representa

las temperaturas exactas en donde la pérdida comienza, se hace máxima y termina, dichos valores son 578, 617 y 642 °C, respectivamente. El perfil de la Figura 8 muestra una única pérdida, debido a que el nanotubo de carbono analizado no se encuentra carboxilado y, por lo tanto, no presenta grupos funcionales que puedan ser eliminados a temperaturas diferentes a las mostradas en el análisis. Adicionalmente, las imágenes presentadas en la Figura 9 permiten confirmar las afirmaciones realizadas en las discusiones anteriores.

Figura 9. Características ópticas de los nanotubos de carbono, (a) solución en tolueno, (b, c) imágenes TEM en diferentes resoluciones.

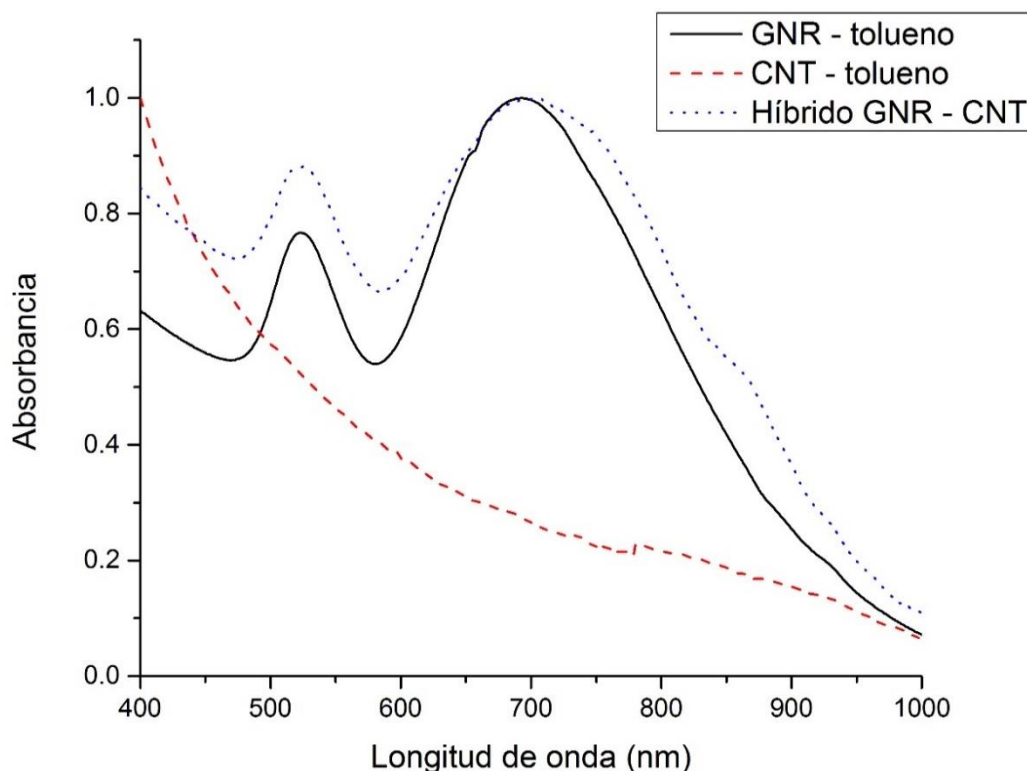


Las imágenes TEM mostradas en las Figuras 9b y 9c, permiten conocer la morfología de los nanotubos de carbono utilizados. En éstas, se observan arreglos de tubos de gran longitud, lo que corrobora la no funcionalización de los mismos, dado que el proceso de carboxilación involucra la interacción de los nanotubos con ácidos fuertes, como sulfúrico y nítrico, provocando la división de las cadenas de CNT en estructuras de menor longitud [36] y aumentando la solubilidad de éstos gracias al incremento en su potencial zeta [37]. Esta última afirmación se

comprueba con la ayuda de la Figura 9a, que muestra la baja solubilidad de las partículas de carbono.

2.2.3 Preparación del sistema híbrido GNR – CNT y caracterización como sustrato para SERS Después de analizar las características de los componentes del nuevo compuesto híbrido, y cómo éstas favorecen el aumento de la señal Raman, se procede a mostrar los resultados obtenidos para el sistema GNR – CNT.

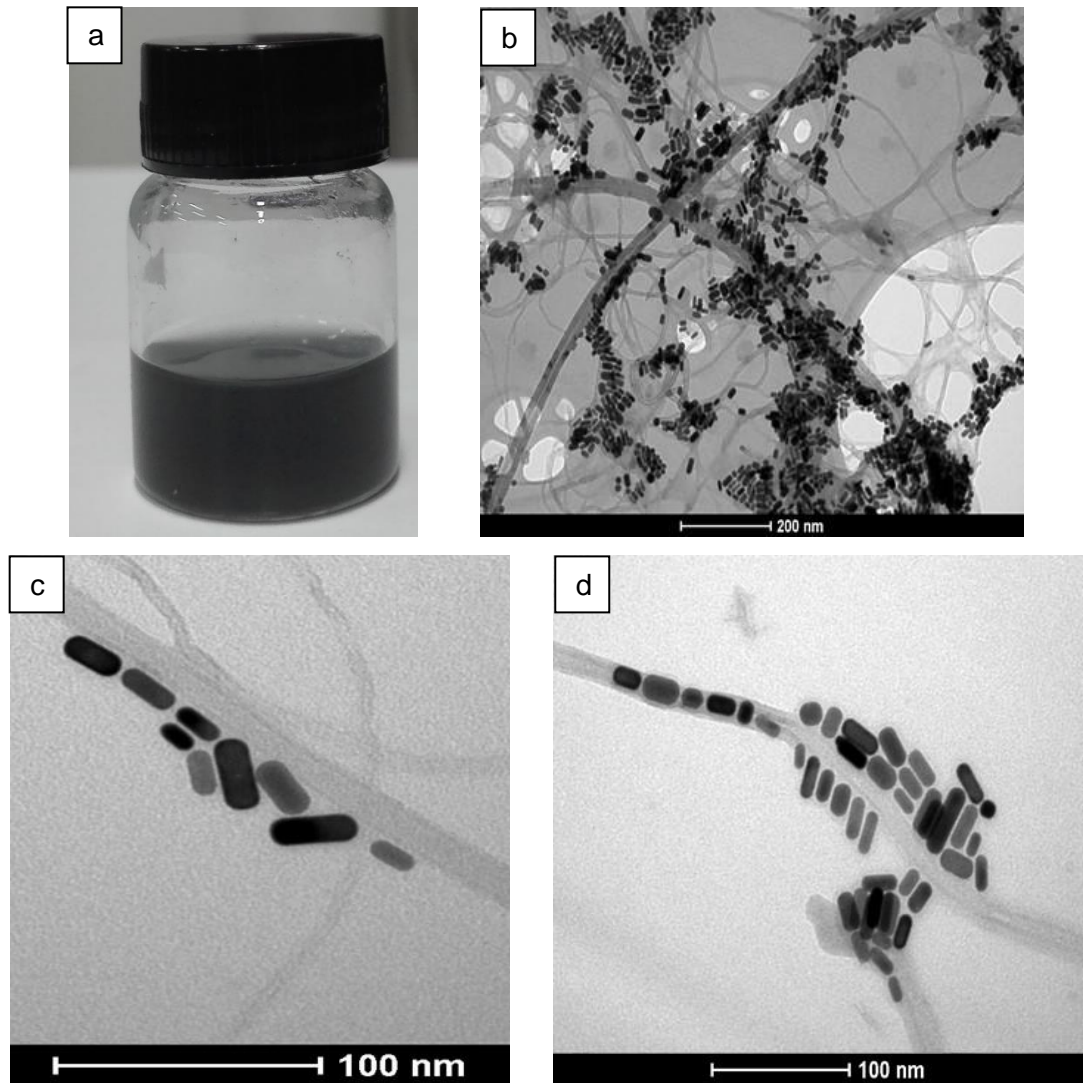
Figura 10. Espectros de absorción óptica, de los nanobastones de oro (negro), los nanotubos de carbono (rojo) y el nuevo sistema híbrido (azul).



El diagrama de absorción óptica del sistema híbrido, acompañado de los perfiles de los nanotubos de carbono y los nanobastones de oro disueltos en tolueno, se muestran en la Figura 10. El perfil de absorción del híbrido (línea azul), permite evidenciar un ensanchamiento pronunciado de la banda LSPR y el desplazamiento de la misma hacia longitudes de onda más largas, comparado con el espectro de absorción de los nanobastones de oro (línea negra). Este efecto óptico se debe al fenómeno de acoplamiento uniaxial de plasmón derivado de la alineación entre GNR vecinos y la interacción lineal entre los nanobastones y las cadenas de nanotubos [38]. Por otro lado, el espectro mostrado para la solución CNT - tolueno, permite observar que esta nanoestructura no presenta bandas de absorción en la región visible, comportamiento que concuerda con análisis registrados en la literatura previamente [39-40].

