



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y  
NANOTECNOLOGÍA**

**ANCLAJE DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE  
NANOTUBOS DE CARBONO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA**

**P R E S E N T A:**

**CHRISTIAN ANDRÉS PALACIOS TORREZ**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. JOSE MANUEL ROMO HERRERA**

**Ensenada, Baja California. Enero 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

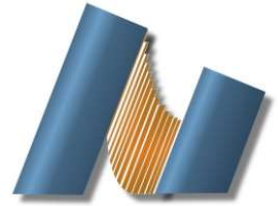
**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**



**LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA**  
**NANOESTRUCTURAS**

**ANCLAJE DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE NANOTUBOS  
DE CARBONO**

**TESIS**  
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:  
**CHRISTIAN ANDRÉS PALACIOS TORREZ**

**DIRECTOR DE TESIS**  
**DR. JOSÉ MANUEL ROMO HERRERA**

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA **ENERO** 2019

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

---

*Christian Andrés Palacios Torrez*

## **Agradecimientos**

Primeramente quiero agradecer a Dios, por todas las bendiciones que me ha permitido recibir a lo largo de mi vida, en especial por la oportunidad de estudiar la carrera de nanotecnología en la UNAM y desarrollar este trabajo de tesis. Reconozco que de no ser su voluntad no estaría en el lugar que me encuentro ahora, por lo que le dedico este logro, así como todos los he de obtener en el futuro.

Enseguida quisiera agradecer a mis padres, quienes me brindaron un apoyo esencial e incondicional en todos mis estudios, pero principalmente en mi crecimiento como persona. Su educación y su amor me armaron con las herramientas para vencer los obstáculos en mi camino, por lo que esta victoria también le pertenece a ellos.

Agradezco al Dr. José Manuel Romo Herrera, a quien tengo el honor de llamar mi mentor y mi amigo, por todo el conocimiento que compartió conmigo a lo largo de los últimos 2 años. Le agradezco por ser mi guía, ya que sin su invaluable experiencia y apoyo moral esta tesis no poseería las características que definen a un trabajo científico de calidad.

Agradezco al M.C. Enrique Contreras Bernabé, quien fungió como mi segundo mentor, así como mi compañero de las batallas libradas en el laboratorio de trabajo. Le agradezco por sus enseñanzas, las cuales no sólo me ayudaron a mejorar investigador experimental, sino también como persona.

Agradezco a mis maestros y amigos de la licenciatura en Nanotecnología de la UNAM. Los sueños, metas y experiencias de vida que compartieron conmigo a lo largo de la carrera cultivaron e hicieron crecer mi amor por la ciencia, al mismo tiempo que nutrieron mi perspectiva acerca de la vida.

Finalmente, quisiera agradecer el apoyo financiero brindado por la UNAM a través del proyecto DGAPA-PAPIIT IA103117 y por CONACYT con el proyecto Fordecyt 272894, sin el cual este trabajo jamás hubiera evolucionado más allá de simples especulaciones.

## Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio sobre la efectividad de la técnica de envolvimiento en polímeros (*polymer wrapping*) para anclar nanopartículas de oro sobre nanotubos de carbono, con la finalidad de elaborar membranas plasmónicas flexibles. El primer paso de este proyecto consistió en la síntesis de nanopartículas coloidales de oro (AuNPs) por medio de la reducción de  $\text{HAuCl}_4$  con citrato sódico (SC) (método de Turkevich). Después se llevó a cabo un tratamiento hidrotérmico para la dispersión de nanotubos de carbono multipared (MWCNTs) en solución acuosa. Una vez obtenidas las dispersiones deseadas, se procedió al envolvimiento con polímeros de las nanoestructuras:

- MWCNTs: Los nanotubos de carbono se envolvieron con poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS), con el objetivo de conferir una carga neta negativa a su superficie.

- AuNPs: Se probaron 3 rutas diferentes para conferir una carga neta positiva a la superficie de las nanopartículas sintetizadas:

a) Intercambio de surfactante: Las moléculas de citrato ligadas a las AuNPs fueron reemplazadas por bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

b) Recubrimiento directo con PAH: Las AuNPs fueron envueltas con poli(clorhidrato de polialilamina) en un solo paso de recubrimiento.

c) Recubrimiento capa-por-capas: Las partículas fueron sometidas inicialmente a un intercambio de surfactante SC-CTAB, seguido de un recubrimiento con PSS y finalizando con el envolvimiento con PAH.

La etapa final de este proyecto consistió en el anclaje de las nanopartículas metálicas sobre nanotubos de carbono. Esto se realizó sencillamente al mezclar las dispersiones de MWCNTs recubiertos con PSS y AuNPs recubiertas con CTAB y PAH.

Las bandas de absorción de las AuNPs al final de cada paso de recubrimiento fueron estudiadas con espectroscopia de absorción UV-Vis; las cargas superficiales de las nanoestructuras antes y después de su envolvimiento con polímeros fueron determinadas con ayuda de mediciones de potencial Z; finalmente, mediante el análisis de imágenes TEM fue posible determinar el grosor de los recubrimientos y evaluar el anclaje de las AuNPs sobre la superficie de los MWCNTs.

# Índice General

<b>Índice de Figuras</b> .....	viii
<b>Índice de Tablas</b> .....	xi
<b>1. Introducción</b> .....	1
<b>1.1. Nanopartículas de metales nobles</b> .....	1
1.1.1. Resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR). .....	1
1.1.2. Puntos calientes (Hot-spots).....	3
<b>1.2. Espectroscopia Raman mejorada en la superficie (SERS)</b> . ....	4
1.2.1. Breve descripción.....	4
1.2.2. Aplicaciones y usos. ....	5
1.2.3. Sustratos para espectroscopia SERS. ....	6
1.2.3.1. Breve descripción.....	6
1.2.3.2. Retos actuales en la fabricación de sustratos SERS.....	7
1.2.3.3. Propuesta: Fabricación de un sustrato SERS a partir de nanotubos de carbono recubiertos con nanopartículas de oro. ....	8
<b>2. Antecedentes</b> .....	9
<b>2.1. Técnicas de fabricación de sustratos SERS</b> .....	9
2.1.1. Auto-ensamblaje de nanopartículas metálicas.....	9
2.1.2. Litografía coloidal. ....	10
2.1.3. Litografía con nanoimpresión. ....	11
<b>2.2. Síntesis de nanopartículas metálicas coloidales</b> . ....	12
2.2.1. Reducción de sales metálicas en solución. ....	12
<b>2.3. Dispersión de nanotubos de carbono</b> .....	13
2.3.1. Tratamiento hidrotérmico para dispersión de nanotubos de carbono.....	13
<b>2.4. Recubrimiento de nanotubos de carbono con nanopartículas     metálicas</b> .....	15
2.4.1. Envolvimiento en polímeros (Polymer wrapping).....	15

<b>3. Investigación.</b>	17
<b>3.1. Hipótesis.</b>	17
<b>3.2. Objetivos generales.</b>	17
<b>3.3. Objetivos particulares.</b>	17
<b>4. Metodología experimental.</b>	18
<b>4.1. Síntesis de nanopartículas de oro coloidales (AuNPs).</b>	18
<b>4.2. Recubrimiento de AuNPs.</b>	18
4.2.1. Intercambio a surfactante de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).	19
4.2.2. Recubrimiento directo con PAH.	19
4.2.3. Recubrimiento capa-por-capa (3 capas) finalizando en PAH.	21
<b>4.3. Recubrimiento de MWCNTs.</b>	22
4.3.1. Dispersión de MWCTNs por tratamiento hidrotérmico.	22
4.3.2. Recubrimiento con PSS.	23
<b>4.4. Anclaje de AuNPs sobre MWCNTs.</b>	24
<b>4.5. Caracterización.</b>	26
4.5.1. Espectroscopia UV-Vis.	26
4.5.2. Potencial Z.	28
4.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.	31
<b>5. Resultados y Discusiones.</b>	33
<b>5.1. Distribución de tamaños de AuNPs@SC.</b>	33
<b>5.2. Recubrimiento de MWCNTs.</b>	34
5.2.1. Carga superficial.	34
5.2.2. Análisis estructural (TEM).	37
<b>5.3. Intercambio de SC-CTAB.</b>	41
5.3.1. Monitoreo de LSPR (Espectroscopia UV-Vis).	41
5.3.2. Carga superficial.	42
5.3.3. Análisis estructural (TEM).	43



<b>5.4. Recubrimiento directo SC-PAH.</b> .....	44
<b>5.4.1. Monitoreo de estabilidad y LSPR (Espectroscopia UV-Vis).</b> .....	44
<b>5.4.2. Carga superficial.</b> .....	46
<b>5.4.3. Análisis estructural (TEM).</b> .....	47
<b>5.5. Recubrimiento con pasos intermedios.</b> .....	48
<b>5.5.1. Monitoreo de estabilidad (Espectroscopia UV-Vis).</b> .....	48
<b>5.5.2. Carga superficial.</b> .....	50
<b>5.5.3. Análisis estructural (TEM).</b> .....	52
<b>5.6. Ensamblaje de AuNPs sobre MWCNTs.</b> .....	54
<b>6. Conclusiones.</b> .....	61
<b>7. Referencias</b> .....	62

## Índice de Figuras

<i>Figura 1. Efecto del campo eléctrico de luz incidente sobre los electrones de conducción (nube electrónica) de nanopartículas metálicas. Estructura del plasmón de superficie. ....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2. Simulación teórica del mejoramiento de campo electromagnético en hot-spots de una nanopartícula triangular (700 nm), un dímero de nanopartículas esféricas (520 nm), y una nanopartícula elipsoidal (695 nm) de Ag. ....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 3. Mejoramiento de la señal Raman mediante el uso de hot-spots generados al excitar modos LSPR de partículas estrechamente empaquetadas. ....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 4. Sustratos SERS. ....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 5. Auto-ensamblaje de NPs por el método Langmuir-Blodgett. ....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 6. Imagen SEM de una monocapa de AgNPs recubiertas con octadecanotiolato. Espectro SERS de moléculas de cristal violeta sobre sustratos formados con las AgNPs anteriores. ....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 7. Imagen SEM del arreglo hexagonal de nanopozos y placas triangulares sobre nanopilares de Ag después de 1 min de RIE-SF6. Espectros Raman de sustratos después de su inmersión en 2mM Bencenotiol. ....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 8. Espectro Raman de BPE excitado a 785 nm para nanopilares de Au. Comparación de la señal Raman a 1600 cm<sup>-1</sup>. ....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 9. Distribución de tamaño y razón de nucleación de oro coloidal a diferentes concentraciones. ....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 10. Esquema del tratamiento hidrotérmico. ....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 11. Esquema de la filtración asistida en vacío. ....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 12. Esquema de la funcionalización no covalente de CNTs. ....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 13. Protocolo general para el intercambio de surfactante (SC-CTAB) ....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 14. Esquema de la ruta de recubrimiento directo con PAH. Protocolo general de recubrimiento de AuNPs@SC con PAH. ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 15. Esquema de la ruta de recubrimiento con PAH capa-por-capo. Protocolo general de recubrimiento de AuNPs@CTAB con PAH capa-por-capo. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 16. Esquema de la ruta de recubrimiento de MWCNTs con PSS. ....</i>	<i>23</i>

<i>Figura 17. Esquema de la ruta de anclaje de AuNPs sobre CNTs. Protocolo general de recubrimiento de MWCNTs@PSS con AuNPs@PAH. ....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 18. Espectro de absorción UV-Vis de la LSPR de nanopartículas de oro en función a su diámetro. ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 19. Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de oro de 20 nm, antes (azul) y después (verde) de conjugarse con un anticuerpo. ....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 20. Esquema representativo del potencial Z de una partícula en solución. ....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 21. Velocimetría por Láser Doppler para la medición de la movilidad electroforética de partículas en solución. ....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 22. Estructura general de un microscopio electrónico de transmisión. ....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 23. Distribución de tamaño para las AuNPs@SC sintetizadas. ....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 24. Banda de absorción LSPR para las AuNPs@SC sintetizadas. ....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 25. Potencial Z para MWCNTs y MWCNTs@PSS a diferentes concentraciones de PSS en la solución de polielectrolito. ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 26. Potencial Z medido para MWCNTs y MWCNTs@PSS. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 27. Potencial Z para MWCNTs y MWCNTs@PSS a diferentes concentraciones de NaCl en la solución de recubrimiento. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 28. Potencial Z medido para MWCNTs y MWCNTs@PSS a diferentes concentraciones de NaCl en la solución de recubrimiento. ....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 29. Imágenes TEM de MWCNTs a diferentes magnificaciones. ....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 30. Imágenes TEM de MWCNTs@PSS a diferentes concentraciones de PSS en la solución de recubrimiento. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 31. Imágenes TEM de MWCNTs@PSS a diferentes concentraciones de NaCl en la solución de recubrimiento. ....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 32. Comparación entre el recubrimiento de MWCNTs con PSS en A) ausencia y B) presencia de NaCl. ....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 33. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR antes y después del intercambio de ligando SC-CTAB. ....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 34. Potencial Z para AuNPs con diferentes agentes estabilizadores. ....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 35. Potencial Z medido para AuNPs con diferentes agentes estabilizadores. ....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 36. Imágenes TEM de AuNPs estabilizadas con SC y CTAB. ....</i>	<i>43</i>

<i>Figura 37. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR antes y después del recubrimiento con PAH 2 g/L.</i>	44
<i>Figura 38. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR de AuNPs@PAH a diferentes concentraciones de PAH en la solución de recubrimiento.</i>	45
<i>Figura 39. Potencial Z para AuNPs antes y después del recubrimiento con PAH.</i>	46
<i>Figura 40. Potencial Z medido antes y después del recubrimiento con PAH.</i>	46
<i>Figura 41. Imágenes TEM de AuNPs@SC antes y después de su recubrimiento con PAH.</i>	47
<i>Figura 42. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR de AuNPs en los diferentes pasos de recubrimiento.</i>	48
<i>Figura 43. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR de AuNPs@CTAB-PSS-PAH a diferentes concentraciones de PAH en la solución de recubrimiento.</i>	49
<i>Figura 44. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR de AuNPs@CTAB-PSS-PAH a diferentes concentraciones de PSS en la solución de recubrimiento.</i>	50
<i>Figura 45. Potencial Z para AuNPs@CTAB-PSS-PAH ([PSS]=0.5 g/L) después de cada paso de recubrimiento.</i>	51
<i>Figura 46. Potencial Z medido para AuNPs@CTAB-PSS-PAH ([PSS]=0.5 g/L) después de cada paso de recubrimiento. Promedio y desviación estándar</i>	51
<i>Figura 47. Imágenes TEM de AuNPs después de su recubrimiento con CTAB, PSS y PAH.</i>	52
<i>Figura 48. Imágenes TEM de AuNPs después de su recubrimiento con PSS y PAH.</i>	53
<i>Figura 49. Imágenes TEM de MWCNTs@AuNPs armados por la ruta de intercambio de surfactante.</i>	54
<i>Figura 50. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR de AuNPs@PAH a diferentes concentraciones de Au.</i>	56
<i>Figura 51. Imágenes TEM de MWCNTs@AuNPs armados por la ruta de recubrimiento directo con PAH. Comparación de dos concentraciones para la solución de AuNPs@PAH.</i>	57
<i>Figura 52. Imágenes TEM de MWCNTs@AuNPs armados por la ruta de recubrimiento directo con PAH. Comparación de dos relaciones de volumen entre los componentes (AuNPs:MWCNTs) utilizadas en la mezcla para la solución de AuNPs@PAH.</i>	58

*Figura 53. Imágenes TEM de MWCNTs@AuNPs armados por recubrimiento capa-por-capa. Comparación de tres concentraciones de PSS en la solución de polielectrolito. ..60*

## **Índice de Tablas**

*Tabla I. Especificaciones del lavado en cada paso del recubrimiento capa-por-capa de AuNPs. .... 22*

## **1. Introducción.**

### **1.1. Nanopartículas de metales nobles.**

La nanotecnología es un área interdisciplinaria de la ciencia que trata con el aspecto multi-dimensional de la materia a escalas nanométricas ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), a las cuales se presentan propiedades nuevas e interesantes. En el caso de las nanopartículas (aquellas con tamaños en el rango de 1-100 nm), éstas exhiben un amplio rango de propiedades fisicoquímicas muy distintas a las de su equivalente en bulto. Esto se debe a que, conforme el tamaño de las partículas se acerca a la nano-escala, el porcentaje de átomos presentes en su superficie crece de forma significativa, derivando en una alta energía superficial, un número reducido de imperfecciones y el confinamiento espacial de sus electrones.