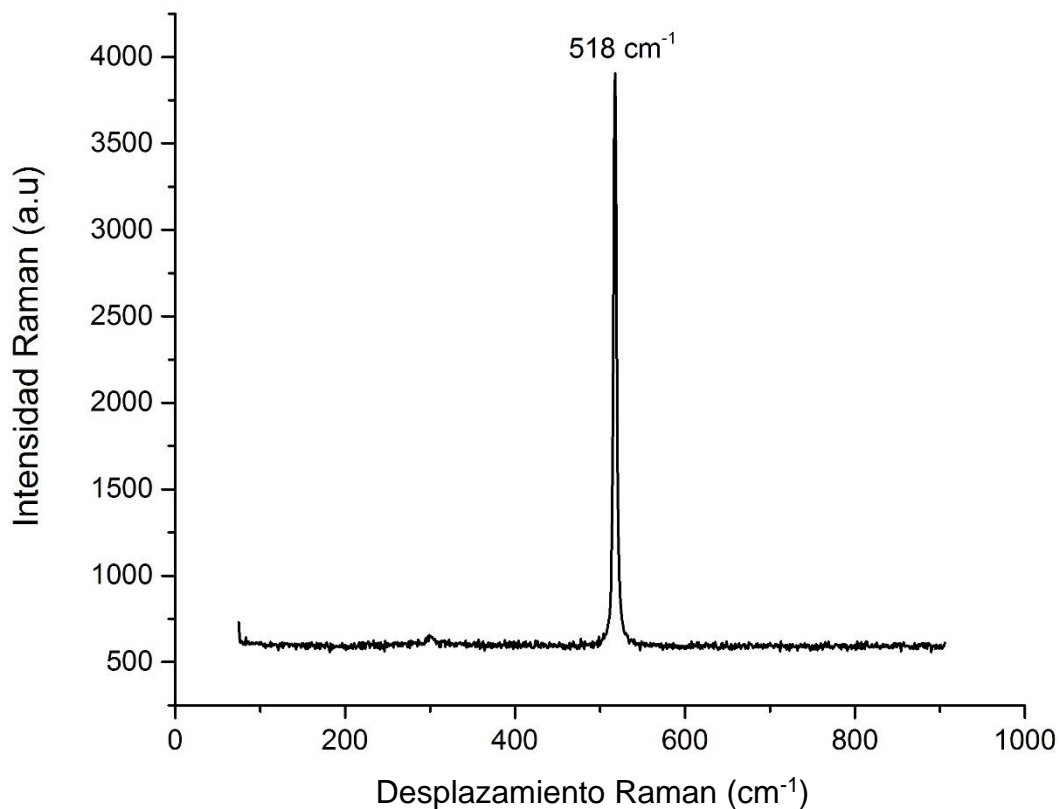
La Figura 11a muestra la suspensión coloidal del sistema híbrido GNR – CNT sintetizado. Adicionalmente, las imágenes TEM presentadas confirman la interacción entre los dos constituyentes del nanocompuesto y permiten conocer la morfología del mismo. En la Figura 11b, se observan largas cadenas de nanotubos de carbono rodeadas por nanobastones de oro. Las Figuras 11c y 11d evidencian la manera en que se distribuye el arreglo, pudiéndose apreciar que la mayoría de los bastones se encuentran adheridos a las paredes de los nanotubos a través de su lado más largo. Asimismo, adicional al contacto GNR – CNT, es posible observar una interacción entre los nanobastones de oro que se presenta, con mayor frecuencia, entre punta y punta. Este efecto se asocia al potencial superficial anisotrópico de las partículas de oro, ya que se ha demostrado que dicho potencial se desintegra más fácilmente en zonas más curvas (cerca de las puntas), de modo que la aproximación de un objeto con carga similar, como otro bastón, es más favorable hacia la punta que el lado [41].

Figura 11. Características ópticas del sistema híbrido GNR - CNT, (a) suspensión coloidal, (b, c, d) imágenes TEM en diferentes resoluciones.



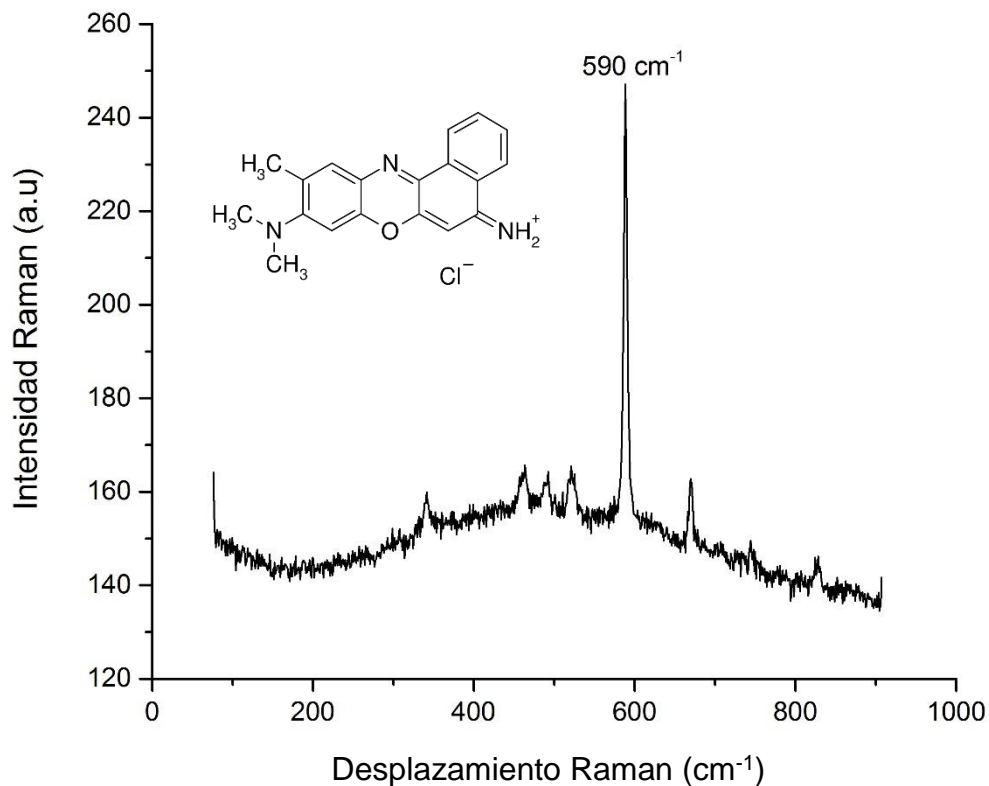
Posterior a la caracterización de los nuevos nanocompuestos, se evaluaron sus características como sustratos para SERS. En primer lugar, se realizó la calibración del equipo Raman. El espectro de referencia obtenido para el silicio se muestra en la Figura 12 y, en él, se observa un pico de alta intensidad característico de este compuesto, localizado en un desplazamiento Raman de 518 cm^{-1} , como se reporta en estudios anteriores [3, 42].

Figura 12. Espectro Raman del silicio empleando una fuente de 633 nm.



Una vez calibrado el equipo, se procedió a realizar las mediciones Raman y SERS del colorante escogido como patrón. La Figura 13, permite observar que la banda más intensa en el espectro Raman del cresil violeta, atribuida a una combinación de los modos de vibración planares de la molécula, se localiza en un desplazamiento Raman de 590 cm^{-1} , lo que concuerda con resultados anteriormente descritos en la literatura [43-44].

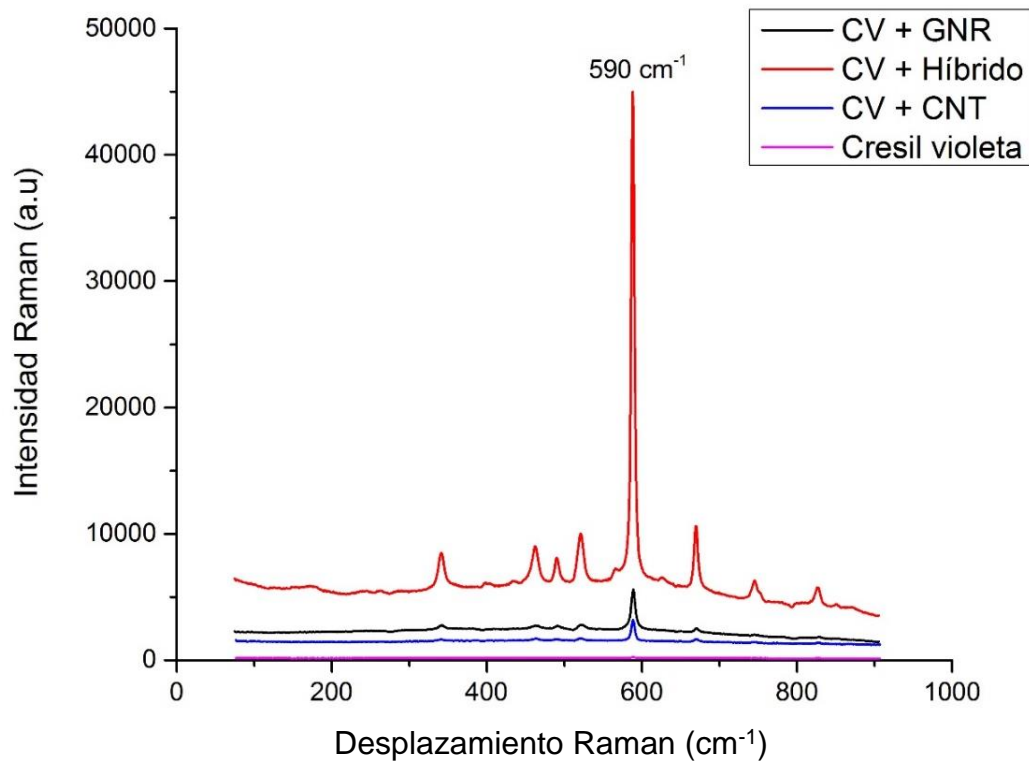
Figura 13. Espectro Raman del cresil violeta empleando una fuente de 633 nm.



Por otra parte, la Figura 14 compara el espectro Raman del cresil violeta con los perfiles SERS del mismo. Los espectros obtenidos, permiten observar que la intensidad de la señal Raman del cresil violeta (línea rosada) es tan débil que, bajo la escala manejada en este gráfico comparativo, se dificulta la localización de la banda Raman característica del CV. Asimismo, se evidencia que en las medidas SERS, utilizando como sustrato los nanotubos (línea azul), los nanobastones de oro (línea negra) y el híbrido sintetizado (línea roja), la intensidad de la señal Raman aumenta significativamente, siendo mayor la amplificación alcanzada por el nanocompuesto GNR – CNT.

El gran aumento en la señal Raman alcanzado al usar el sistema híbrido como sustrato, se debe principalmente al hecho de que cuando dos nanopartículas se colocan una cerca de la otra, como en el caso del nanocompuesto GNR – CNT, la dirección de polarización del campo electromagnético local se distribuye a lo largo del eje de las dos estructuras, formando interacciones conocidas como "hot spot" que contribuyen en el aumento de la intensidad SERS [16, 45-46].

Figura 14. Espectro Raman del cresil violeta (rosado) y SERS usando como sustratos GNR (negro), CNT (azul) y el sistema híbrido GNR – CNT (rojo), empleando una fuente de 633 nm.



Adicionalmente, a partir de los espectros SERS obtenidos experimentalmente y la ecuación empírica propuesta por Lee [47], es posible cuantificar el aumento de la señal Raman (IEF – Intensity Enhancement Factor) alcanzado por cada uno de los sustratos utilizados. Para desarrollar dicho cálculo, es necesario conocer la intensidad SERS (I_{SERS}), la intensidad Raman convencional del cresil violeta (I_{NR}), la concentración molar del CV en el experimento SERS (N_{SERS}) y en el experimento Raman convencional (N_{NR}), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$EF = \frac{I_{SERS}/N_{SERS}}{I_{NR}/N_{NR}}$$

Los factores de amplificación calculados para cada uno de los sustratos SERS, mostrados en la Tabla 3, evidencian que el híbrido sintetizado genera un aumento en la señal Raman de hasta 6 órdenes de magnitud, lo cual se ajusta a los resultados esperados de la técnica espectroscópica [13, 47-48].

Tabla 3. Factores de amplificación calculados para cada uno de los sustratos utilizados.

Sustrato	I_{SERS}	EF
CNT	3191	$1,3 \times 10^4$
GNR	5605	$2,3 \times 10^4$
GNR – CNT	44998	2×10^6

Para todos los casos el valor de N_{SERS} fue de 10^{-6} M, la intensidad I_{NR} fue de 247 y el valor de N_{NR} fue igual a 10^{-3} M.

3. CONCLUSIONES

La implementación de un nuevo protocolo de síntesis de nanobastones de oro por vía fotoquímica, usando resveratrol como agente reductor, permitió la obtención eficiente de nanopartículas anisotrópicas de tamaño homogéneo, con relación de aspecto igual a 2,1, apropiadas para el desarrollo de sustratos SERS.

El proceso de transferencia de fase de los nanobastones de oro, de medio acuoso a medio orgánico, dio como resultado una solución concentrada de nanopartículas en tolueno, que se mostró estable en el tiempo, permitió crear fuertes interacciones GNR – GNR y aumentó sus posibilidades de formación de compuestos híbridos.

La nueva ruta de síntesis de híbridos nanoestructurados GNR – CNT produjo sustratos adecuados para la técnica espectroscópica SERS, debido a la creación de interacciones del tipo “hot spot”. Dichos sustratos fueron probados en el aumento de la señal Raman del colorante violeta de cresilo, presentando un factor de amplificación de 6 órdenes de magnitud.

4. RECOMENDACIONES

Debido a la novedad del método de síntesis fotoquímica de nanobastones de oro planteado, sería interesante determinar el efecto de las variables involucradas en el proceso, como la concentración de CTAB, ácido tetracloroáurico, nitrato de plata, resveratrol, tiempo de irradiación UV, con el fin de conocer cómo afectan estos parámetros la morfología y características de los nanobastones sintetizados.

En el proceso de transferencia de fase, se sugiere utilizar otro tipo de agente de recubrimiento y solvente orgánico para comparar el efecto que tienen éstos en la estabilidad y solubilidad de los nanobastones de oro.

Se podría estudiar el desempeño de los sustratos híbridos en la amplificación de las señales Raman de diferentes colorantes, como el azul de metileno y la rodamina.

Finalmente, se recomienda evaluar el límite de detección de los sustratos híbridos, mediante la variación de la concentración del analito en los experimentos SERS.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DRESSELHAUS, M.S.; JORIO, A. y PIMENTA, M.A. Resonance Raman spectroscopy in one-dimensional carbon materials. *An. Acad. Bras. Cienc.* 2006, vol. 78, no. 3, pp. 423–439.
- [2] HERNÁNDEZ TRIGO, J. A. Teoría y experimentación en espectroscopia Raman modular con fibra óptica aplicada al análisis de pigmentos. Cataluña: Trabajo de grado en Ingeniería de Telecomunicación. Universidad Politécnica de Cataluña, Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Telecomunicación de Barcelona. 2011.
- [3] SATO BERRÚ, R. Y.; MEDINA GUTIÉRREZ, C.; MEDINA VALTIERRA, J. y FRAUSTO REYES, C. Aplicación de la espectroscopia Raman para la caracterización de pesticidas orgánicos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.* 2004, vol. 20, pp. 17-24.
- [4] BOYACI, I. H., *et al.* Dispersive and FT-Raman spectroscopic methods in food analysis. *RSC Adv.* 2015, vol. 5, no. 70, pp. 56606–56624.
- [5] CAIRES, A. J. Desenvolvimento de nanomateriais e nanocompósitos para aplicação em detecção química e biológica por espalhamento de luz. Belo Horizonte: Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia. 2015.
- [6] GUTIERREZ CANO, V. y OTERO MÁRQUEZ, J. Espectroscopía Raman: fundamentos y aplicaciones. 2015. DOI: 10.13140/RG.2.1.5015.5362.
- [7] DOMINGO, C.; CAÑAMARES, M. V.; JURASEKOVA, Z.; DEL PUERTO, E.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S. y GARCÍA-RAMOS, J. V. Aplicaciones de la espectroscopía SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) a la detección de pigmentos orgánicos naturales en objetos del Patrimonio Cultural.

Plasmónica: detección sobre nanoestructuras metálicas. 2010, pp. 197–230. ISBN: 978-84-693-2183-6.

- [8] ÇULHA, M.; LAVRIK, N.; CULLUM, B. M. y ASTILEAN, S. Surface-enhanced Raman scattering. *J. Nanotechnol.* 2012, vol. 2012, pp. 1-4.
- [9] YANG, S.; DAI, X.; BOSCHITSCH STOGIN, B. y WONG, T.-S. Ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection in common fluids. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2016, vol. 113, no. 2, pp. 268–273.
- [10] SAUTE, B.; PREMASIRI, R.; ZIEGLER, L. y NARAYANAN, R. Gold nanorods as surface enhanced Raman spectroscopy substrates for sensitive and selective detection of ultra-low levels of dithiocarbamate pesticides. *Analyst.* 2012, vol. 137, no. 21, pp. 5082-5087.
- [11] CAMACHO, A. S. Acoplamiento de plasmones localizados en nanosistemas. *Rev. Acad. Colombi. Cienc.* 2012, vol. 36, no. 138, pp. 15–24.
- [12] DOMINGO, C.; GUERRINI, L.; JURASEKOVA, Z.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S. y GARCÍA-RAMOS, J. V. Superficies metálicas nanoestructuradas y su funcionalización para sensores moleculares basados en espectroscopía vibracional (Raman e infrarroja) intensificada por superficies. Madrid: Nuevos usos para viejos materiales y nuevos materiales para viejos usos. 2011, pp. 1–15.
- [13] BOUJDAY, S.; DE LA CHAPELLE, M. L.; SRAJER, J. y KNOLL, W. Enhanced vibrational spectroscopies as tools for small molecule biosensing. *Sensors.* 2015, vol. 15, no. 9, pp. 21239–21264.
- [14] KHALIL, I.; JULKAPLI, N. M.; YEHYE, W. A.; BASIRUN, W. J. y BHARGAVA, S. K. Graphene-gold nanoparticles hybrid-synthesis, functionalization, and application in a electrochemical and surface-enhanced Raman scattering biosensor. *Materials.* 2016, vol. 9, no. 406, pp. 1-38.