Particularmente, en nanopartículas metálicas se presenta un fenómeno con gran potencial para aplicaciones en optoelectrónica y detección química/biológica: la resonancia de plasmón de superficie localizada (**LSPR**, por sus siglas en inglés). A pesar de que esta resonancia puede producirse en una gran variedad de metales, son de especial interés para la comunidad científica aquellos conocidos como metales nobles, dentro de los cuales se encuentran el oro y la plata. Estos metales son resistentes a la corrosión y oxidación en ambientes húmedos; además, presentan una baja citotoxicidad en comparación con otros metales, por lo que son los candidatos ideales para aplicaciones ambientales y biológicas. [1,2]

En las secciones siguientes se explicará a mayor profundidad el fenómeno de la resonancia del plasmón de superficie localizado, así como sus posibles aplicaciones en sistemas de detección química/biológica.

#### **1.1.1. Resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR).**

Como se muestra en la figura 1, cuando se incide luz sobre nanopartículas metálicas, el campo eléctrico oscilante asociado a ella provoca el desplazamiento de sus electrones de conducción, creando cargas opuestas en extremos de las partículas. Debido a la polarización de las partículas se induce un campo eléctrico en dirección opuesta al incidente, el cual depende de la magnitud de las cargas y la distancia entre ellas. Dicho campo ejerce una fuerza de restitución sobre los electrones libres, resultando en un oscilador electrónico conocido

como plasmón de superficie (**SP**, por sus siglas en inglés), cuya frecuencia está determinada por la fuerza de restitución y la masa efectiva de los electrones del metal. Cuando las oscilaciones de este plasmón de superficie coinciden con la frecuencia del campo eléctrico de la luz incidente, se produce una condición de resonancia en la que los electrones de las nanopartículas se mueven de forma coherente y colectiva. Este es el fenómeno conocido como resonancia del plasmón de superficie localizado (**LSPR**), el cual depende no sólo de la composición del metal, sino también de su tamaño y su forma, debido a las diferentes distancias entre las cargas en superficies opuestas (lo que altera la fuerza de restitución); además, la presencia de un dieléctrico alrededor de las nanopartículas apantalla sus cargas, lo que provoca que la frecuencia del SP sufra un desplazamiento al rojo [3]. La excitación de la LSPR tiene dos consecuencias principales: la absorción y dispersión selectiva de la radiación electromagnética resonante, así como la generación de campos electromagnéticos de alta intensidad en la superficie de las nanopartículas [4].

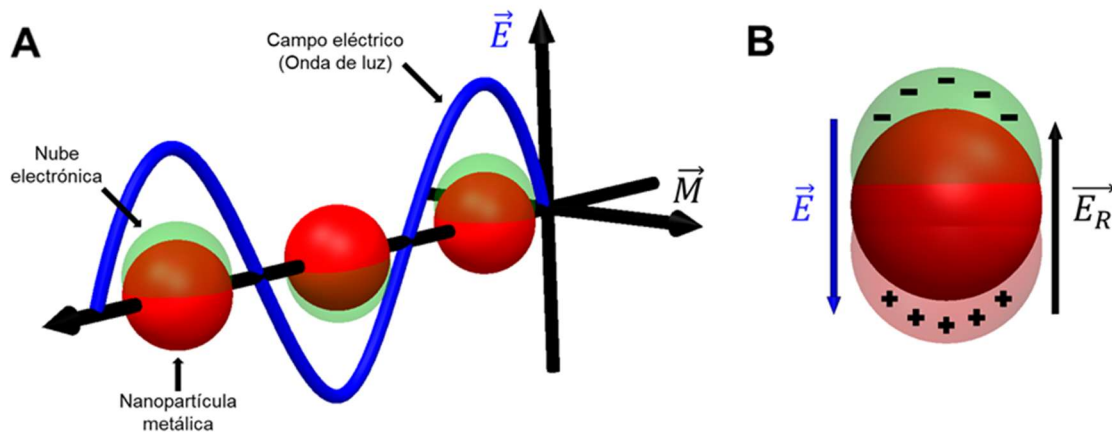


Figura 1. A) Efecto del campo eléctrico de luz incidente sobre los electrones de conducción (nube electrónica) de nanopartículas metálicas. B) Estructura del plasmón de superficie.

### 1.1.2. Puntos calientes (Hot-spots).

Formados generalmente en los espacios intersticiales de nanoestructuras metálicas, los puntos calientes (o *hot-spots*, como son referidos en la literatura) son regiones muy localizadas de una estructura donde se presentan grandes incrementos del campo electromagnético debido a la excitación de LSPRs. La existencia de estos campos locales es de particular interés para la detección de señales Raman, alcanzando factores de mejoramiento de hasta  $10^{15}$  [5]. Estas señales mejoradas son utilizadas en la técnica conocida como espectroscopia Raman mejorada en la superficie (*SERS*, por sus siglas en inglés), cuyo principio de funcionamiento y aplicaciones se describirán en los párrafos siguientes.

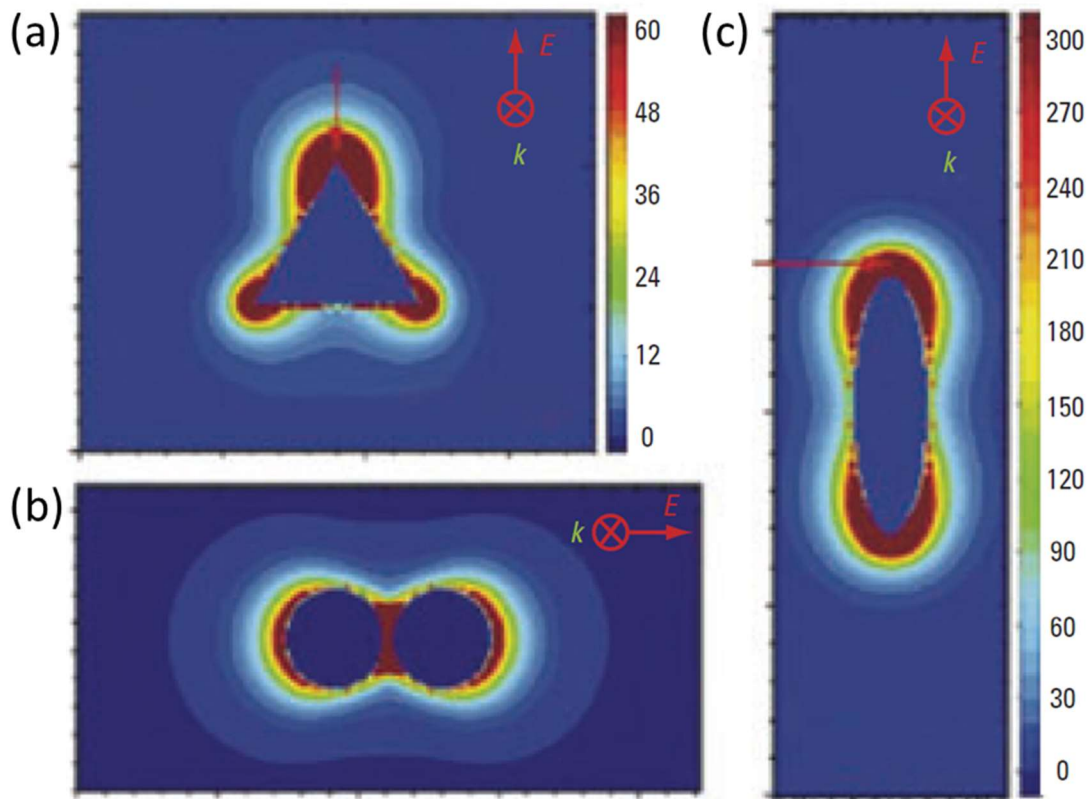


Figura 2. Simulación teórica del mejoramiento de campo electromagnético en hot-spots de (a) una nanopartícula triangular (700 nm), (b) un dímero de nanopartículas esféricas (520 nm), y (c) una nanopartícula elipsoidal (695 nm) de Ag. [4]



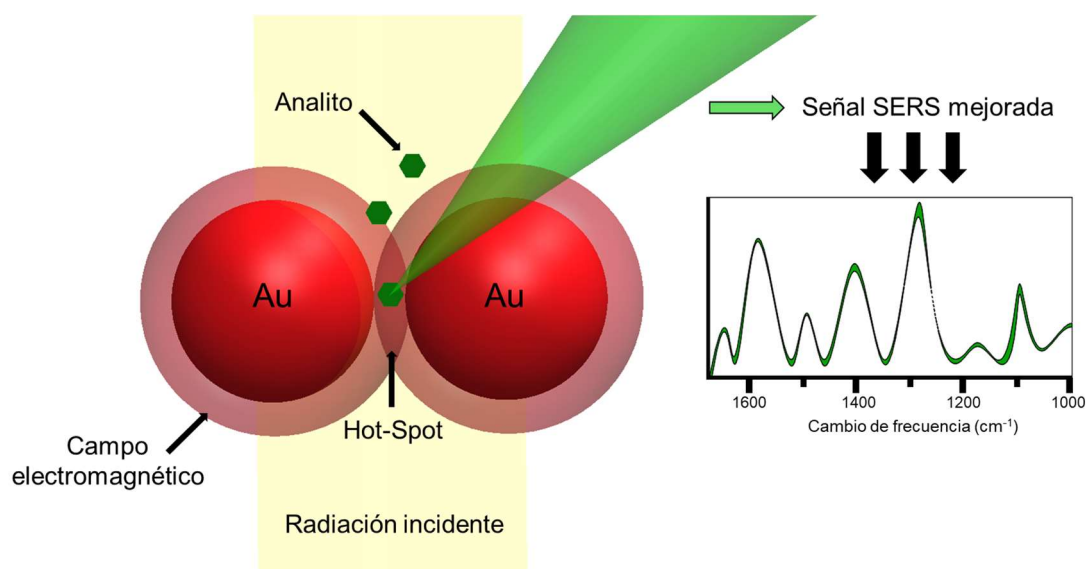
## 1.2. Espectroscopia Raman mejorada en la superficie (SERS).

### 1.2.1. Breve descripción.

Predicha teóricamente por Adolf Smekal en 1923 y reportada por primera vez en 1928 por C.V. Raman y K.S. Krishnan, la dispersión Raman fue inicialmente descrita como la dispersión inelástica de la luz, un fenómeno que ocurre con muy baja frecuencia en comparación con los fenómenos de dispersión elástica. En ésta, el cambio en longitud de onda que se observa cuando un fotón colisiona con una molécula se atribuye a la excitación (o relajación) de los modos vibracionales de dicha molécula. Dado que a cada grupo funcional le corresponden energías vibracionales características, cada molécula tiene un espectro Raman único. La intensidad de la dispersión Raman es proporcional a la magnitud del cambio en la polarizabilidad de la molécula, la cual se altera cuando las vibraciones moleculares desplazan a los átomos de su posición de equilibrio. Lamentablemente, las secciones transversales de dispersión Raman son generalmente 14 órdenes de magnitud menores a las de fluorescencia (por lo que su señal es significativamente más débil) [6].

A pesar del mejoramiento de fuentes de excitación y la evolución de la tecnología en detección de fotones, la inherentemente baja intensidad de la señal Raman limitó su viabilidad como técnica analítica por muchos años. Fue hasta 1977 que Jeanmaire y Van Duyne demostraron que la magnitud de la señal de dispersión Raman puede ser mejorada en gran manera si la molécula dispersora se coloca sobre un sustrato rugoso de metal noble. Esto se debe a la generación de *hot-spots* sobre estas nanoestructuras metálicas en respuesta a la excitación de modos *LSPR*. Cuando la molécula dispersora se somete a los campos electromagnéticos intensificados por la *LSPR*, la magnitud de su polarización se incrementa, y por ende, también la intensidad de la dispersión inelástica de los fotones que inciden sobre ella [4]. En la vecindad de una nanopartícula aislada, este incremento se puede dar en un factor de hasta  $10^5$ ; no obstante, se pueden obtener incrementos aún mayores cuando se emplean arreglos de nanopartículas estrechamente empaquetadas o de diferentes geometrías (Figura 3) [7]. Los *hot-spots* generados en estas estructuras pueden proveer incrementos de señal de hasta  $10^8$ - $10^{11}$ , debido a la resonancia SP, la interferencia constructiva de los campos de diferentes SPs y la concentración de cargas en morfologías específicas, como puntas finas o pequeños espacios entre nanopartículas (ver figura 2) [3, 5]. Este proceso de dispersión

mejorada se conoce como dispersión Raman de superficie mejorada (*SERS*, por sus siglas en inglés), y puede ser aprovechado para la identificación selectiva de moléculas por medio de la espectroscopia de Dispersión Raman de superficie mejorada.