- [15] SUN, Y., *et al.* Highly sensitive surface-enhanced raman scattering substrate made from superaligned carbon nanotubes. *Nano Lett.* 2010, vol. 10, no. 5, pp. 1747–1753.
- [16] BEQA, L.; SINGH, A. K.; FAN, Z.; SENAPATI, D. y RAY, P. C. Chemically attached gold nanoparticle-carbon nanotube hybrids for highly sensitive SERS substrate. *Chem. Phys. Lett.* 2011, vol. 512, no. 4–6, pp. 237–242.
- [17] GONZÁLEZ-SOLÍS, J. L., *et al.* Aplicaciones de la técnica de espectroscopia Raman de superficie amplificada en el diagnóstico del cáncer basado en el análisis de muestras de suero sanguíneo. *Ide@s CONCYTEG.* 2012, vol. 7, no. 87, pp. 1091–1100.
- [18] ALDEANUEVA-POTEL, P.; CORREA-DUARTE, M. A.; ALVAREZ-PUEBLA, R. A. y LIZ-MARZÁN, L. M. Free-standing carbon nanotube films as optical accumulators for multiplex serrs attomolar detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2010, vol. 2, pp. 19–22.
- [19] LU, W.; SINGH, A. K.; KHAN, S. A.; SENAPATI, D.; YU, H. y RAY, P. C. Gold Nano-Popcorn Based Targeted Diagonosis, Nanotherapy Treatment and In-Situ Monitoring of Photothermal Therapy Response of Prostate Cancer Cells Using Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, vol. 132, no. 51, pp. 18103–18114.
- [20] KITTLER, S.; HICKEY, S. G.; WOLFF, T. y EYCHMÜLLER, A. Easy and fast phase transfer of CTAB stabilised gold nanoparticles from water to organic phase. *Z. Phys. Chem.* 2015, vol. 229, no. 1–2, pp. 235–245.
- [21] LISTA, M.; LIU, D. Z. y MULVANEY, P. Phase Transfer of Noble Metal Nanoparticles to Organic Solvents. *Langmuir.* 2014, vol. 30, pp. 1932–1938.
- [22] SERRANO-MONTES, A. B., *et al.* A General Method for Solvent Exchange of Plasmonic Nanoparticles and Self-Assembly into SERS-Active

Monolayers. *Langmuir*. 2015, vol. 31, no. 33, pp. 9205–9213.

- [23] CONDE RODRÍGUEZ, G. R. Optimización del proceso de obtención de nanobastones de oro mediante síntesis fotoquímica. Bucaramanga: Trabajo de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. 2016.
- [24] VAZ, R. P. Síntese e caracterização de híbridos nanoestruturados e substratos sers ativos para aplicação em biosensores. Belo Horizonte: Dissertação de mestrado em Microbiologia. Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Microbiologia. 2015.
- [25] SANNA, V., *et al.* Single-step green synthesis and characterization of gold-conjugated polyphenol nanoparticles with antioxidant and biological activities. *Int. J. Nanomedicine*. 2014, vol. 9, pp. 4935–4951.
- [26] SHOUAN, D.; FULONG, Y.; XIAO GUANG, H. E.; SHIWEN, Z. y WEI, F. Aspect Ratio Fine Control of Gold Nanorods by Photochemical Secondary Growth. *Precious Metals*. 2013, vol. 34, pp. 1–7.
- [27] AHMED, M. y NARAIN, R. Rapid synthesis of gold nanorods using a one-step photochemical strategy. *Langmuir*. 2010, vol. 26, no. 23, pp. 18392–18399.
- [28] OMI, H. Determination of Aspect-Ratio Distribution in Gold Nanowires Using Absorption Spectra and Transmission Electron Microscopy Techniques. *Transm. Electron Microsc.* 2012, pp. 126-146.
- [29] PLACIDO, T., *et al.* Photochemical synthesis of water-soluble gold nanorods: The role of silver in assisting anisotropic growth. *Chem. Mater.* 2009, vol. 21, no. 18, pp. 4192–4202.
- [30] LIN, K., *et al.* Size Effect on SERS of Gold Nanorods Demonstrated via Single Nanoparticle Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 2016, vol. 120, pp.

20806-20813.

- [31] GAO, J.; HUANG, X.; LIU, H.; ZAN, F. y REN, J. Colloidal stability of gold nanoparticles modified with thiol compounds: bioconjugation and application in cancer cell imaging. *Langmuir*. 2012, vol. 28, no. 9, pp. 4464–4471.
- [32] GENTILI, D.; ORI, G. y COMES FRANCHINI, M. Double phase transfer of gold nanorods for surface functionalization and entrapment into PEG-based nanocarriers. *Chem. Commun.* 2009, vol. 39, pp. 5874-5876.
- [33] LI, J., *et al.* Simple and Rapid Functionalization of Gold Nanorods with Oligonucleotides Using an mPEG-SH/Tween 20-Assisted Approach. *Langmuir*. 2015, vol. 31, no. 28, pp. 7869–7876.
- [34] PARK, S.; SINHA, N. y HAMAD-SCHIFFERLI, K. Effective size and zeta potential of nanorods by ferguson analysis. *Langmuir*. 2010, vol. 26, no. 16, pp. 13071–13075.
- [35] LEE, J.; KIM, M.; HONG, C. K. y SHIM, S. E. Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents. *Meas. Sci. Technol.* 2007, vol. 18, no. 12, pp. 3707–3712.
- [36] HEISTER, E., *et al.* Higher dispersion efficacy of functionalized carbon nanotubes in chemical and biological environments. *ACS Nano*. 2010, vol. 4, no. 5, pp. 2615–2626.
- [37] REINERT, L.; ZEIGER, M.; SUÁREZ, S.; PRESSER, V. y MÜCKLICH, F. Dispersion analysis of carbon nanotubes, carbon onions, and nanodiamonds for their application as reinforcement phase in nickel metal matrix composites. *RSC Adv.* 2015, vol. 5, no. 115, pp. 95149–95159.
- [38] CORREA-DUARTE, M. A.; PÉREZ-JUSTE, J.; SÁNCHEZ-IGLESIAS, A.; GIERSIG, M. y LIZ-MARZÁN, L. M. Aligning Au nanorods by using carbon

nanotubes as templates. *Angew. Chemie. Int. Ed.* 2005, vol. 44, no. 28, pp. 4375–4378.

- [39] TAN, K. H.; LEO, B. F.; NG, M. N.; AHMAD, R. y MOHD, R. J. Optical Studies on Multiwalled Carbon Nanotubes via Modified *Wolff-Kishner* Reduction Process *Adv. Mater. Res.* 2011, vol. 194–196, pp. 618–624.
- [40] MOON, S. Y.; KUSUNOSE, T.; ICHIRO TANAKA, S. y SEKINO, T. Easy synthesis of a nanostructured hybrid array consisting of gold nanoparticles and carbon nanotubes *Carbon*. 2009, vol. 47, no. 12, pp. 2924–2932.
- [41] YU, D. J.; GANTA, D.; DALE, E.; ROSENBERGER, A. T.; WICKSTED, J. P. y KALKAN, A. K. Absorption Properties of Hybrid Composites of Gold Nanorods and Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Nanomater.* 2012, vol. 2012, pp. 1–8.
- [42] DESCHAINES, T.; HODKIEWICZ, J. y HENSON, P. Characterization of Amorphous and Microcrystalline Silicon Using Raman Spectroscopy. *Thermo Sci.* 2009.
- [43] CAIRES, A. J.; VAZ, R. P.; FANTINI, C. y LADEIRA, L. O. Highly sensitive and simple SERS substrate based on photochemically generated carbon nanotubes-gold nanorods hybrids. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, vol. 455, pp. 78–82.
- [44] VOGEL, E.; GBURECK, A. y KIEFER, W. Vibrational spectroscopic studies on the dyes cresyl violet and coumarin 152. *J. Mol. Struct.* 2000, vol. 550–551, pp. 177–190.
- [45] LIANG, X.; LIANG, B.; PAN, Z.; LANG, X. y ZHANG, Y. Tuning plasmonic and chemical enhancement for SERS detection on graphene-based Au hybrids. *Nanoscale*. 2015, vol. 7, pp. 20188–20196.
- [46] ZHANG, K.; JI, J.; FANG, X.; YAN, L. y LIU, B. Carbon nanotube/gold

nanoparticle composite-coated membrane as a facile plasmon-enhanced interface for sensitive SERS sensing. *Analyst*. 2015, vol. 140, pp. 134–139.

- [47] LEE, H. M.; JIN, S. M.; KIM, H. M. y SUH, Y. D. Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy: a perspective on the current status *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, vol. 15, pp. 5276-5287.
- [48] CHU, H.; WEI, L.; CUI, R.; WANG, J. y LI, Y. Carbon nanotubes combined with inorganic nanomaterials: Preparations and applications. *Coord. Chem. Rev.* 2010, vol. 254, no. 9–10, pp. 1117–1134.
- [49] ZHANG, Z. y LIN, M. Fast loading of PEG–SH on CTAB-protected gold nanorods *RSC Adv.* 2014, vol. 4, no. 34, pp. 17760-17767.

BIBLIOGRAFÍA

BEQA, Lule; SINGH, Anant Kumar; FAN, Zheng; SENAPATI, Dulal y RAY, Paresh Chandra. Chemically attached gold nanoparticle-carbon nanotube hybrids for highly sensitive SERS substrate. USA: Chem. Phys. Lett., 2011, vol. 512, no. 4–6, pp. 237–242.

BOUJDAY, Souhir; DE LA CHAPELLE, Marc Lamy; SRAJER, Johannes y KNOLL, Wolfgang. Enhanced vibrational spectroscopies as tools for small molecule biosensing. Suiza: Sensors, 2015, vol. 15, no. 9, pp. 21239–21264.