*Figura 3. Mejoramiento de la señal Raman mediante el uso de hot-spots generados al excitar modos LSPR de partículas estrechamente empaquetadas.*

### **1.2.2. Aplicaciones y usos.**

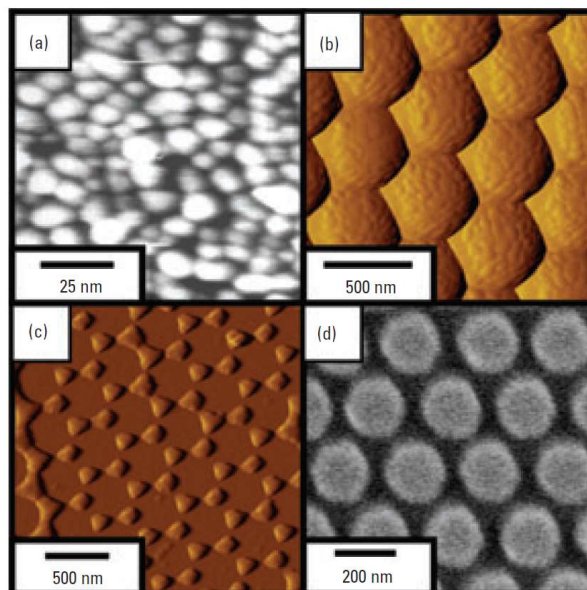
Hasta ahora, la técnica SERS ha sido utilizada ampliamente como un mecanismo de transducción de señal en la detección química y biológica. Ejemplos de esto incluyen el análisis de trazas de pesticidas, ántrax, antígenos específicos, glucosa y desecho nuclear. Además, la espectroscopia SERS también ha sido implementada para la identificación de bacterias, diagnóstico genético y etiquetado en inmunoensayos. En la última década, el desarrollo de instrumentación espectroscópica, métodos de nanofabricación, modelamiento teórico y sistemas innovadores de detección han despertado un gran interés en el uso de la espectroscopia SERS y la ha establecido como una técnica analítica muy poderosa [4].

## **1.2.3. Sustratos para espectroscopia SERS.**

### **1.2.3.1. Breve descripción.**

El aspecto más importante para el desarrollo de un experimento SERS es la naturaleza del sustrato metálico a utilizar. Dado que la intensidad SERS depende de la excitación del LSPR, todos los factores que afectan esta resonancia deben ser controlados de manera que la señal Raman obtenida posea la mayor intensidad posible y se asegure la reproducibilidad del experimento. Estos factores –los cuales incluyen el tamaño, la forma, el espaciamiento entre las partículas de las partículas y el medio dieléctrico– deben ser manejados de forma cuidadosa para asegurar que la fuente de luz incidente excite la LSPR [4]. Los sustratos SERS tradicionales (de los cuales se muestran ejemplos en la figura 4) incluyen:

- Electrodo tratado con ciclos de oxidación-reducción (ORC): Utilizados en los primeros estudios SERS de piridina y en una variedad de estudios sobre reacciones catalíticas en electrodos de oro, estos sustratos han exhibido factores de mejoramiento de aproximadamente  $10^6$  [8].
- Películas de islas metálicas: Éstos son fáciles de fabricar y la longitud de onda de la LSPR puede ser modificada al variar las características de las películas. No obstante, los factores de mejoramiento obtenidos con estos sustratos son generalmente menores ( $\sim 10^4$ – $10^5$ ) que los observados con otros sustratos SERS [9].
- Nanopartículas coloidales: Este tipo de sustrato no requiere instrumentación sofisticada en su fabricación y es adecuado para estudios SERS de muestras en solución. El estudio de colorantes para láser adsorbidos sobre plata coloidal, llevado a cabo por Hildebrandt y Stockburger, dio la base para los primeros experimentos SERS de una sola molécula en 1997 [10-12].
- Nanoestructuras confinadas en una superficie: Pueden ser producidas por distintos métodos como litografía por haz de electrones, inmovilización coloidal o litografía suave. Recientemente, sustratos fabricados con litografía de haz de electrones fueron utilizados para estudiar la influencia del espaciamiento entre partículas sobre los factores de mejoramiento obtenidos, llegando hasta valores de  $10^8$  [13,14].



*Figura 4. Sustratos SERS: a) Película de islas metálicas, b) película metálica sobre nanopartículas, c) arreglo de nanopartículas triangulares fabricado con nanolitografía, d) arreglo de nanopartículas cilíndricas fabricado con litografía de haz de electrones. [4]*

### **1.2.3.2. Retos actuales en la fabricación de sustratos SERS.**

A pesar de sus impresionantes logros, la espectroscopia SERS presenta retos en cuanto a la reproducibilidad de sus factores de mejoramiento, llevando a inconsistencias de señal en diferentes sustratos. Las soluciones comunes a este problema involucran la fabricación de nanoestructuras plasmónicas sobre sustratos rígidos de Si o SiO<sub>2</sub>, mediante técnicas costosas como litografía, las cuales requieren instalaciones y equipos especializados, además de estar caracterizadas por un bajo rendimiento.

En los últimos años ha despertado el interés por la elaboración de sustratos SERS flexibles y fácilmente procesables, que permitan el desarrollo de sensores plasmónicos de bajo costo. [15,16]. La elaboración de estos sustratos innovadores es posible gracias a la nanotecnología, una disciplina encargada del diseño, fabricación y aplicación de estructuras o materiales con dimensiones en el orden de nanómetros ( $10^{-9}$  m). Con los conocimientos producidos en las últimas décadas, es posible sintetizar estructuras metálicas con un alto control sobre su tamaño, morfología y química superficial, capaces de soportar diferentes modos de LSPR en un amplio rango de longitudes de onda; además, diferentes técnicas permiten depositarlas en arreglos específicos sobre diversas superficies. [17]

### **1.2.3.3. Propuesta: Fabricación de un sustrato SERS a partir de nanotubos de carbono recubiertos con nanopartículas de oro.**

La propuesta en este trabajo es la implementación de la técnica de envolvimiento en polímeros para anclar nanopartículas de oro sobre nanotubos de carbono, de manera que estas estructuras puedan utilizarse para elaborar una membrana plasmónica flexible y robusta con alta densidad de hot spots. El primer paso para lograrlo requiere la implementación de una técnica económica y eficiente para la fabricación de nanoestructuras, destacando entre los métodos conocidos la síntesis de nanopartículas metálicas coloidales, debido al gran control que provee sobre los productos de su reacción. Este método se basa en la reducción de complejos metálicos en soluciones que contienen agentes reductores y estabilizadores. Con el paso de los años, la comprensión de los mecanismos que rigen esta síntesis ha permitido controlar el tamaño y la forma de las partículas producidas, así como el medio dieléctrico que las rodea, los cuales son factores determinantes sobre la resonancia del plasmón de superficie localizado. Gracias a esto, la síntesis de nanopartículas metálicas coloidales representa el método ideal para la fabricación de nanopartículas plasmónicas. [17]

El segundo paso involucra la dispersión y ensamblaje de nanotubos de carbono, de forma que se cuente con la mayor cantidad de área superficial disponible para el anclaje de las nanopartículas plasmónicas. La dispersión de nanotubos de carbono se puede llevar a cabo mediante el tratamiento con agitación mecánica, calor y ultrasonido de una solución acuosa de estas nanoestructuras [18].

La etapa final de este proyecto consiste en el anclaje de las nanopartículas metálicas sobre nanotubos de carbono, con el objetivo de formar un compuesto a partir del cual se pueda elaborar un *buckypaper* (membrana flexible y auto-soportada a base de nanotubos de carbono). Es posible anclar nanoestructuras de oro sobre nanotubos de carbono mediante su mezcla en solución acuosa mediada por pasos de recubrimiento con polielectrolitos. Esta técnica es conocida como *polymer wrapping* o envolvimiento en polímeros, la cual puede conferir cargas superficiales netas que favorezcan la atracción electrostática entre las nanopartículas metálicas y los nanotubos de carbono [19]. El ensamblaje de los nanotubos para la obtención del *buckypaper* se puede llevar a cabo mediante la filtración controlada de la solución obtenida después de haber anclado las NPs de oro sobre los CNTs [18].

## 2. Antecedentes.

### 2.1. Técnicas de fabricación de sustratos SERS.

En los últimos años, diversas técnicas para el ensamblaje controlado de estructuras plasmónicas han sido desarrolladas por grupos de investigación alrededor del mundo, con el objetivo de elaborar sustratos SERS con una gran área superficial de mejoramiento electromagnético. Algunos de estos trabajos se mencionan a continuación.

#### 2.1.1. Auto-ensamblaje de nanopartículas metálicas.

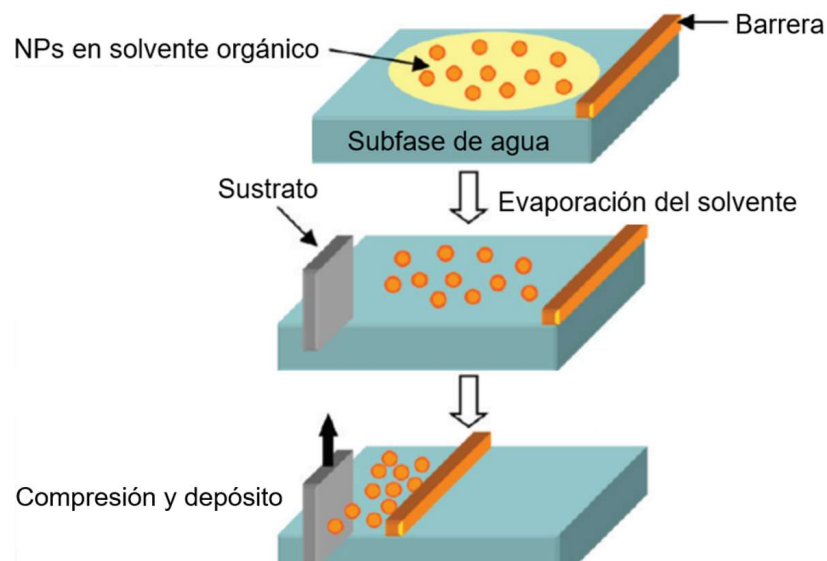


Figura 5. Auto-ensamblaje de NPs por el método Langmuir-Blodgett. [20]

El ensamblaje de nanopartículas metálicas por medio del método de Langmuir-Blodgett ha sido utilizado para la generación de monocapas de nanopartículas estrechamente empaquetadas. El tratamiento de nanopartículas de plata con alcanotiolato y algunos analitos puede permitir el control de la distancia entre las partículas en una monocapa y así proveer distribuciones uniformes de campos electromagnéticos. En la figura 6 se muestran resultados reportados por Lau et al., por medio de los cuales este equipo demostró que con los arreglos anteriores se pueden detectar moléculas de cristal-violeta hasta concentraciones de 50 moléculas/ $\mu\text{m}^2$ . [20]

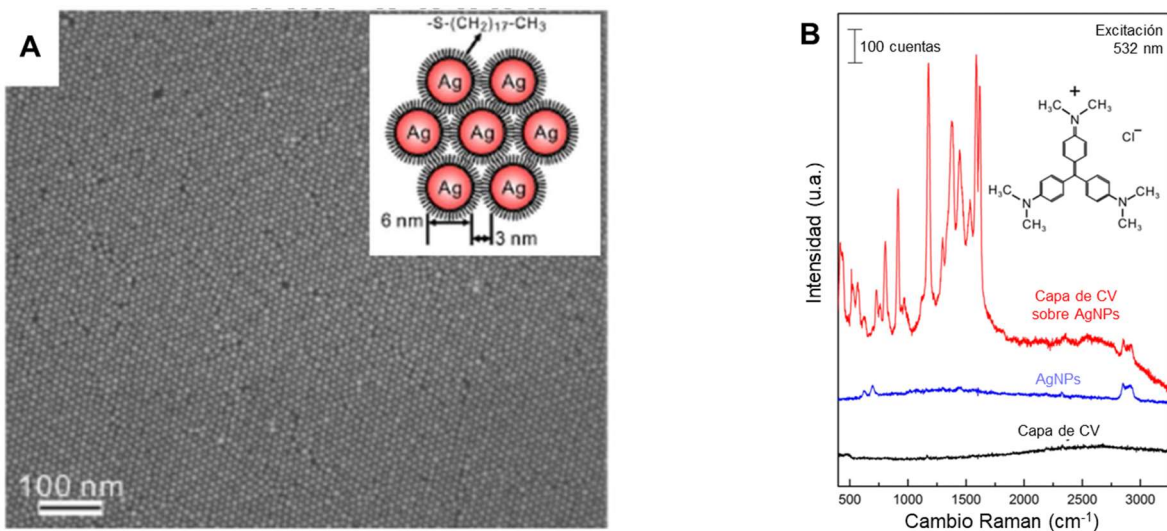


Figura 6. (A) Imagen SEM de una monocapa de AgNPs recubiertas con octadecanotiolato. (B) Espectro SERS de moléculas de cristal violeta sobre sustratos formados con las AgNPs anteriores. [20]

### 2.1.2. Litografía coloidal.

Arreglos nanoestructurados de Ag altamente ordenados y de gran área superficial han sido preparados por el auto-ensamblaje de nanopartículas inorgánicas sobre una superficie de SU-8, seguido su embebido y el depósito en fase vapor de Ag (Figura 7A). Ajustando el tiempo de embebido de las partículas inorgánicas, Jeon *et al.* consiguió controlar el tamaño del espaciamiento entre la capa superior y el arreglo de pozos de Ag, desde 60 nm hasta 190 nm (Figura 7B). Además, mediante el decapado con iones reactivos de SF<sub>6</sub> (*SF<sub>6</sub>-RIE*, por sus siglas en inglés) de los intersticios, este equipo reportó la obtención de platillos triangulares de plata sobre pilares metálicos tras su depósito en fase vapor (Figura 7C). El tamaño y agudeza de los nanoplatillos, así como la rugosidad de la capa inferior de Ag pudieron ser modificados al variar el tiempo de decapado. Gracias al control de estos parámetros, el equipo de Jeon *et al.* reportó la posibilidad de sintonizar la LSPR del sustrato hasta obtener factores de mejoramiento de aproximadamente  $7.6 \times 10^6$  (Figura 7D) [21].

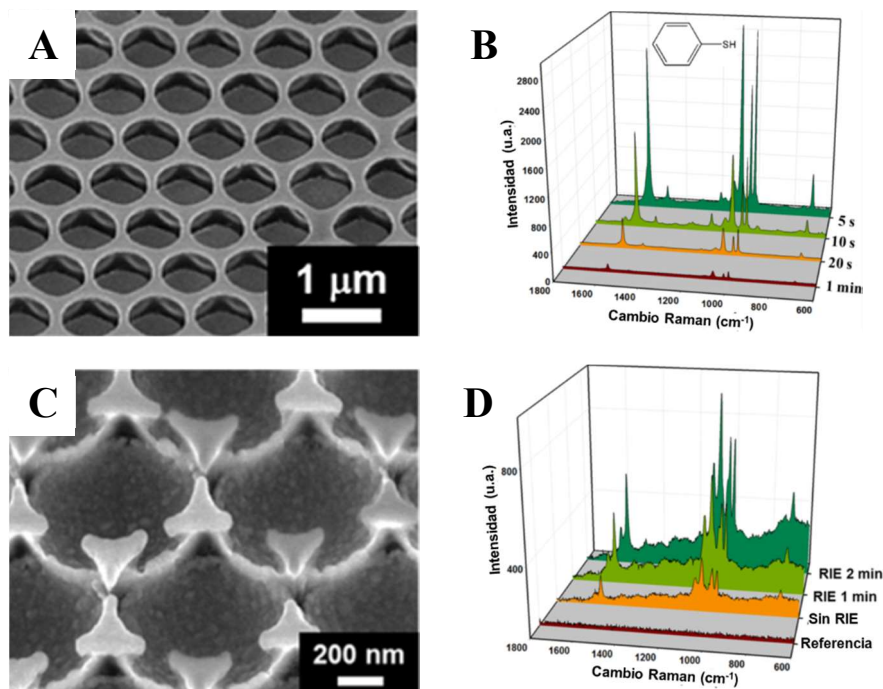


Figura 7. Imagen SEM del A) arreglo hexagonal de nanopozos y C) placas triangulares sobre nanopilares de Ag después de 1 min de RIE-SF<sub>6</sub>. A la derecha se muestran espectros Raman de sustratos después de su inmersión en 2mM Bencenotiol: B) Sustratos de nanopozos obtenidos tras 5 s, 10 s, 20 s, y 1 min. D) Sustratos de placas triangulares sobre nanopilares a tiempos de RIE de 1 y 2 min. [21]

### 2.1.3. Litografía con nanoimpresión.

La formación controlada de ensamblados poligonales de nanopartículas metálicas sobre pilares poliméricos predefinidos fue reportada por Ou et al. en 2011. Su método involucra la elaboración de un arreglo de nanocilindros poliméricos mediante nanoimpresión de un patrón inicial de Si, después de lo cual se deposita oro sobre su superficie. Finalmente, la introducción de analitos y evaporación de solventes promueve la coalescencia por fuerza capilar de las cabezas de los nanopilares. Con esta técnica se ha reportado la formación de dígonos, trígonos, tetragonos, pentágonos y hexágonos de nanopartículas de Au, con un factor de mejoramiento máximo de aproximadamente  $10^{11}$ , presente en el arreglo pentagonal. [22]. Estos resultados se presentan en la figura 8.



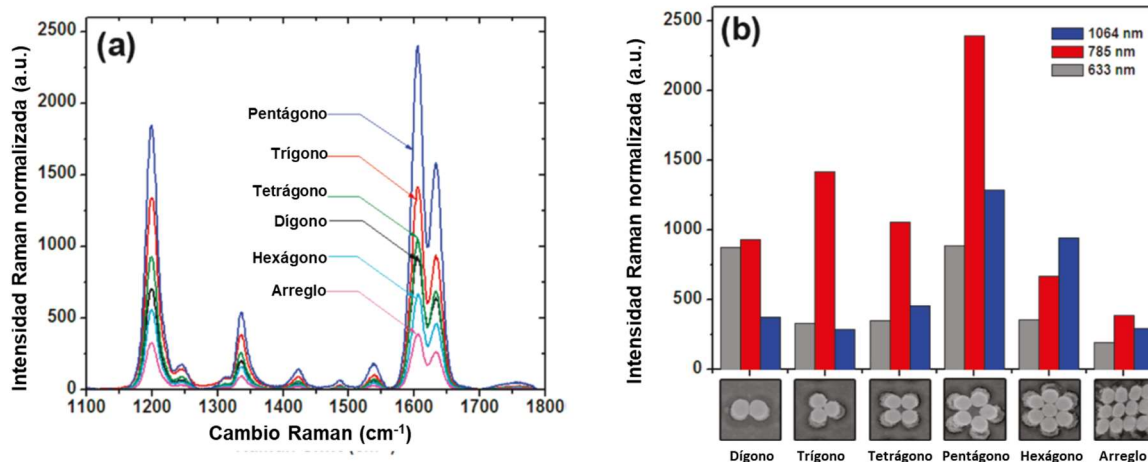


Figura 8. Espectro Raman de BPE excitado a 785 nm para nanopilares de Au. (b) Comparación de la señal Raman a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . [22]

## 2.2. Síntesis de nanopartículas metálicas coloidales.

### 2.2.1. Reducción de sales metálicas en solución.

La reducción de complejos metálicos en solución es el proceso generalmente utilizado para la síntesis de nanopartículas metálicas coloidales, existiendo una gran variedad de métodos que permiten iniciar y controlar reacciones de reducción [17]. La formación de nanopartículas metálicas monodispersas se logra mayormente mediante la combinación de diferentes precursores, agentes reductores y otras sustancias de manera que las reacciones de reducción, la nucleación inicial y el subsecuente crecimiento de las nanopartículas estén debidamente controlados. El oro coloidal es un caso que ha sido ampliamente estudiado desde 1857, cuando Faraday publicó sus estudios en la preparación y propiedades de éste [23]. Entre todos los métodos que se han desarrollado para la síntesis de nanopartículas de oro, la reducción de ácido tetracloroáurico con citrato de sodio a 100°C es la más utilizada para dicho fin. Diseñada hace más de 50 años, las condiciones experimentales tradicionales de esta técnica son las siguientes [24]: Se debe preparar una solución acuosa (20 ml) de ácido cloroáurico  $\approx 2 \times 10^{-4}$  M. Una vez preparada, la solución se calienta hasta ebullición, y enseguida se agrega 1 ml de citrato de sodio 0.5%. La mezcla se mantiene a 100°C hasta que se aprecia un cambio de color, mientras se conserva el volumen de la solución mediante la adición de agua. Los coloides preparados de esta manera presentan gran estabilidad y diámetros

uniformes de  $\approx 20$  nm. Se ha demostrado que un gran número de núcleos iniciales podría resultar en un mayor número de nanopartículas de pequeño tamaño y distribución de tamaño estrecha. En la figura 9 se comparan el tamaño y la distribución de tamaño de nanopartículas de oro, así como su razón de nucleación en función de diferentes concentraciones de preparación. [25]

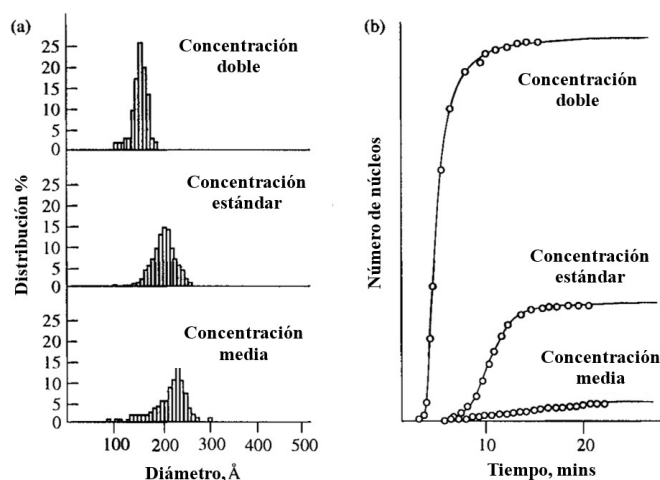


Figura 9. a) Distribución de tamaño y b) razón de nucleación de oro coloidal a diferentes concentraciones. [25]

## 2.3. Dispersión de nanotubos de carbono.

### 2.3.1. Tratamiento hidrotérmico para dispersión de nanotubos de carbono.

Es posible obtener MWCNTs con un buen nivel de dispersión en agua mediante un tratamiento hidrotérmico. El primer paso de este proceso consiste en preparar una solución acuosa de nanotubos dentro de un matraz de tres bocas. Posterior a esto, se somete la mezcla a ultrasonido por medio de una punta ultrasónica, con agitación vigorosa, calentamiento a 100°C y reflujo durante un periodo de tiempo relativamente largo [18]. Este arreglo experimental se muestra en la figura 10.

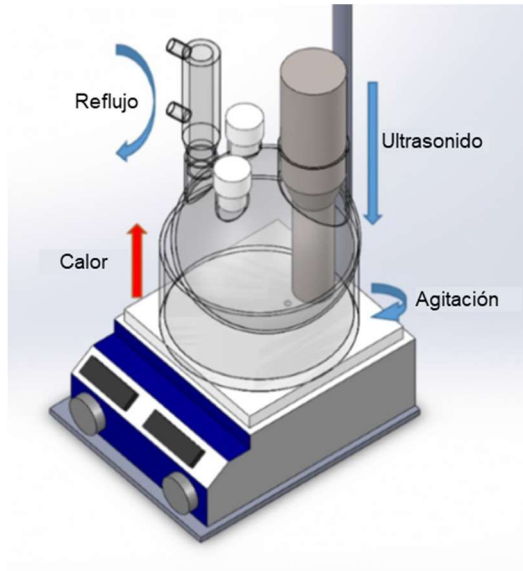


Figura 10. Esquema del tratamiento hidrotérmico. [18]

El siguiente paso requiere centrifugar la solución a 12,000 rpm y remover el sobrenadante, repitiendo el proceso hasta que el sobrenadante quede completamente claro. Una manera de evaluar las propiedades de la dispersión obtenida es mediante el ensamblaje de los nanotubos en un *buckypaper*. Para esto, se pasa la muestra por un proceso de filtración asistido en vacío con un filtro de FTFE (Membrana de teflón) como se muestra en la figura 11.

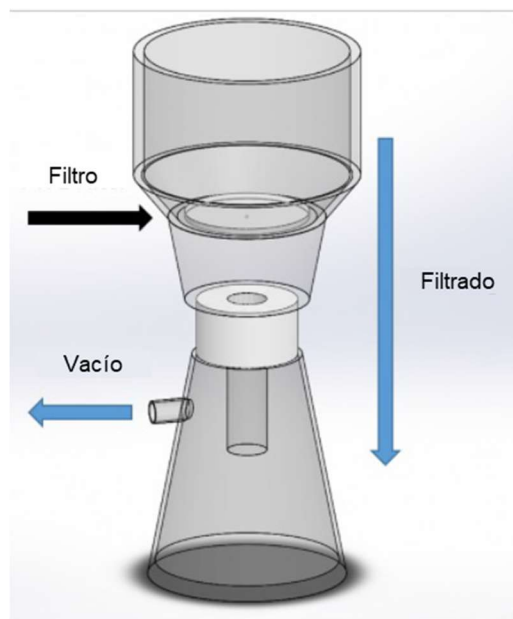


Figura 11. Esquema de la filtración asistida en vacío.

En el caso de la investigación realizada por Contreras, el análisis de los buckypapers obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico involucró la interpretación de micrografías SEM, espectros Raman y termogravimetría. El estudio concluyó que, entre otras cosas, se pueden obtener dispersiones acuosas de MWCNTs con un bajo nivel de agregados y defectos estructurales con tiempos de tratamiento hidrotérmico de al menos 5 horas.

## **2.4. Recubrimiento de nanotubos de carbono con nanopartículas metálicas.**

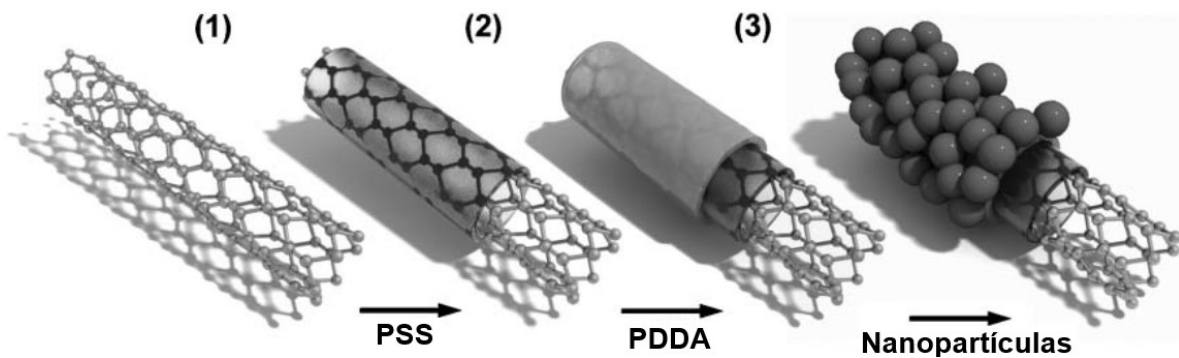
Los nanotubos de carbono poseen no sólo propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y magnéticas únicas, pero también pueden alcanzar grandes razones de aspecto y áreas superficiales muy elevadas [26-29]. Debido a esto, los nanotubos de carbono son considerados como los andamios ideales para la formación de ensamblajes unidimensionales de nanopartículas. A pesar de su naturaleza relativamente inerte, muchas estrategias se han desarrollado para la preparación de composites de CNT-nanopartículas, ya sea mediante síntesis *in situ* de nanopartículas [30] o el ensamblaje de nanopartículas pre-formadas. En cualquiera de estos casos se requiere la modificación de su superficie, lo que generalmente involucra la formación química de defectos y funcionalización covalente [31] o adsorción no covalente de macromoléculas en las paredes de los tubos [32]. La adsorción no covalente es particularmente atractiva porque permite la funcionalización de CNTs mientras se preserva su estructura electrónica, ya que la estructura de hibridación  $sp^2$  y su conjugación se mantienen inalteradas (lo que además provee al CNT de un carácter hidrofóbico).

### **2.4.1. Envolvimiento en polímeros (Polymer wrapping).**

El desafío de lograr el anclaje de nanopartículas sobre nanotubos de carbono ha sido conseguido [33,34] mediante la combinación del ensamblaje capa-por-capas y una técnica conocida como *polymer wrapping* [32]. Ésta última fue desarrollada por Smalley y colegas [32a] para la preparación de CNTs dispersos en solución acuosa, donde se involucra la funcionalización de los nanotubos mediante la adhesión no covalente de macromoléculas.

Esta estabilización se basa en la preferencia termodinámica de las interacciones CNT-polímero respecto a las interacciones CNT-agua, escondiendo así la superficie hidrofóbica de los nanotubos. Aun cuando se mezcla con polielectrolitos, el balance energético favorece el envolvimiento de los CNTs, rindiendo una alta densidad de sitios superficiales cargados, sirviendo así como un buen punto de inicio para la adsorción capa-por-capas de monocapas alternantes de componentes con cargas opuestas, posibilitada por interacciones electrostáticas y de Van der Waals [35].

Como se muestra en la figura 12, tras el envolvimiento del CNT con un polielectrolito cargado negativamente, una monocapa polimérica con carga positiva puede ser depositada sobre su superficie, sirviendo como un andamio para la adsorción de nanopartículas. Si se consigue una distribución uniforme y densa de cargas positivas alrededor de la superficie del CNT, se pueden obtener ensamblajes unidimensionales de nanopartículas [19].