BOYACI, Ismail Hakki, *et al.* Dispersive and FT-Raman spectroscopic methods in food analysis. Turquía: RSC Adv., 2015, vol. 5, no. 70, pp. 56606–56624.

CAIRES, Anderson de Jesús. Desenvolvimento de nanomateriais e nanocompósitos para aplicação em detecção química e biológica por espalhamento de luz. Belo Horizonte: Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia. 2015.

CAIRES, Anderson de Jesús; VAZ, Raissa Pieroni; FANTINI, Cristiano y LADEIRA, Luiz Orlando. Highly sensitive and simple SERS substrate based on photochemically generated carbon nanotubes-gold nanorods hybrids. Belo Horizonte: J. Colloid Interface Sci., 2015, vol. 455, pp. 78–82.

CONDE RODRÍGUEZ, Gerson Rafael. Optimización del proceso de obtención de nanobastones de oro mediante síntesis fotoquímica. Bucaramanga: Trabajo de grado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química. 2016.

ÇULHA, Mustafa; LAVRIK, Nickolay; CULLUM, Brian y ASTILEAN, Simion. Surface-enhanced Raman scattering. USA: J. Nanotechnol., 2012, vol. 2012, pp. 1-4.

GAO, Jie; HUANG, Xiangyi; LIU, Heng; ZAN, Feng y REN, Jicun. Colloidal stability of gold nanoparticles modified with thiol compounds: bioconjugation and application in cancer cell imaging. China: Langmuir, 2012, vol. 28, no. 9, pp. 4464–4471.

HEISTER, Elena., *et al.* Higher dispersion efficacy of functionalized carbon nanotubes in chemical and biological environments. U.K.: ACS Nano, 2010, vol. 4, no. 5, pp. 2615–2626.

KHALIL, Ibrahim; JULKAPLI, Nurhidayatullaili Muhd; YEHYE, Wageeh; BASIRUN, Wan Jeffrey y BHARGAVA, Suresh. Graphene-gold nanoparticles hybrid-synthesis, functionalization, and application in a electrochemical and surface-enhanced Raman scattering biosensor. Malasia: Materials, 2016, vol. 9, no. 406, pp. 1-38.

LEE, Jeongwoo; KIM, Myunghum; HONG, Chang Kook y SHIM, Sang Eun. Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled

carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents. *Corea: Meas. Sci. Technol.*, 2007, vol. 18, no. 12, pp. 3707–3712.

LISTA, Marco; LIU, Dilan Zhe y MULVANEY, Paul. Phase Transfer of Noble Metal Nanoparticles to Organic Solvents. *Australia: Langmuir*, 2014, vol. 30, pp. 1932–1938.

MOON, Sook Young; KUSUNOSE, Takafumi; TANAKA, Shun-ichiro y SEKINO, Tohru. Easy synthesis of a nanostructured hybrid array consisting of gold nanoparticles and carbon nanotubes. *Japón: Carbon*, 2009, vol. 47, no. 12, pp. 2924–2932.

OMI, Hiroo. Determination of Aspect-Ratio Distribution in Gold Nanowires Using Absorption Spectra and Transmission Electron Microscopy Techniques. *Japón: Transm. Electron Microsc.*, 2012, pp. 126-146.

PARK, Sunho; SINHA, Niraj y HAMAD-SCHIFFERLI, K. Effective size and zeta potential of nanorods by ferguson analysis. *USA: Langmuir.*, 2010, vol. 26, no. 16, pp. 13071–13075.

SANNA, Vanna, *et al.* Single-step green synthesis and characterization of gold-conjugated polyphenol nanoparticles with antioxidant and biological activities. *Italia: Int. J. Nanomedicine*, 2014, vol. 9, pp. 4935–4951.

SERRANO-MONTES, Ana, *et al.* A General Method for Solvent Exchange of Plasmonic Nanoparticles and Self-Assembly into SERS-Active Monolayers. España: Langmuir, 2015, vol. 31, no. 33, pp. 9205–9213.

SHOUAN, Dong; FULONG, Yang; XIAOGUANG, He; SHIWEN, Zhang y WEI, Fang. Aspect Ratio Fine Control of Gold Nanorods by Photochemical Secondary Growth. China: Precious Metals, 2013, vol. 34, pp. 1–7.

SUN, Yinghui, *et al.* Highly sensitive surface-enhanced raman scattering substrate made from superaligned carbon nanotubes. China: Nano Lett., 2010, vol. 10, no. 5, pp. 1747–1753.

VAZ, Raissa Pieroni. Síntese e caracterização de híbridos nanoestruturados e substratos sers ativos para aplicação em biosensores. Belo Horizonte: Dissertação de mestrado em Microbiologia. Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Microbiologia. 2015.

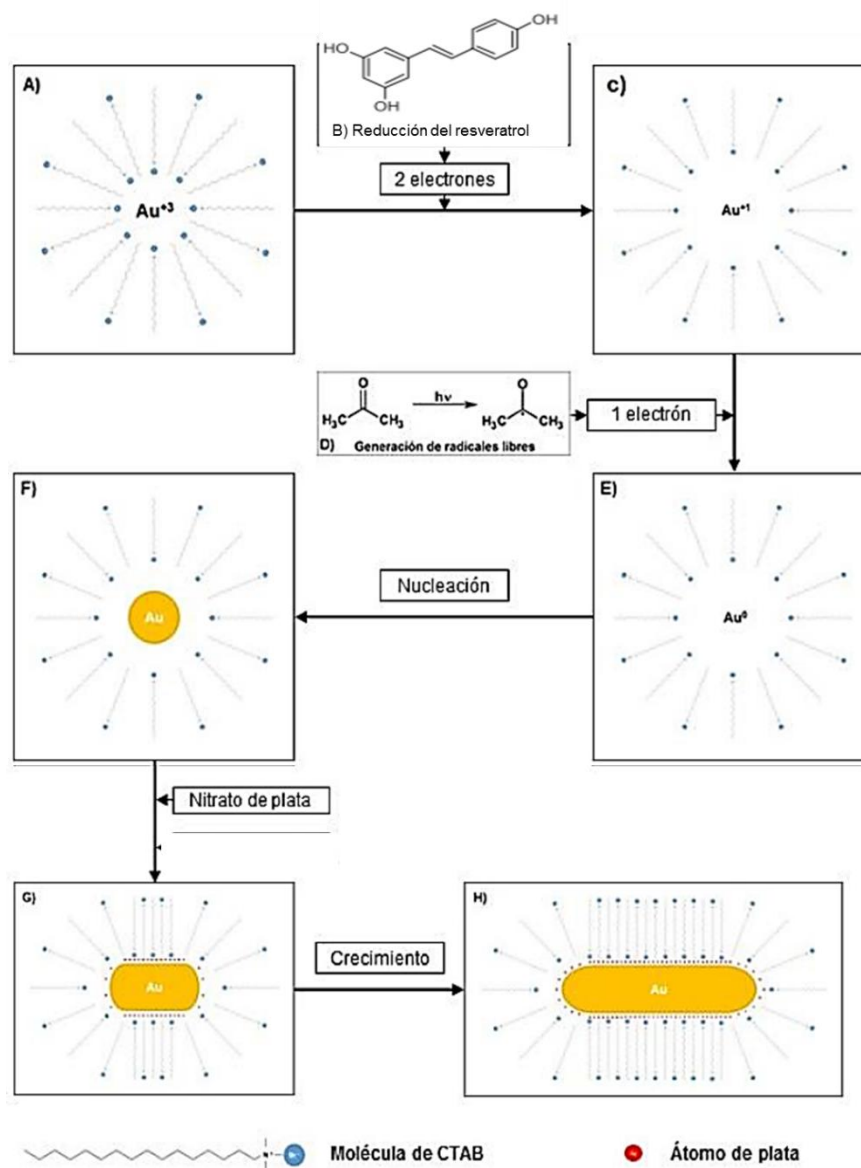
YANG, Shikuan; DAI, Xianming; BOSCHITSCH STOGIN, Birgitt y WONG, Tak-Sing. Ultrasensitive surface-enhanced Raman scattering detection in common fluids. USA: Proc. Natl. Acad. Sci., 2016, vol. 113, no. 2, pp. 268–273.

ZHANG, Kun; JI, Ji; FANG, Xiaoni; YAN, Ling y LIU, Baohong. Carbon nanotube/gold nanoparticle composite-coated membrane as a facile plasmon-enhanced interface for sensitive SERS sensing. China: Analyst, 2015, vol. 140, pp. 134–139.