*Figura 12. Esquema de la funcionalización no covalente de CNTs. 1) Polymer wrapping con poly(4-estirensulfonato de sodio) (PSS). 2) Auto-ensamblaje de poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDPA). 3) Depósito de nanopartículas. [19]*

Esta técnica fue aplicada con éxito por Pastoriza-Santos y colegas [36] para el recubrimiento de nanorodillos de oro estabilizados con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). En dicho trabajo el primer recubrimiento se llevó a cabo con PSS, mientras que el segundo se realizó con clorhidruro de polialilamina (PAH). Cada paso de recubrimiento se realizó añadiendo gota a gota la solución acuosa de nanorodillos sobre una solución acuosa del respectivo polímero, la cual se mantuvo bajo agitación vigorosa por 3 horas. A cada recubrimiento le siguió un paso de lavado para remover el exceso de polímero.

### **3. Investigación.**

#### **3.1. Hipótesis.**

Es posible anclar nanopartículas de oro sobre nanotubos de carbono mediante interacciones electrostáticas, gracias al recubrimiento por envolvimiento de polímeros (polymer wrapping) de dichas nanoestructuras.

#### **3.2. Objetivos generales.**

Lograr el anclaje de nanopartículas de oro sobre nanotubos de carbono, que nos permita su ensamblaje en sustratos flexibles y auto-soportados para su potencial aplicación como sustratos SERS.

#### **3.3. Objetivos particulares.**

1. Conferir carga superficial positiva a nanopartículas de oro con propiedades plasmónicas.
2. Conferir carga superficial negativa a nanotubos de carbono.
3. Lograr el anclaje de nanopartículas plasmónicas sobre nanotubos de carbono mediante interacciones electrostáticas.

## 4. Metodología experimental.

### 4.1. Síntesis de nanopartículas de oro coloidales (AuNPs).

La síntesis de nanopartículas de oro estabilizadas con citrato de sodio se llevó a cabo mediante el conocido método de Turkevich, basado en la reducción de  $\text{HAuCl}_4$  con citrato sódico [17]:

1. Se preparó una solución 0.5 mM de  $\text{HAuCl}_4$  en un matraz Erlenmeyer a partir de la dilución de una solución 53.7 mM de  $\text{HAuCl}_4$  en agua desionizada.
2. El matraz Erlenmeyer con la solución de  $\text{HAuCl}_4$  previamente preparada se colocó sobre una parrilla de calentamiento y agitación magnética, elevando su temperatura hasta 100°C bajo agitación vigorosa con una barra magnética.
3. Una vez alcanzada la temperatura de ebullición (100°C), se añadió una solución previamente calentada de citrato de sodio (SC) 1%wt en una razón de 1 ml de SC por cada 20 ml de solución a 0.5 mM de  $\text{HAuCl}_4$ .
4. Se mantuvieron el calentamiento y la agitación hasta observar un cambio de una tonalidad transparente a rojo brillante.
5. La solución se retiró de la parrilla y se dejó enfriar a temperatura ambiente sin agitación alguna.

### 4.2. Recubrimiento de AuNPs.

Con el objetivo de encontrar el método más eficiente para lograr una carga superficial positiva sobre las nanopartículas de oro previamente sintetizadas, se probó el recubrimiento de las nanopartículas mediante tres rutas independientes entre sí:

1. Intercambio de citrato de sodio a bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente estabilizador.
2. Un paso de *polymer wrapping* con hidrocloreuro de polialilamina (PAH).
3. Un proceso compuesto de 3 pasos: a) Intercambio de SC a CTAB, b) *Polymer wrapping* con poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS), c) *Polymer wrapping* con PAH.

### 4.2.1. Intercambio a surfactante de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

El procedimiento general que se implementó para realizar el intercambio a CTAB como agente estabilizador se muestra en la figura 13.

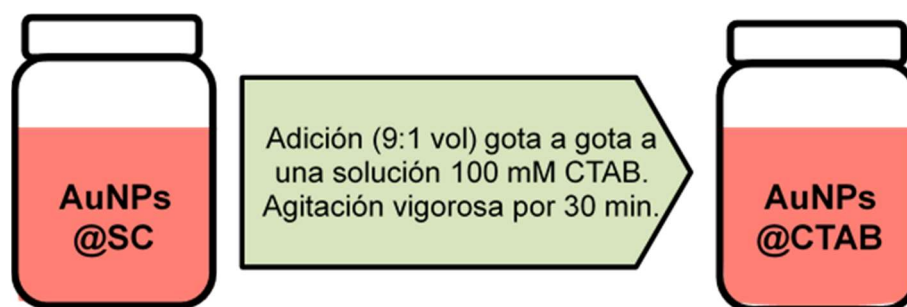


Figura 13. Protocolo general para el intercambio de surfactante (SC-CTAB)

La idea principal es desplazar las moléculas de citrato por micelas de doble capa de CTAB estabilizando las nanopartículas de oro. Esto debería permitir cambiar su carga superficial de negativa a positiva.

Como se puede observar en la figura 13, el intercambio se realizó al mezclar la solución de nanopartículas sintetizadas con una solución concentrada de CTAB a 100 mM por goteo bajo agitación intermedia; la mezcla se realizó en una proporción por volumen 9:1 (solución AuNPs@SC: solución CTAB).

### 4.2.2. Recubrimiento directo con PAH.

El propósito de esta ruta fue probar si resulta suficiente la carga negativa que la molécula de citrato en forma iónica otorga a la superficie de las AuNPs para recubrirla con un polielectrolito de carga positiva. En este caso, el polielectrolito utilizado fue PAH (hidrocloruro de polialilamina) ( $MW \approx 17,500$ ), con un protocolo general de recubrimiento que se muestra en la figura 14.



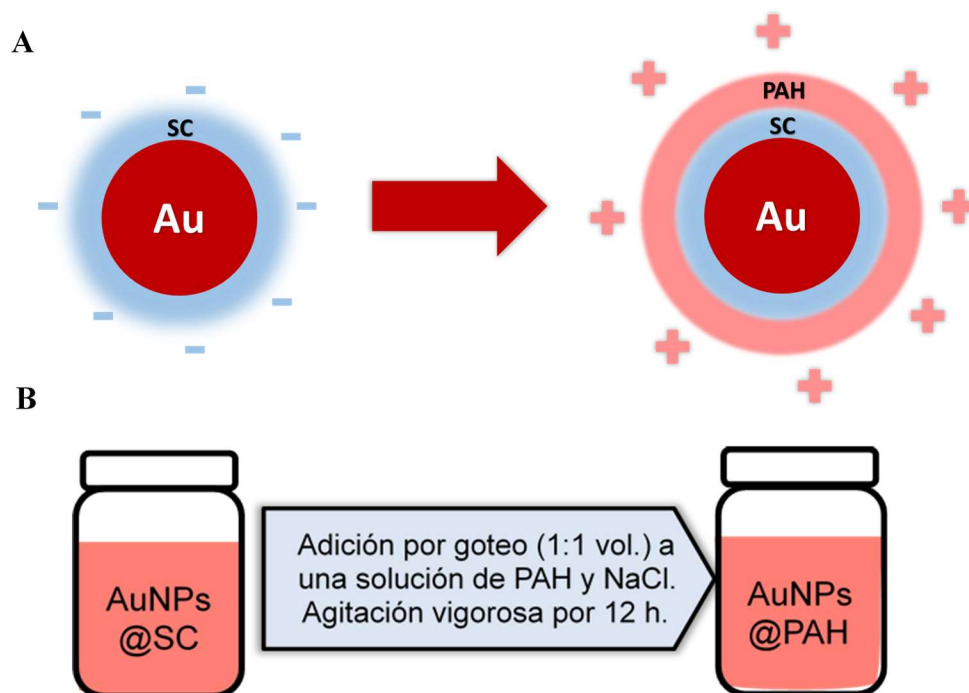


Figura 14. A) Esquema de la ruta de recubrimiento directo con PAH. B) Protocolo general de recubrimiento de AuNPs@SC con PAH.

Como se puede observar en la figura 14B, la solución de recubrimiento no sólo contiene el polielectrolito de carga positiva, sino que a ésta se le añade una cantidad determinada de cloruro de sodio (NaCl). La utilidad de añadir sal a la solución de polielectrolito se describe a profundidad en el trabajo de Gittins y Caruso [37]: explicado de forma breve, la presencia de los iones de sodio en solución apantalla la influencia de las cargas en la cadena polimérica sobre otras cargas cercanas, permitiendo que el polielectrolito mantenga la flexibilidad necesaria para envolver a las nanopartículas metálicas.

Este experimento se realizó modificando la concentración de PAH (1,1.5 y 2g/L) con NaCl (3, 4.5 y 6 mM) en la solución de recubrimiento, previo a la mezcla con las AuNPs@SC. Una vez terminado el recubrimiento, cada solución se centrifugó a 9,000 rpm por 1 hora y se redispersó en agua desionizada.

### 4.2.3. Recubrimiento capa-por-capas (3 capas) finalizando en PAH.

En la figura 15 se describen los pasos llevados a cabo para recubrir nanopartículas de oro con PAH. En este caso, se emplearon dos pasos intermedios: el intercambio de surfactante SC-CTAB y un paso de recubrimiento con PSS; el primero con el objetivo de asegurar un recubrimiento homogéneo en la superficie de las AuNPs (con la micela de doble capa formada por el CTAB), y el segundo para inducir una carga negativa homogéneamente en la superficie de las NPs mediante el PSS, de acuerdo a lo descrito por Pastoriza-Santos [36].

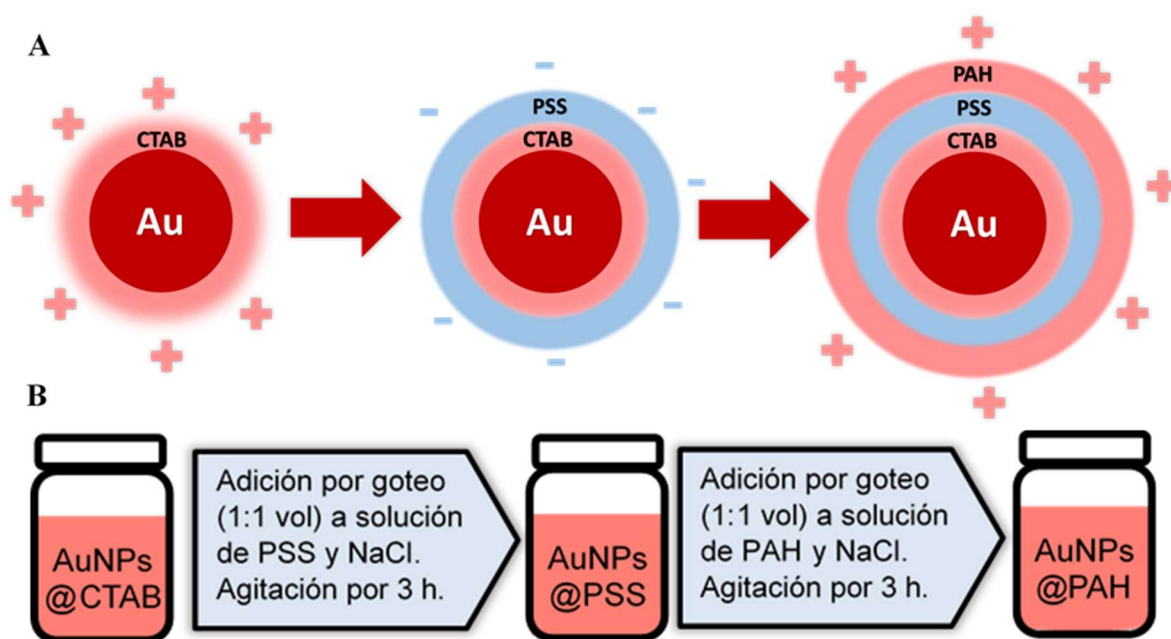


Figura 15. A) Esquema de la ruta de recubrimiento con PAH capa-por-capas. B) Protocolo general de recubrimiento de AuNPs@CTAB con PAH capa-por-capas.

El recubrimiento capa-por-capas se realizó utilizando polielectrolitos (PSS y finalmente PAH). Las soluciones de polielectrolito se manejaron a una concentración de 2 g/L de PSS o PAH y 6 mM de NaCl.

El recubrimiento se comenzó partiendo de una dispersión de AuNPs@CTAB ( $[Au^0] \approx 0.90$  mM), la cual fue añadida por goteo a la solución con el polielectrolito (PSS; MW $\approx$ 18,000) y se mantuvo con agitación intermedia durante 3 h. Se continuó realizando un lavado de la muestra por centrifugación (6000 rpm, 1 h), retirando el sobre-nadante y redispersando en agua desionizada.

Por último, se realizó un segundo lavado de la muestra por centrifugación (6000 rpm, 1 h), retirando el sobrenadante y redispersando con agua desionizada hasta tener la mitad del volumen original, finalizando con la concentración original de oro ( $[Au^0] \approx 0.90$  mM).

Un procedimiento similar fue llevado a cabo para el recubrimiento con PAH (véase Tabla I), en esta ocasión partiendo de la muestra con AuNPs@CTAB-PSS previamente lavada con una  $[Au^0] \approx 0.90$  mM.

**Tabla I. Especificaciones del lavado en cada paso del recubrimiento capa-por-capa de AuNPs.**

Recubrimiento	Ciclo de lavado	$[Au^0]_o$ (mM)	Velocidad (RPM)	Tiempo (h)	$V_{redispersado}$ (%)	$[Au^0]_f$ (mM)
CTAB	1	0.45	11,000	0.5	40.0	0.45
	2	0.45	11,000	0.5	25.0	0.90
PSS	1	0.45	6,000	1.0	6.67	0.45
	2	0.45	6,000	1.0	6.67	0.90
PAH	1	0.45	6,000	1.0	6.67	0.45
	2	0.45	6,000	1.0	6.67	0.90

Lo anterior fue complementado con ensayos donde se variaron las concentraciones de PSS en la solución de recubrimiento: I) 0.5, II) 1 y III) 2 g/L; en los cuales se modificó la concentración de NaCl de forma proporcional: I) 1.5, II) 3 y III) 6 mM.

### 4.3. Recubrimiento de MWCNTs.

#### 4.3.1. Dispersión de MWCTNs por tratamiento hidrotérmico.

La redispersión de los nanotubos sintetizados se realizó de acuerdo al protocolo establecido en el trabajo de Contreras [18], diluyendo 50 mg de MWCNTs en 1.7 L de agua desionizada y sometiendo a 5 h de ultrasonido (dos pulsos de descanso por cada tres de trabajo) bajo agitación vigorosa a 100°C, con reflujo mediante un condensador (ver figura 10).