ANEXOS

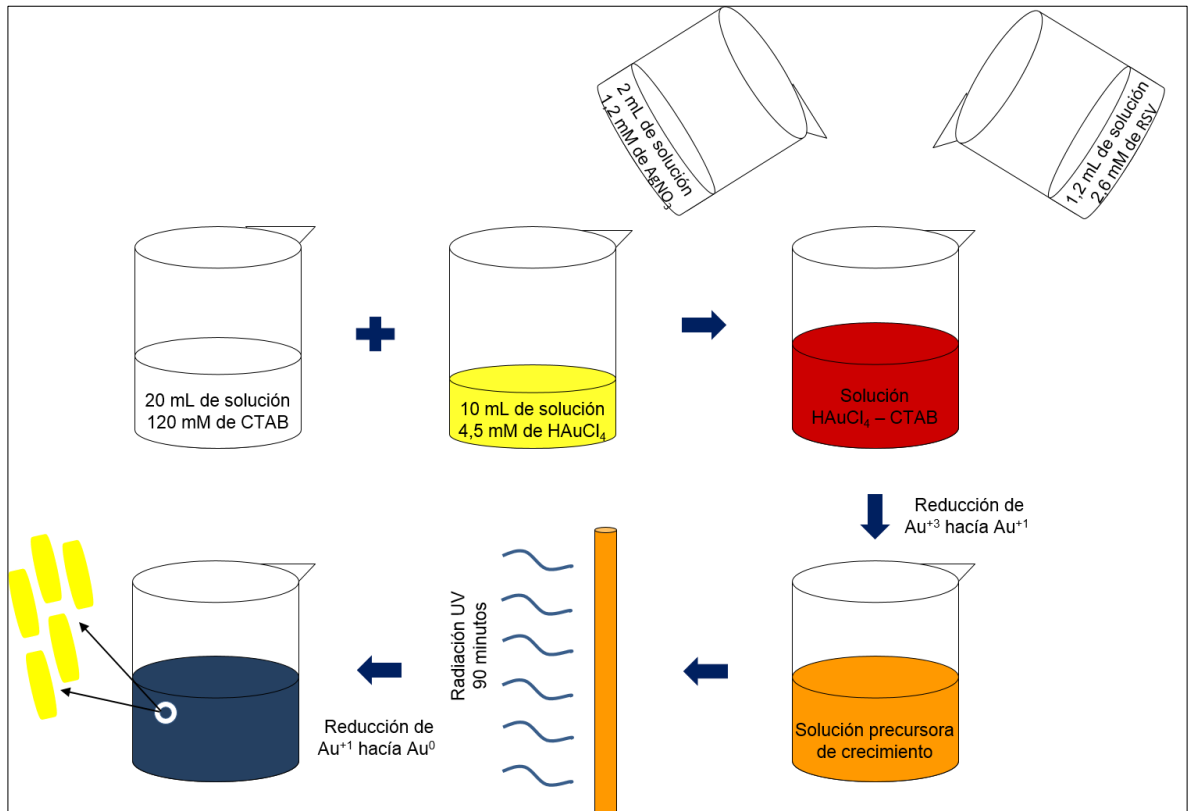
ANEXO A. Proceso de síntesis fotoquímica de nanobastones de oro

Figura A.1. Mecanismo de crecimiento de los nanobastones de oro.



Tomada y adaptada de referencia [23].

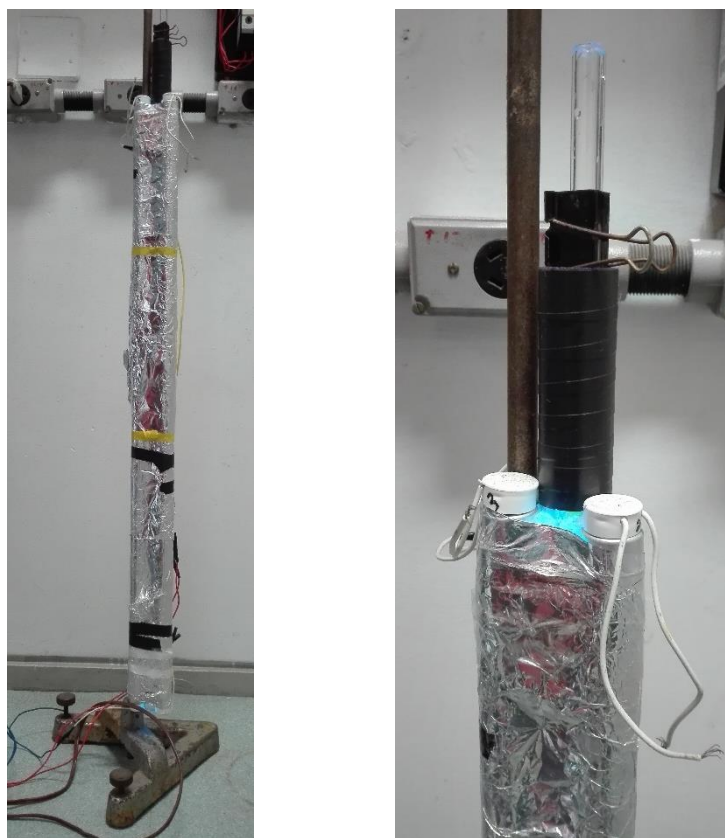
Figura A.2. Proceso de síntesis fotoquímica de nanobastones de oro.



ANEXO B. Materiales y soluciones empleados en la síntesis fotoquímica

Durante el proceso de síntesis fotoquímica de nanobastones de oro, dos materiales fueron fundamentales. El primero de ellos, se trata de una lámpara de radiación UV, encargada de producir luz con longitud de onda de 254 nm e intensidad de 15 W/cm^2 , cuyas dimensiones son 91 cm de longitud y 25 mm de diámetro. Dicha lámpara se ubica en el centro de un soporte vertical que sostiene el montaje de un reactor fotoquímico de operación *batch*, mostrado en la Figura B.1, desarrollado en el Laboratorio de Nanomateriales de la UFMG.

Figura B.1. Reactor fotoquímico empleado para la síntesis de nanobastones.



El segundo material fue un tubo de ensayo de cuarzo, mostrado en la Figura B.2, de aproximadamente 1 m de longitud y 1,5 cm de diámetro, que hizo las veces de contenedor de la suspensión precursora de nanotubos a irradiar.

Figura B.2. Tubo de cuarzo utilizado como contenedor de la solución a irradiar.



Por otra parte, las soluciones usadas para la preparación de la suspensión coloidal precursora de nanobastones de oro se muestran a continuación.

Figura B.3. Solución 120 mM de CTAB.



Figura B.4. Solución 4,5 mM de ácido tetracloroáurico.

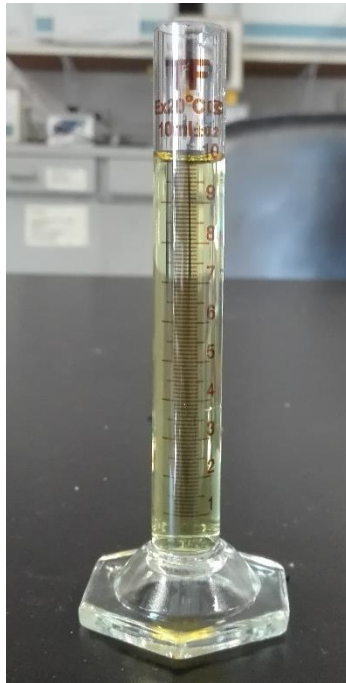


Figura B.5. Solución producto de la mezcla CTAB – ácido tetracloroáurico.

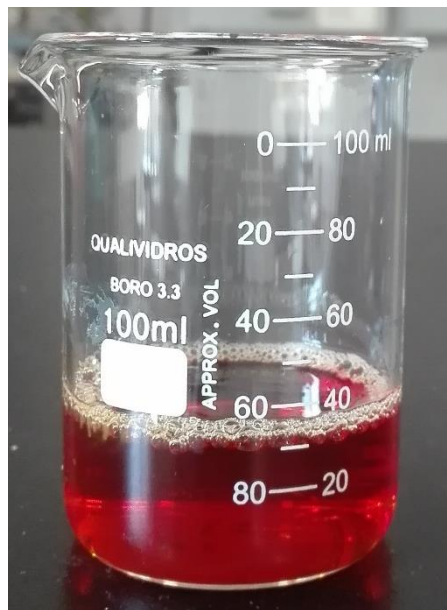


Figura B.6. Solución 1,2 mM de nitrato de plata.

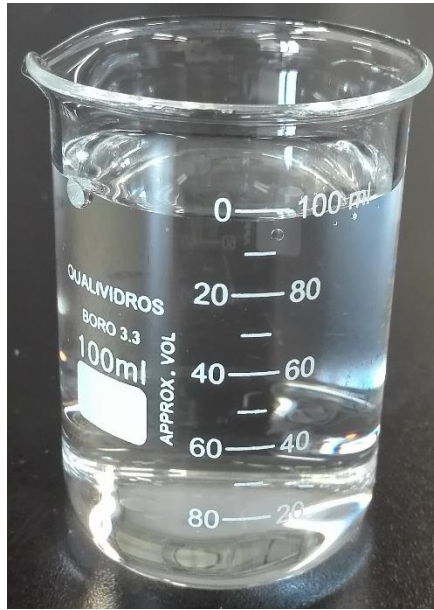


Figura B.7. Reducción del oro mediante la adición de resveratrol.