### 4.3.2. Recubrimiento con PSS.

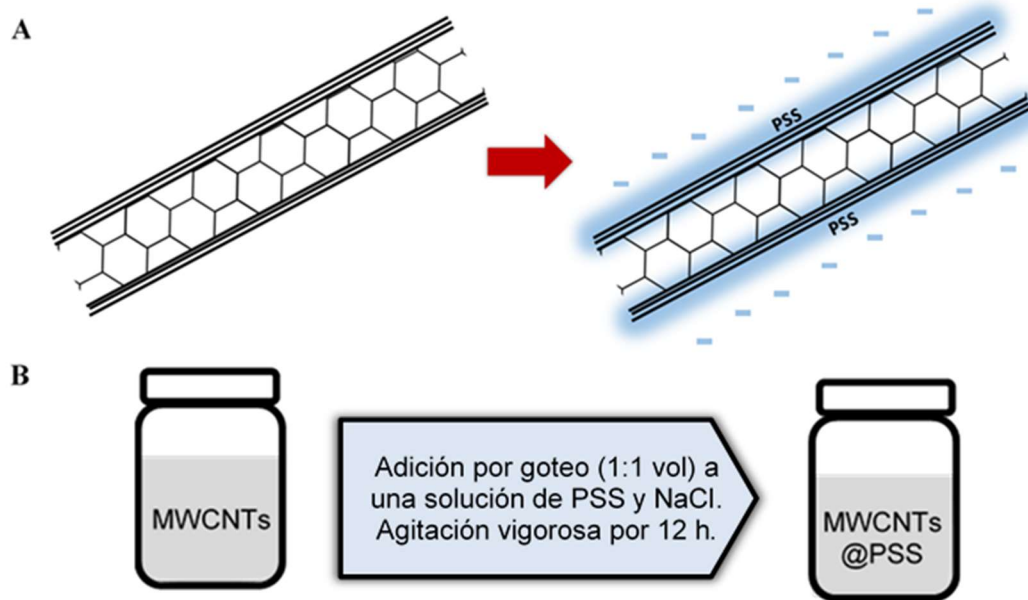


Figura 16. A) Esquema de la ruta de recubrimiento de MWCNTs con PSS.

Como se puede observar en la figura 16, el protocolo para el recubrimiento de MWCNTs con PSS (adaptado del trabajo de Correa-Duarte [19]) es análogo al recubrimiento de AuNPs, consistiendo en la adición gota a gota de la dispersión de nanotubos a una solución de PSS ( $MW \approx 70,000$ ) y NaCl bajo agitación vigorosa. En un primer ensayo el recubrimiento se probó utilizando soluciones acuosas de PSS a cuatro diferentes concentraciones: 1, 2, 4 y 8%wt; en este experimento no se añadió NaCl a las soluciones. Un segundo ensayo, realizado tras determinar la concentración ideal de PSS (4%wt) en la solución de polielectrolito, consistió en probar la adición de NaCl a dicha solución a dos diferentes concentraciones (100 y 500 mM). Al final del procedimiento, las muestras fueron centrifugadas a 11,000 rpm por 30 min y redispersadas en agua desionizada para remover el exceso de PSS remanente.

## 4.4. Anclaje de AuNPs sobre MWCNTs.

En la figura 17 se presenta el procedimiento utilizado para anclar AuNPs sobre MWCNTs.

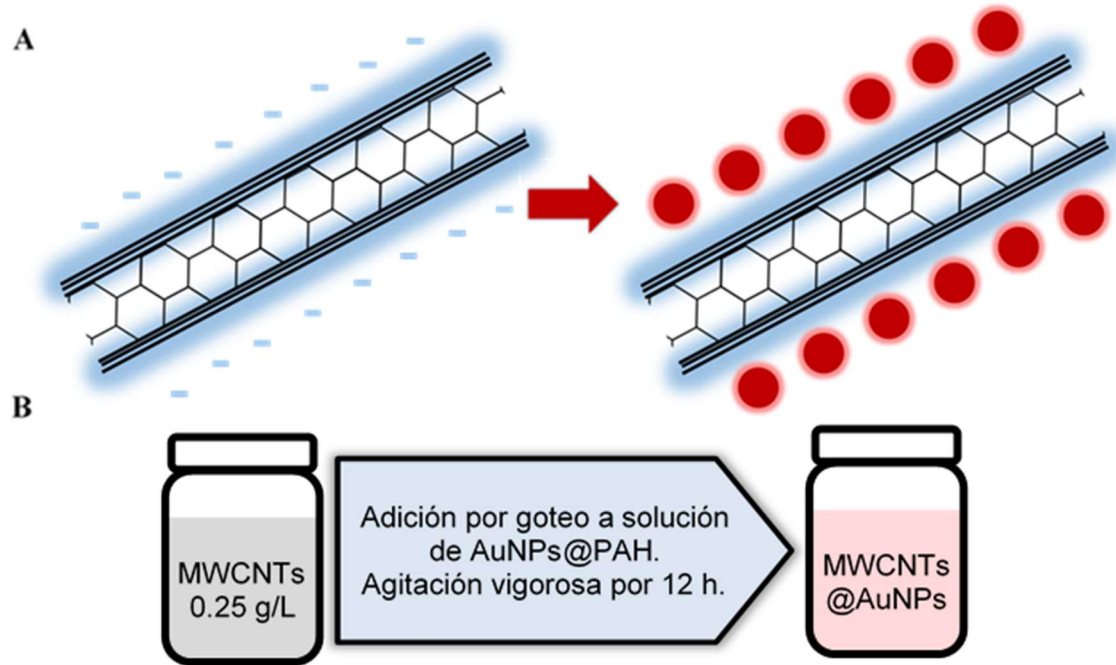


Figura 17. A) Esquema de la ruta de anclaje de AuNPs sobre CNTs. B) Protocolo general de recubrimiento de MWCNTs@PSS con AuNPs@PAH.

El ensamblaje se realizó mezclando la dispersión de CNTs@PSS (0.25 mg/mL) por goteo en una dispersión de AuNPs con los distintos recubrimientos y a distintas concentraciones de AuNPs:

- 1) Intercambio de estabilizante: La solución de MWCNTs@PSS se mezcló en una proporción 1:10 en volumen con tres soluciones elaboradas a partir de la solución de AuNPs@PAH ( $[Au^0] = 0.127, 1.27$  y  $6.35$  mM).
- 2) Recubrimiento directo con PAH:
  - a) Inicialmente, la solución de MWCNTs@PSS se mezcló en una proporción 1:10 en volumen con dos soluciones de AuNPs@PAH ( $[Au^0] = 0.127$  y  $1.27$  mM).
  - b) En un segundo experimento, se manejó una misma concentración de oro (1.27 mM) y probaron tres diferentes estrategias para mejorar el anclaje de nanopartículas a la superficie de los nanotubos:
    - I) Mezcla 1:1 vol. con un ciclo de lavado de AuNPs@PAH.

- II) Mezcla 1:3 vol. con un ciclo de lavado de AuNPs@PAH.
- III) Mezcla 1:3 vol. con dos ciclos de lavado de AuNPs@PAH.

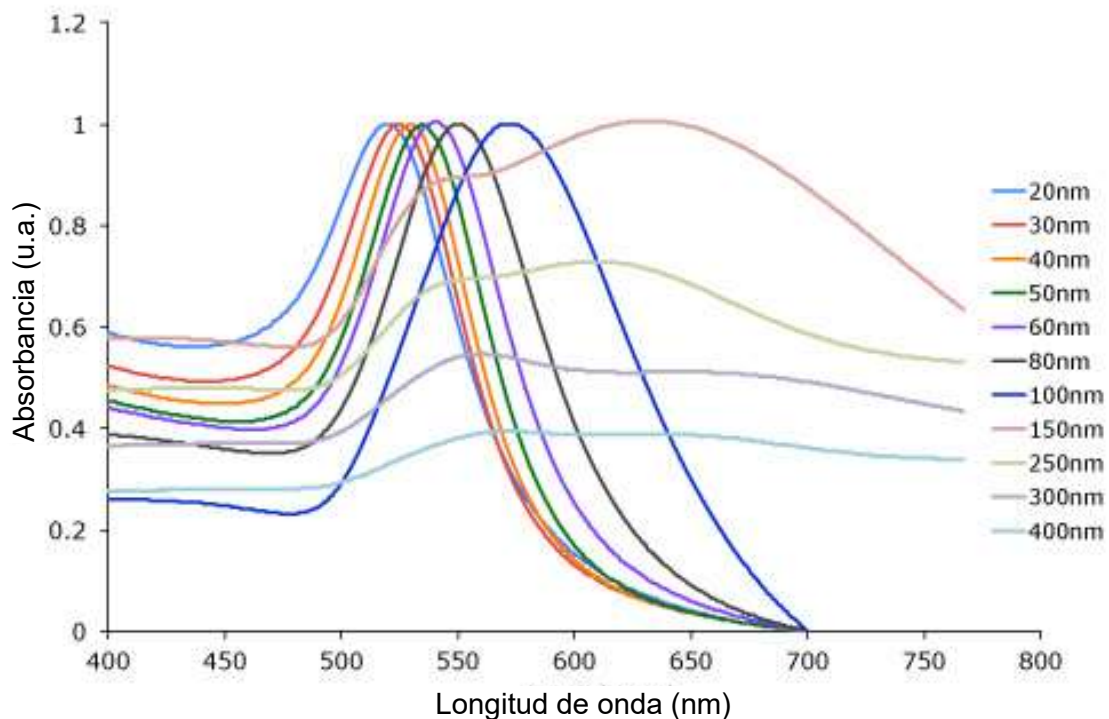
3) Recubrimiento con pasos intermedios:

Los MWCNTs@PSS se mezclaron 1:10 vol. con tres soluciones de AuNPs@CTAB-PSS-PAH, las cuales diferían en la concentración de PSS usado en el recubrimiento (0.5, 1 y 2 g/L) ([Au]= 0.9 mM).

## 4.5. Caracterización.

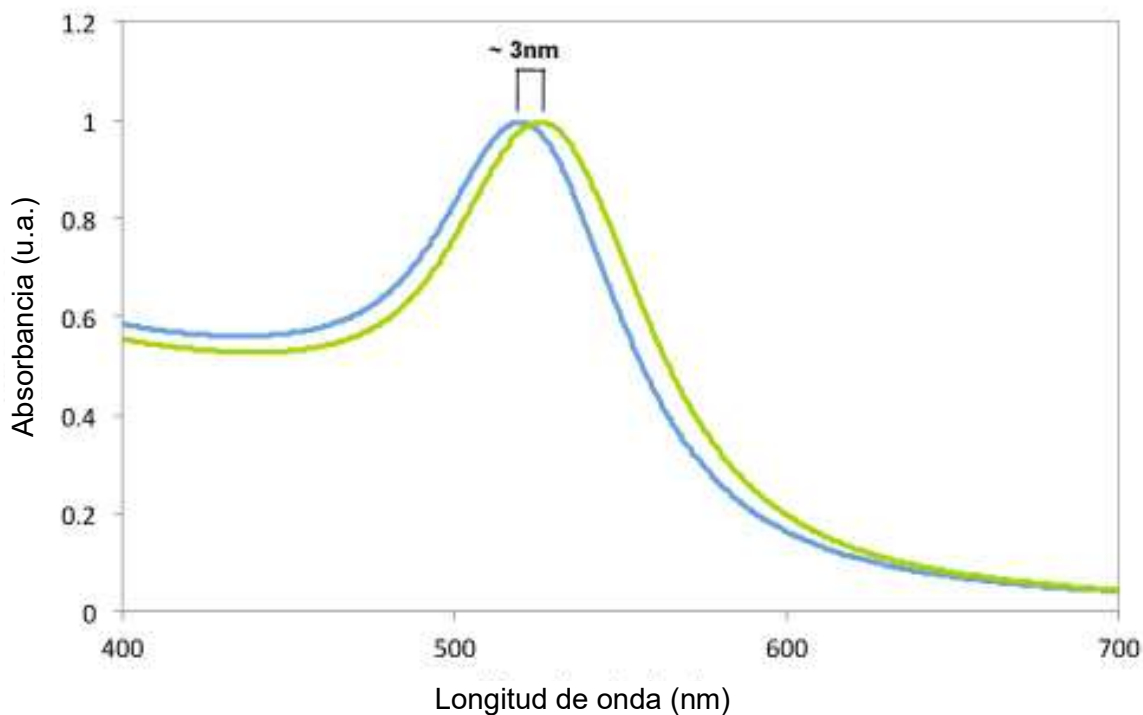
### 4.5.1. Espectroscopia UV-Vis.

Dado que la LSPR de nanopartículas de oro resulta en una banda de absorbancia fuerte en la región del visible (500-600 nm), ésta puede ser medida por espectroscopia UV-Vis. El espectro LSPR depende tanto del tamaño como la forma de las nanopartículas, así como del medio dieléctrico que las rodee; no obstante, si consideramos una forma constante (en este caso, una esfera), el pico de absorbancia se desplazará en respuesta al diámetro de las partículas. En la figura 18 se muestran los espectros UV-Vis comúnmente obtenidos para nanopartículas de oro coloidales de diferentes tamaños [38].



*Figura 18. Espectro de absorción UV-Vis de la LSPR de nanopartículas de oro en función a su diámetro. Adaptado de [38]*

Asimismo, el espectro LSPR puede sufrir desplazamiento de unos cuantos nanómetros al anclarse algún ligando a la superficie de las nanopartículas de oro, como se muestra en la figura 19. Este desplazamiento es resultado de un incremento en el índice de refracción local, siendo más prominente en partículas con formas irregulares (como nanorods), debido a la intensificación de los campos electromagnéticos en las puntas de su superficie.



*Figura 19. Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de oro de 20 nm, antes (azul) y después (verde) de conjugarse con un anticuerpo. Nótese que se produce un desplazamiento de 3nm del pico de absorción mientras se mantiene la forma e intensidad del espectro, lo que indica una conjugación exitosa. Adaptado de [38]*

En este trabajo se utilizó un espectrómetro “UV Cary” en un rango de 300-800 nm y con una configuración de análisis ágil para todas las muestras. El análisis se llevó a cabo al final de cada uno de los pasos que se mencionan a continuación:

- 1) Síntesis de nanopartículas de oro coloidales (AuNPs): Se obtuvo un espectro de absorción para corroborar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas (15 nm), cuyo pico debería estar ubicado aproximadamente en 520 nm, de acuerdo a lo descrito en la literatura.
- 2) Intercambio a surfactante de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB): El espectro obtenido permitió identificar el desplazamiento producido por el cambio de molécula ligada a la superficie de las partículas, así como la estabilidad del coloide.
- 3) Recubrimiento directo con PAH: La primera parte del análisis fue igual al del intercambio a CTAB, caracterizando el desplazamiento del pico de absorción y la estabilidad de las partículas funcionalizadas. Una segunda parte consistió en la obtención de espectros de absorción para comparar los productos del recubrimiento con soluciones a diferente



concentración de PAH. Finalmente, se obtuvieron espectros de las soluciones preparadas para la mezcla con nanotubos, con el objetivo de verificar que la posición de la LSPR se haya conservado a lo largo de todo el proceso.

4) Recubrimiento capa-por-capas: Con los mismos objetivos descritos en el recubrimiento directo con PAH, se obtuvieron espectros de absorción en cada paso de recubrimiento, así como al preparar soluciones a diferentes concentraciones para la mezcla con nanotubos.