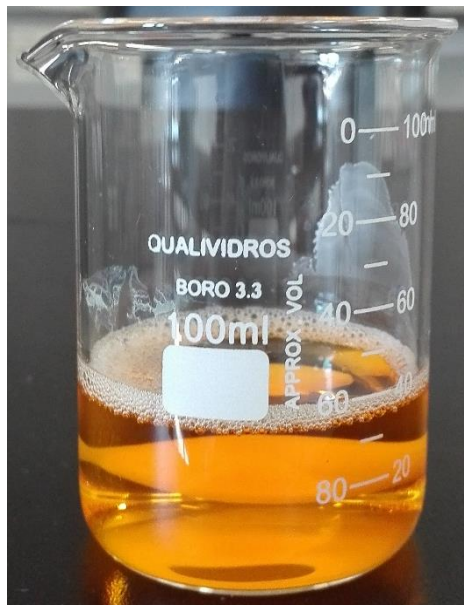
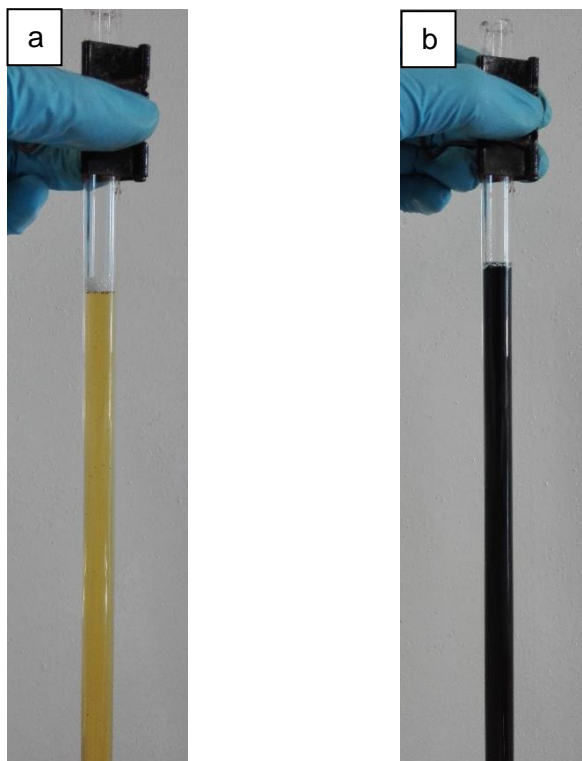


Figura B.8. Solución dentro del tubo de cuarzo, (a) antes y (b) después de la irradiación con luz UV.



ANEXO C. Determinación del protocolo de transferencia de los nanobastones de oro a fase orgánica

Con base en varios protocolos de cambio de fase propuestos en la literatura [21, 31, 49], se llevaron a cabo tres (3) pruebas experimentales que permitieron determinar el mejor procedimiento a seguir para transferir a medio orgánico los nanobastones de oro sintetizados fotoquímicamente en el presente trabajo. En cada uno de estos experimentos se utilizaron volúmenes diferentes de las soluciones involucradas en el proceso, tal como se especifica en la Tabla C.1. Para cada uno de los casos, la cantidad de tolueno utilizada para re-suspender la solución transferida fue igual a la cantidad de DDT utilizado.

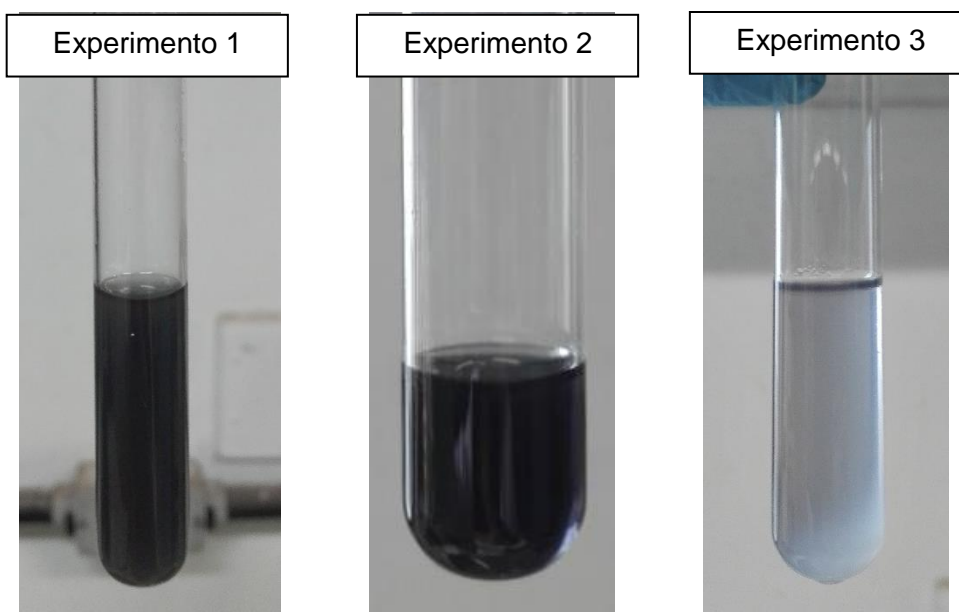
Tabla C.1. Especificaciones de los protocolos experimentales.

Experimento	Volumen de GNR [mL]	Volumen de DDT [mL]	Volumen de acetona [mL]	Volumen de tolueno [mL]
1	2	2	5	2
2	4	2	9	2
3	6	4	~16	4

En el experimento 1, se mantuvo una relación 1:1 entre la cantidad de GNR y el agente de recubrimiento DDT utilizados. En este caso, se obtuvo una transferencia completa de la suspensión de nanopartículas después de agregados 5 mL de acetona. En el experimento 2, la relación GNR:DDT fue de 2:1, razón por la cual la cantidad de acetona necesaria para lograr el cambio de fase aumentó a 9 mL. Por último, el experimento 3, con una razón GNR:DDT igual a 3:2, requirió de la utilización de aproximadamente 16 mL de acetona y las nanopartículas de oro no mostraron transferencia completa a fase orgánica.

Una vez completado el proceso de purificación de las soluciones, en donde se eliminó el exceso de acetona mediante evaporación, las suspensiones obtenidas fueron almacenadas durante 12 h. Después de este tiempo, se analizó el aspecto de cada una de ellas y los resultados son mostrados en la Figura C.1.

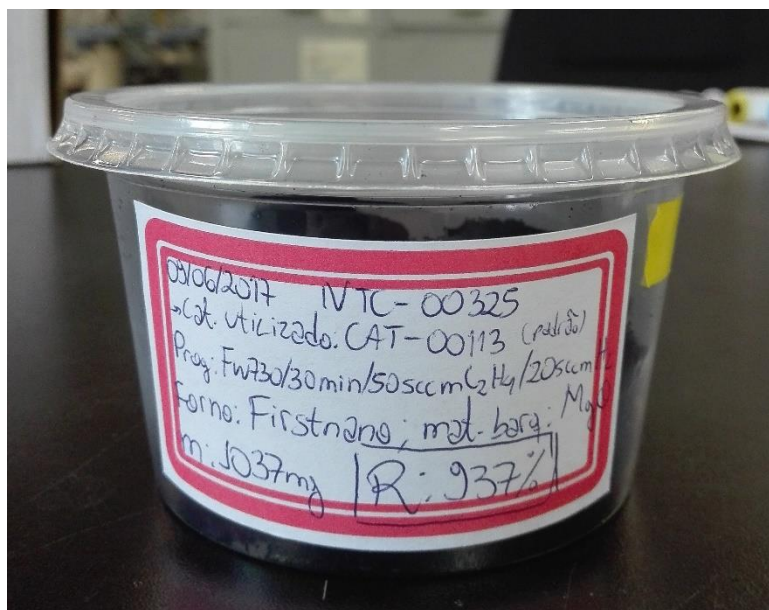
Figura C.1. Soluciones obtenidas después del proceso de transferencia de fase.



La Figura C.1 y la información proporcionada por la Tabla C.1, permiten concluir que el protocolo planteado mediante el experimento 3 es el menos viable de todos, debido a que se requieren grandes cantidades de acetona para alcanzar la transferencia completa de las partículas y, una vez en fase orgánica, éstas se aglomeran con facilidad. Por otro lado, aunque los experimentos 1 y 2 presentan gran solubilidad y estabilidad en la nueva fase, el aspecto de la solución preparada siguiendo el procedimiento del experimento 2, sugiere una mayor concentración de nanobastones de oro, razón por la cual se escoge éste como el protocolo patrón para llevar a cabo el proceso de transferencia de fase.