### 4.5.2. Potencial Z.

La mayoría de las soluciones contienen iones, y dependiendo de su carga pueden ser aniones (negativa) o cationes (positiva). Cuando una partícula cargada está suspendida en un líquido, iones de la carga opuesta se verán atraídos a la superficie de dicha partícula. Los iones que se encuentren más cercanos a su superficie estarán fuertemente ligados a ella, mientras que iones a una mayor distancia serán atraídos débilmente, formando una **doble capa eléctrica** alrededor de la partícula. Dicha capa líquida tiene dos regiones: una región interna llamada **capa de Stern**, donde los iones están fuertemente ligados a la partícula, y una región externa llamada **capa difusa**, donde los iones están más débilmente adheridos. Cuando las partículas se mueven, los iones dentro de la capa difusa se mueven junto con ellas, mientras que aquellos fuera de dicha capa no se desplazan con el conjunto, existiendo así una frontera entre ellos que se conoce como **plano de deslizamiento**. El potencial que existe entre la parte más externa de este plano y la superficie de la partícula es el conocido como potencial Z (Figura 20), generalmente utilizado como una medida de la estabilidad de sistemas coloidales. Cuando todas las partículas suspendidas tienen un potencial Z positivo o negativo de gran magnitud (mayor a  $\pm 30$  mV), éstas tenderán a repelerse, eliminando cualquier posibilidad de que se produzca agregación entre ellas. En el caso contrario (valor magnitud menor a  $\pm 30$  mV), no existirá una fuerza que impida que las partículas se adhieran unas con otras [39].

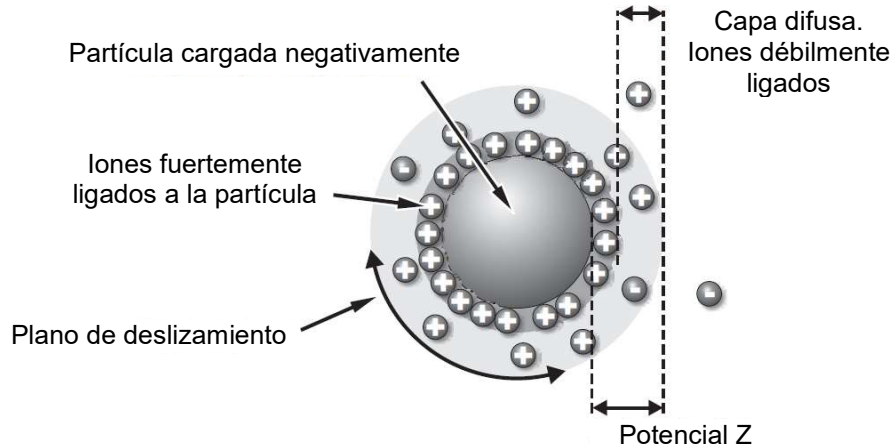


Figura 20. Esquema representativo del potencial Z de una partícula en solución. [39]

El potencial Z se puede medir utilizando la combinación de electroforesis y velocimetría por láser Doppler en una técnica denominada Electroforesis por Láser Doppler. Este método mide la velocidad con la que se mueve una partícula en solución al someterla a un campo eléctrico, la cual depende de la fuerza del campo eléctrico, la constante dieléctrica y viscosidad del medio, y el potencial Z de la partícula. A esta velocidad comúnmente se le llama **movilidad electroforética**, y al conocer su valor es posible calcular el potencial Z de partículas en solución mediante la aplicación de la **ecuación de Henry** (ecuación 1) [39].

$$U_E = \frac{2 \varepsilon z f(ka)}{3\eta} \quad (1)$$

En esta ecuación  $z$  representa el potencial Z,  $U_E$  es la movilidad electroforética,  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del medio,  $\eta$  es la viscosidad del medio y  $f(ka)$  es la función de Henry, la cual toma un valor aproximado de 1.5 en medios acuosos y de concentraciones electrolíticas moderadas. Con el manejo adecuado de dicha ecuación se puede llegar a una expresión para el cálculo directo del potencial Z (ecuación 2).

$$Z = \frac{U_E 3\eta}{2 \varepsilon f(ka)} \quad (2)$$

Este cálculo es normalmente realizado por el software de los equipos destinados a esta prueba. Todos los datos requeridos en la ecuación 2 pueden ser determinados de acuerdo a la naturaleza del medio utilizado, a diferencia de la movilidad electroforética, cuya medición

experimental se realiza por medio de Velocimetría por Láser Doppler (LDV, por sus siglas en inglés) (figura 21).

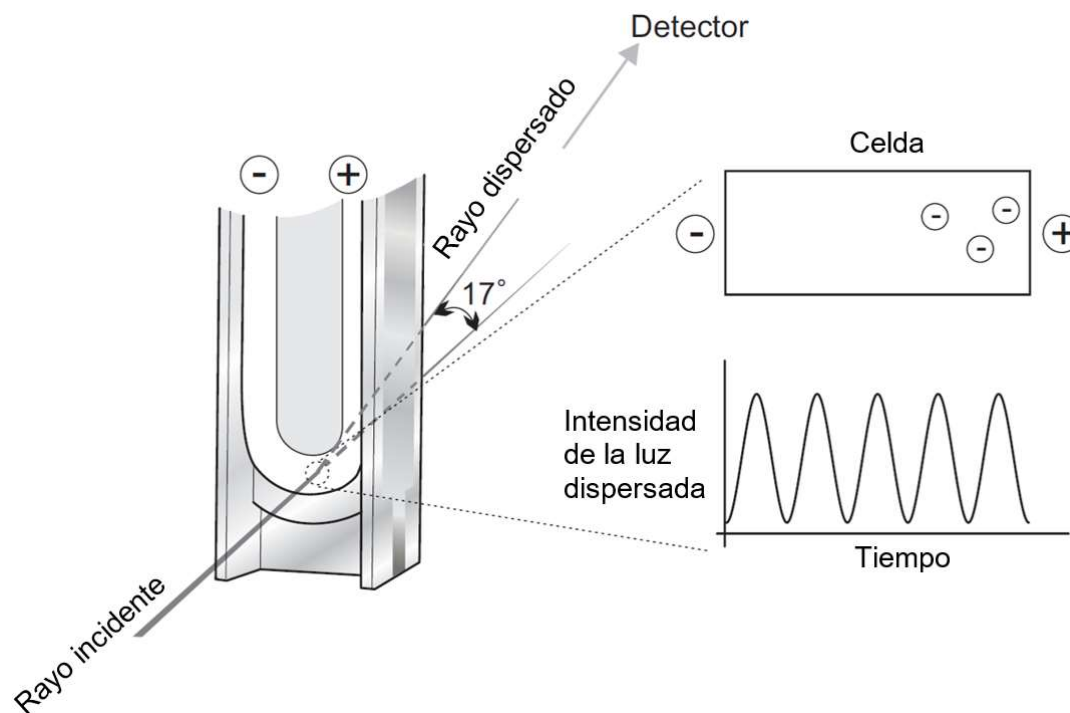


Figura 21. Velocimetría por Láser Doppler para la medición de la movilidad electroforética de partículas en solución. Adaptado de [39]

Como se puede observar en la figura 21, en la LDV el láser se incide sobre una celda donde se encuentra la solución a estudiar. Un detector se posiciona de manera que la luz dispersada a  $17^\circ$  sea detectada y pueda ser combinada con el rayo de referencia. Esto produce una señal de intensidad fluctuante, donde la frecuencia de dicha fluctuación es proporcional a la velocidad de las partículas. Un procesador digital es utilizado para extraer y transmitir estos datos a una computadora, la cual se encarga de elaborar un espectro de frecuencias a partir del cual se calcula la movilidad electroforética, y por ende, el potencial Z. [39]

En este trabajo las muestras fueron caracterizadas con el uso del equipo Zetasizer Nano; éstas constituyeron: I) soluciones acuosas de nanopartículas antes y después de las diferentes rutas de recubrimiento (manejando concentraciones 2 mM de CTAB y concentraciones despreciables de polielectrolitos libres) y II) soluciones acuosas de nanotubos antes y después de su recubrimiento con PSS (manejando concentraciones despreciables de PSS libre).

### 4.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que produce una imagen con base en la transmisión de un haz de electrones a través de una muestra (figura 22). La amplitud y variaciones de fase en el haz transmitido proveen un contraste de imagen que es función del grosor y material de la muestra. Dado que esta técnica usa electrones en lugar de luz para iluminar la muestra, las imágenes TEM tienen una resolución significativamente mayor a la de técnicas de obtención de imágenes basadas en luz. [40]

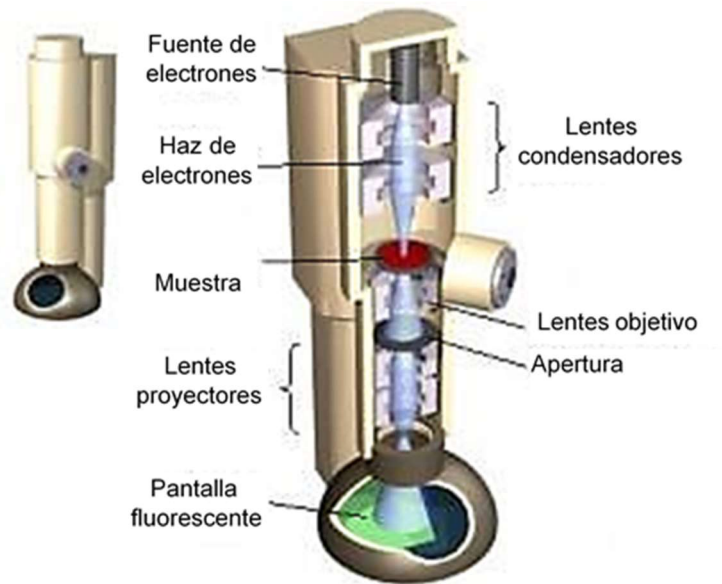


Figura 22. Estructura general de un microscopio electrónico de transmisión. Adaptado de [40]

Para obtener imágenes con TEM de forma exitosa se requiere un buen contraste entre la muestra y el fondo. Las muestras de nanopartículas (y en este trabajo, también de nanotubos) se preparan al secar una solución de ellas sobre una rejilla de cobre con una delgada malla de carbono. Los materiales con densidades electrónicas significativamente mayores a la del carbono amorfo son fácilmente observados. Estos materiales incluyen a la mayoría de los metales y otras partículas como nanopartículas poliméricas, nanotubos, puntos cuánticos y nanopartículas magnéticas. La obtención de imágenes TEM es el método más utilizado para medir directamente el tamaño de partícula o grano, la distribución de tamaños y la morfología de nanoestructuras. [40]

En este trabajo las muestras se secaron sobre rejillas de *Lacey Carbon*, se dejaron secar y se observaron en el microscopio JEOL TEM 2010, con un voltaje de aceleración de 200 keV. Se obtuvieron imágenes a diferentes aumentos de las siguientes muestras:

- 1) AuNPs: Inicialmente, las imágenes permitieron determinar la distribución de tamaño de las nanopartículas. Imágenes obtenidas posteriormente sirvieron para caracterizar los recubrimientos por medio de las tres rutas utilizadas (CTAB, PAH directo y PAH con pasos intermedios), de manera que se pudiera confirmar que dicho recubrimiento haya sido exitoso.
- 2) MWCNTs: Las primeras imágenes mostraban la estructura de los nanotubos de carbono sintetizados, mientras que un segundo conjunto de imágenes permitió evaluar la eficacia del recubrimiento con PSS para todas las variaciones realizadas en este trabajo.
- 3) AuNPs@MWCNTs: La mezcla de las nanoestructuras fue caracterizada por TEM para evaluar la efectividad del anclaje realizado de acuerdo a cada variación descrita en la sección 4.4.

## 5. Resultados y Discusiones.

### 5.1. Distribución de tamaños de AuNPs@SC.

La figura 23 muestra los resultados de la medición de 100 nanopartículas por medio del análisis de imágenes TEM para conocer la distribución de tamaños en la muestra sintetizada.

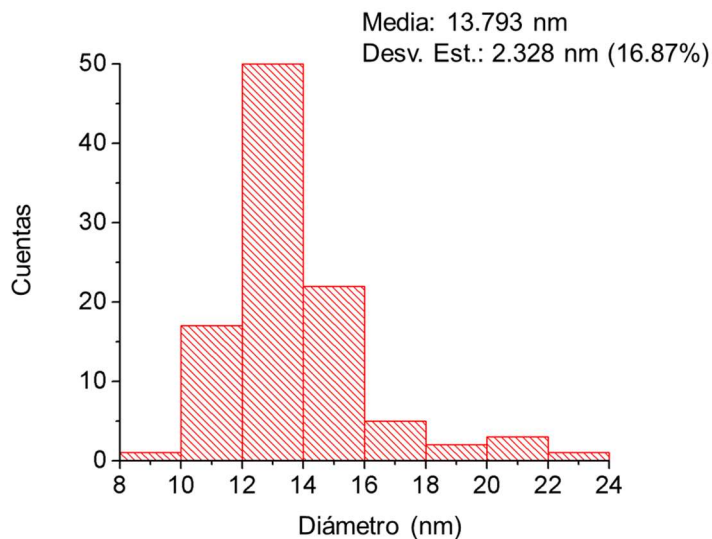


Figura 23. Distribución de tamaño para las AuNPs@SC sintetizadas.

Como puede observarse, la mayor frecuencia correspondió a diámetros de 12-14 nm, con una desviación estándar de 2.3 nm. La media de esta distribución fue de 13.793 nm.

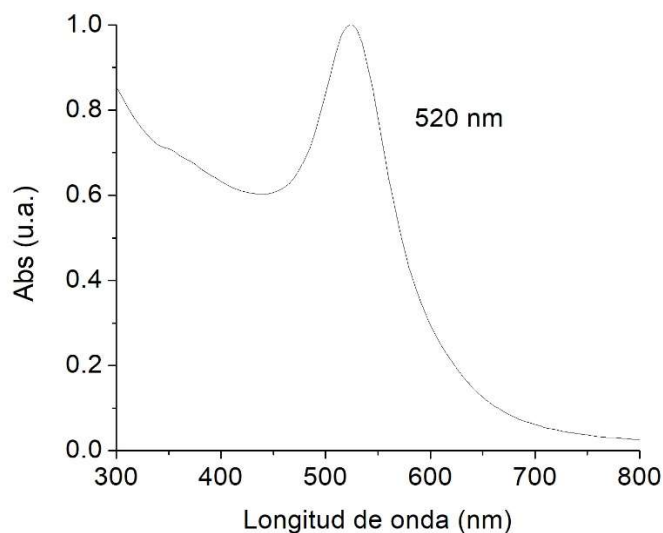


Figura 24. Banda de absorción LSPR para las AuNPs@SC sintetizadas.

La figura 24 muestra la respuesta óptica de la muestra, medida mediante espectroscopia de absorbancia UV-Visible. En éste se puede observar un pico de absorción a 520 nm debido a la excitación de la LSPR de las AuNPs. Este espectro nos servirá de referencia en experimentos posteriores para monitorear la estabilidad de las partículas a lo largo de todo el proceso de recubrimiento.