ANEXO D. Nanotubos de carbono utilizados en la síntesis del sistema híbrido

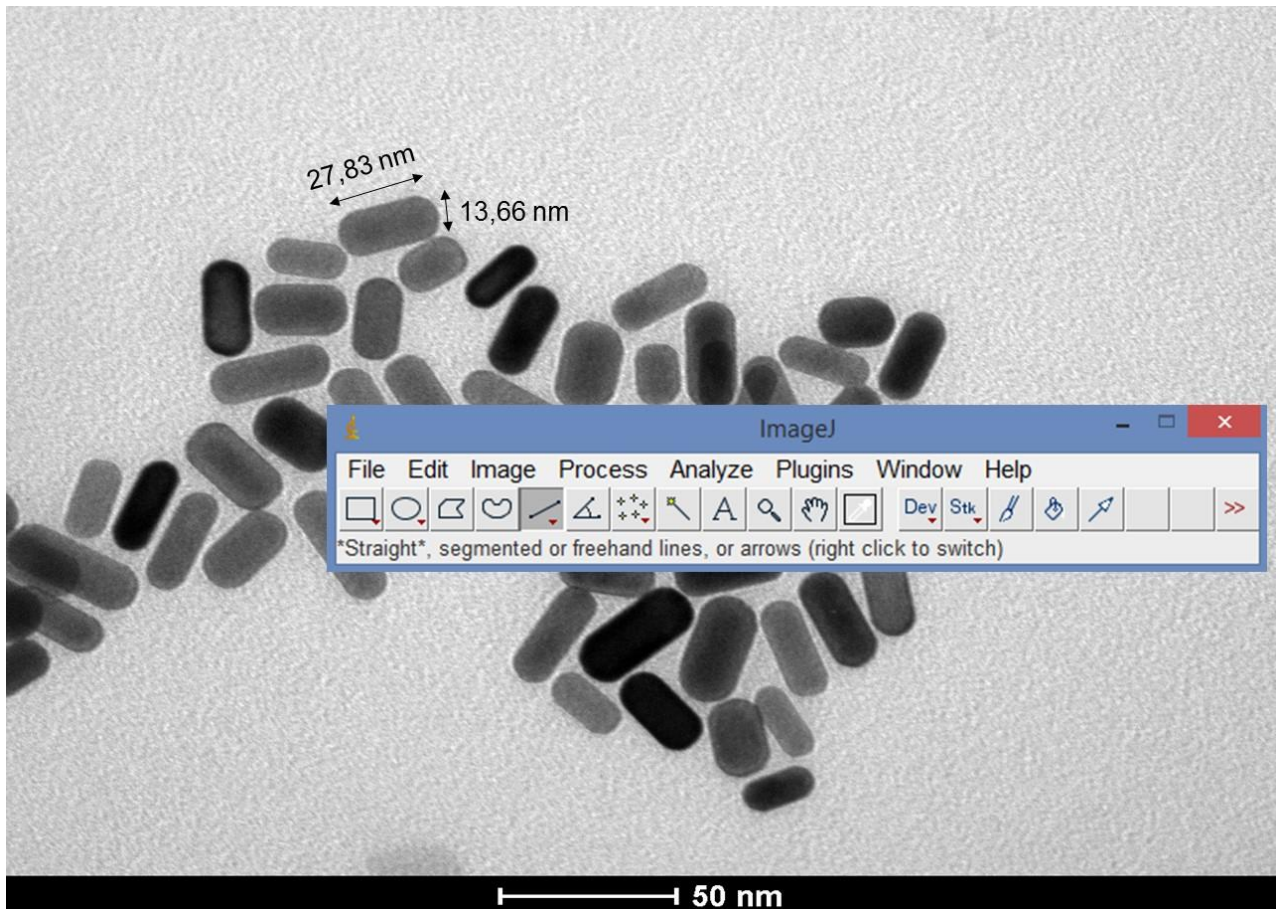
Figura D.1. Nanotubos de carbono de paredes múltiples utilizados para sintetizar el sistema híbrido GNR – CNT.



ANEXO E. Análisis estadístico de los parámetros geométricos de los nanobastones de oro sintetizados

Los datos de longitud, diámetro y relación de aspecto de los nanobastones de oro sintetizados, fueron recopilados con la ayuda del programa de Java, ImageJ, a partir de las imágenes TEM. Este software, cuya interfaz se muestra en la Figura E.1, permite realizar mediciones de los parámetros de las nanopartículas y guardar esta información en Excel para su posterior análisis estadístico.

Figura E.1. Interfaz gráfica del programa ImageJ.



Una vez medidas la longitud y el diámetro de una cantidad considerable de nanobastones, se procedió a realizar el análisis estadístico de los datos obtenidos. Para esto, se usaron las funciones de Excel: valor mínimo, máximo, promedio, desviación normal y frecuencia. Los resultados de estos estudios se muestran en las Figuras E.2, E.3 y E.4.

Figura E.2. Datos estadísticos utilizados para graficar el histograma y la curva de distribución normal de la longitud de los nanobastones.

<i>Longitudinal</i>		<i>Clase</i>	<i>Corte</i>	<i>Frecuencia</i>
Mínimo	17.93	0	17.93	1
Máximo	42.24	1	20.97	4
Promedio	27.30	2	24.01	13
Tamaño (n)	77	3	27.05	20
Est. de clases	8.77	4	30.09	23
Clases	8	5	33.12	10
Incremento	3.04	6	36.16	4
Desviación normal	4.23	7	39.20	1
Incremento 2	0.26	8	42.24	1

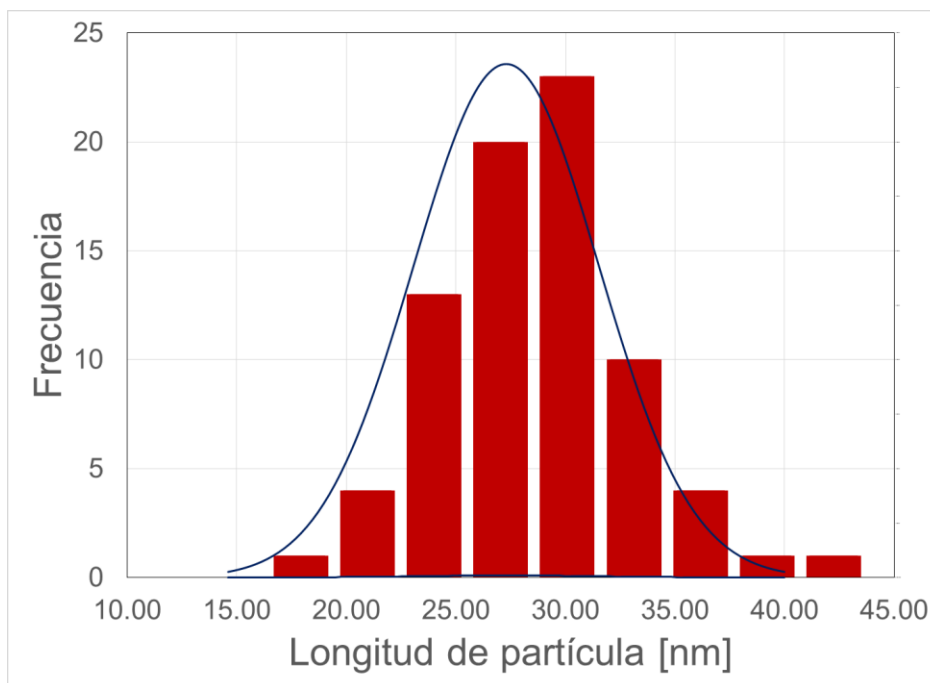


Figura E.3. Datos estadísticos utilizados para graficar el histograma y la curva de distribución normal del diámetro de los nanobastones.

<i>Transversal</i>	
Mínimo	9.31
Máximo	17.39
Promedio	13.32
Tamaño (n)	77
Est. de clases	8.77
Clases	8
Incremento	1.01
Desviación normal	1.74
Incremento 2	0.11

<i>Clase</i>	<i>Corte</i>	<i>Frecuencia</i>
0	9.31	1
1	10.32	2
2	11.33	8
3	12.34	12
4	13.35	16
5	14.36	14
6	15.37	17
7	16.38	4
8	17.39	3

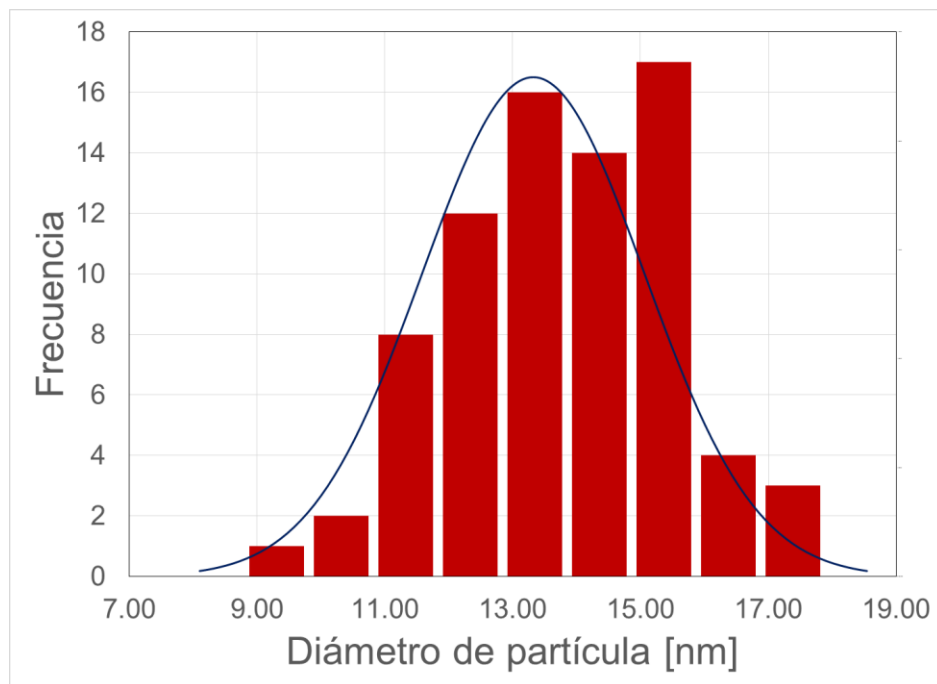


Figura E.4. Datos estadísticos utilizados para graficar el histograma y la curva de distribución normal de la relación de aspecto de los nanobastones.

<i>Relación de aspecto</i>		<i>Clase</i>	<i>Corte</i>	<i>Frecuencia</i>
Mínimo	1.39	0	1.39	1
Máximo	3.81	1	1.69	10
Promedio	2.07	2	1.99	23
Tamaño (n)	77	3	2.30	23
Est. de clases	8.77	4	2.60	18
Clases	8	5	2.90	0
Incremento	0.30	6	3.20	1
Desviación normal	0.37	7	3.50	0
Incremento 2	0.02	8	3.81	1