## 5.2. Recubrimiento de MWCNTs.

Una vez realizado el tratamiento hidrotérmico para la dispersión de los nanotubos de carbono, la dispersión obtenida fue concentrada a 0.5 mg/mL.

### 5.2.1. Carga superficial.

En las primeras pruebas de recubrimiento de MWCNTs se varió la concentración de PSS en la solución de polielectrolito, para el posterior recubrimiento de las AuNPs. Los resultados de las mediciones de potencial Z se muestran en la figura 25, mientras que en la figura 26 se presentan los valores promedio del potencial Z, así como su desviación estándar.

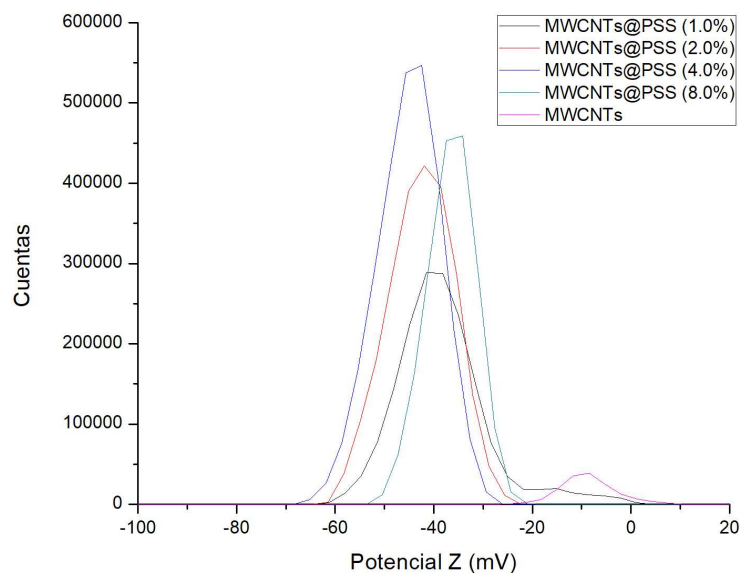


Figura 25. Potencial Z para MWCNTs y MWCNTs@PSS a diferentes concentraciones de PSS en la solución de polielectrolito.

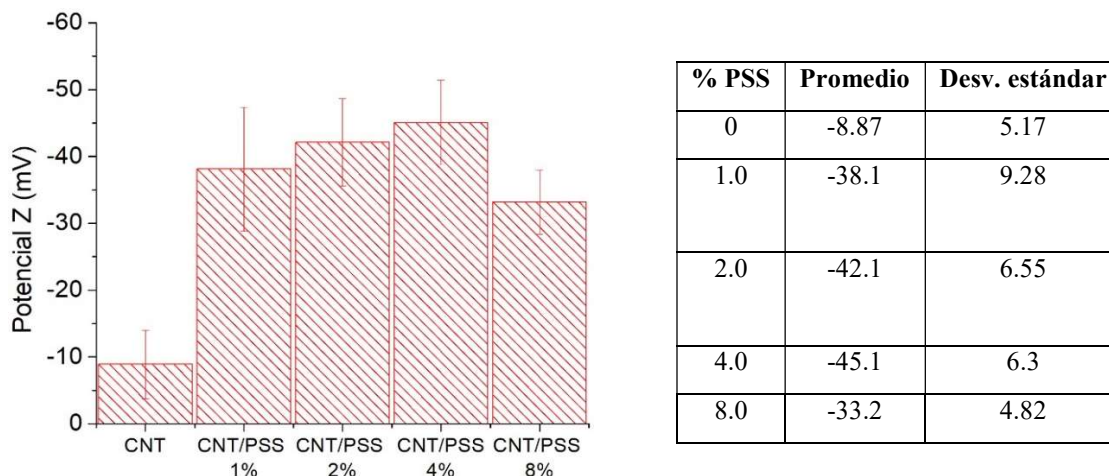


Figura 26. Potencial Z medido para MWCNTs y MWCNTs@PSS. Promedio y desv. estándar.

Con base en los anteriores resultados se escogió la concentración de 4%wt de PSS para continuar con las pruebas subsecuentes por dar la carga más negativa medida.

Con la concentración de 4%wt PSS determinada, se procedió a realizar pruebas para evaluar la influencia de la presencia de NaCl en la solución de polielectrolito. Se probaron dos variaciones en la concentración de NaCl en la solución con el polielectrolito (Figuras 27-28).

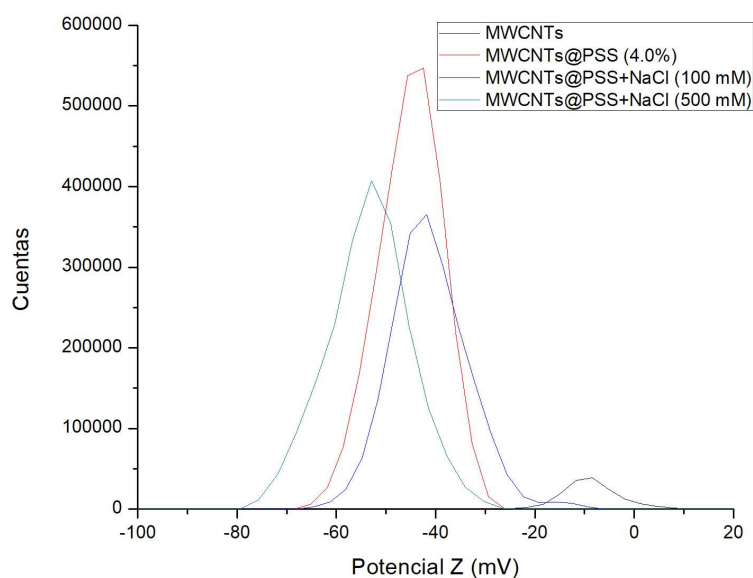


Figura 27. Potencial Z para MWCNTs y MWCNTs@PSS a diferentes concentraciones de NaCl en la solución de recubrimiento. Registro obtenido directamente de las mediciones en Zetasizer Nano.



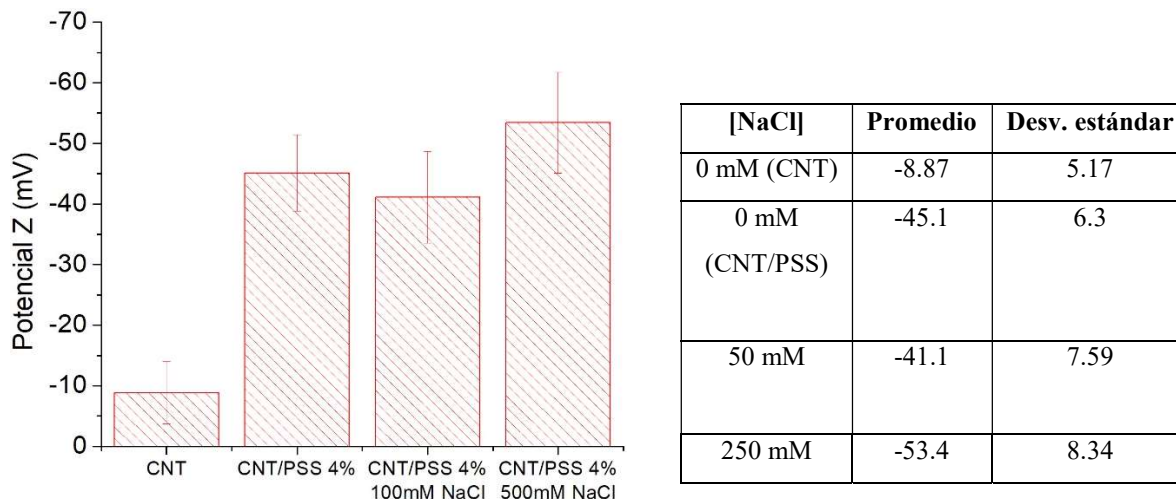
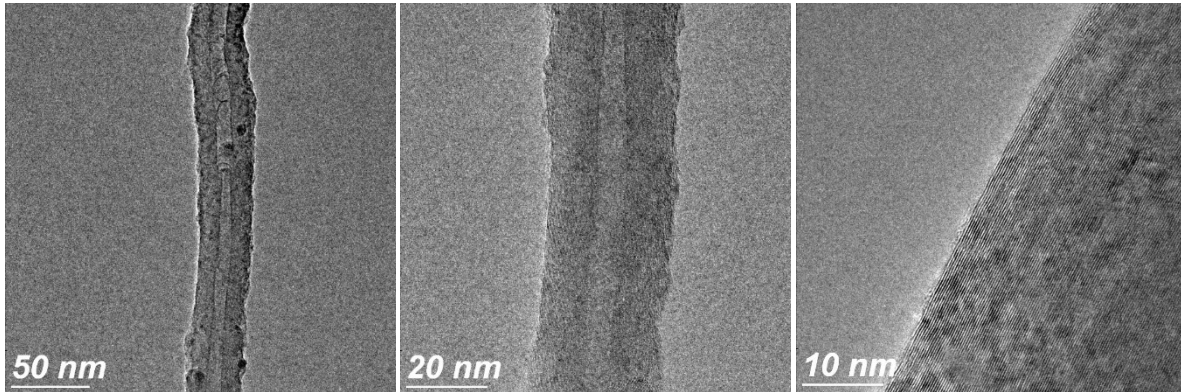


Figura 28. Potencial Z medido para MWCNTs y MWCNTs@PSS a diferentes concentraciones de NaCl en la solución de recubrimiento. Valores promedio con desviaciones estándar.

Como se puede observar en las figuras anteriores, a baja concentración de sal no existe una variación significativa en el potencial de la mezcla; sin embargo, a una concentración mayor (500 mM) se produjo un aumento de aproximadamente 8 mV en la magnitud del potencial Z de los MWCNTs@PSS. En comparación a los nanotubos de carbono en bruto, se observa un gran aumento en la carga superficial, por lo que estos parámetros de concentración de PSS y NaCl (4%wt y 500 mM) en la solución de polielectrolito apuntan como las mejores condiciones para inducir carga en la superficie de los MWCNTs, a reserva de comprobarse un buen recubrimiento de los nanotubos mediante TEM.

### 5.2.2. Análisis estructural (TEM).

Para complementar el análisis de la eficiencia en el recubrimiento implementado se utilizó TEM para observar las capas de polímero envuelto alrededor de los MWCNTs. La figura 29 muestra imágenes representativas de MWCNTs sin ningún recubrimiento como referencia.



*Figura 29. Imágenes TEM de MWCNTs a diferentes magnificaciones.*

En la figura 30 se muestran los resultados para el recubrimiento de MWCNTs con soluciones de PSS a 3 concentraciones de polielectrolito: 1, 2 y 4%wt en ausencia de NaCl. Puede observarse la aparición de una capa de menor contraste, con una estructura amorfa, en las orillas del nanotubo. Para la solución de PSS 1%wt esta capa es imperceptible aún en aumentos elevados; para 2 y 4%wt, la capa formada es apreciable para todos los aumentos.

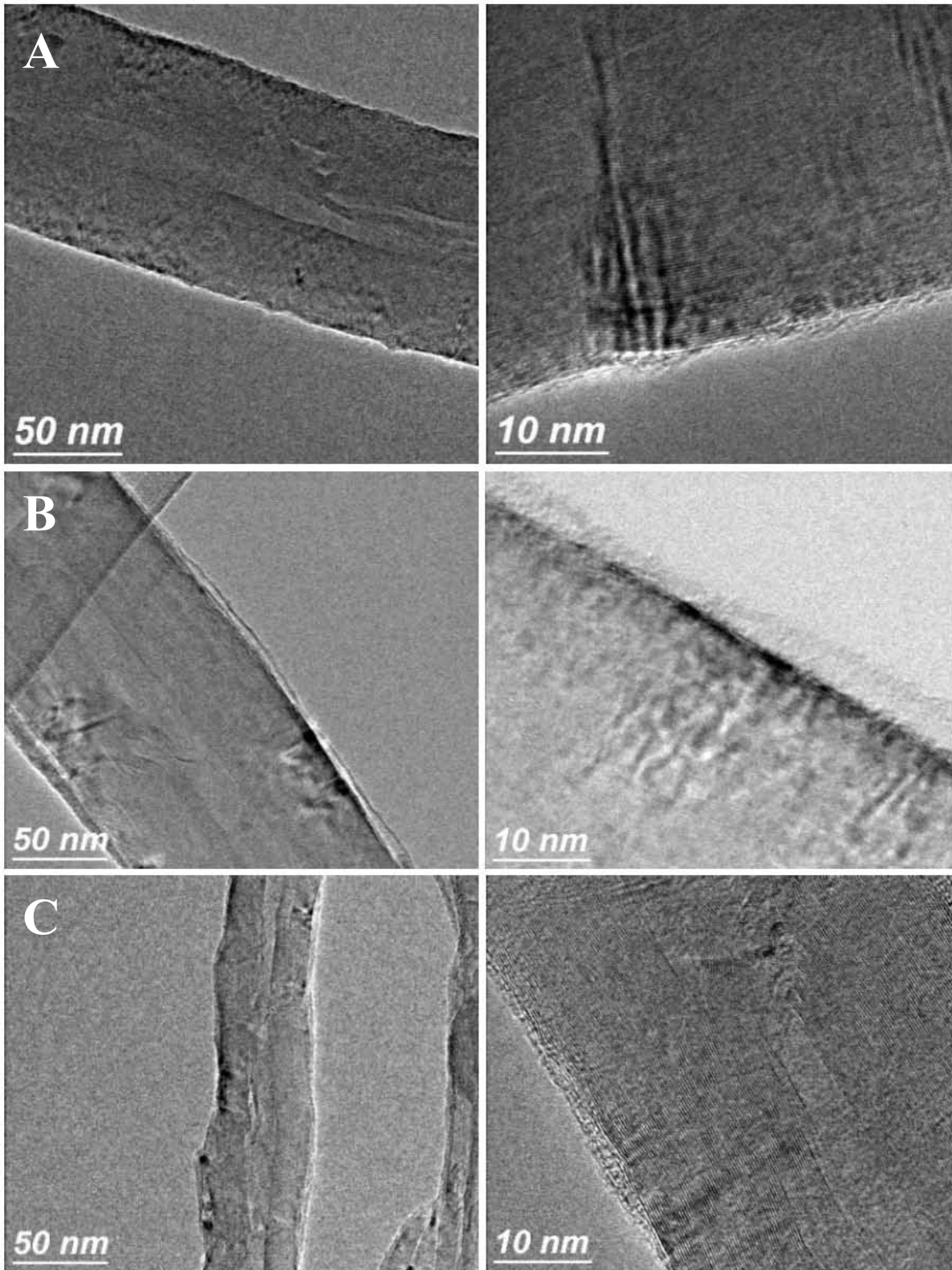
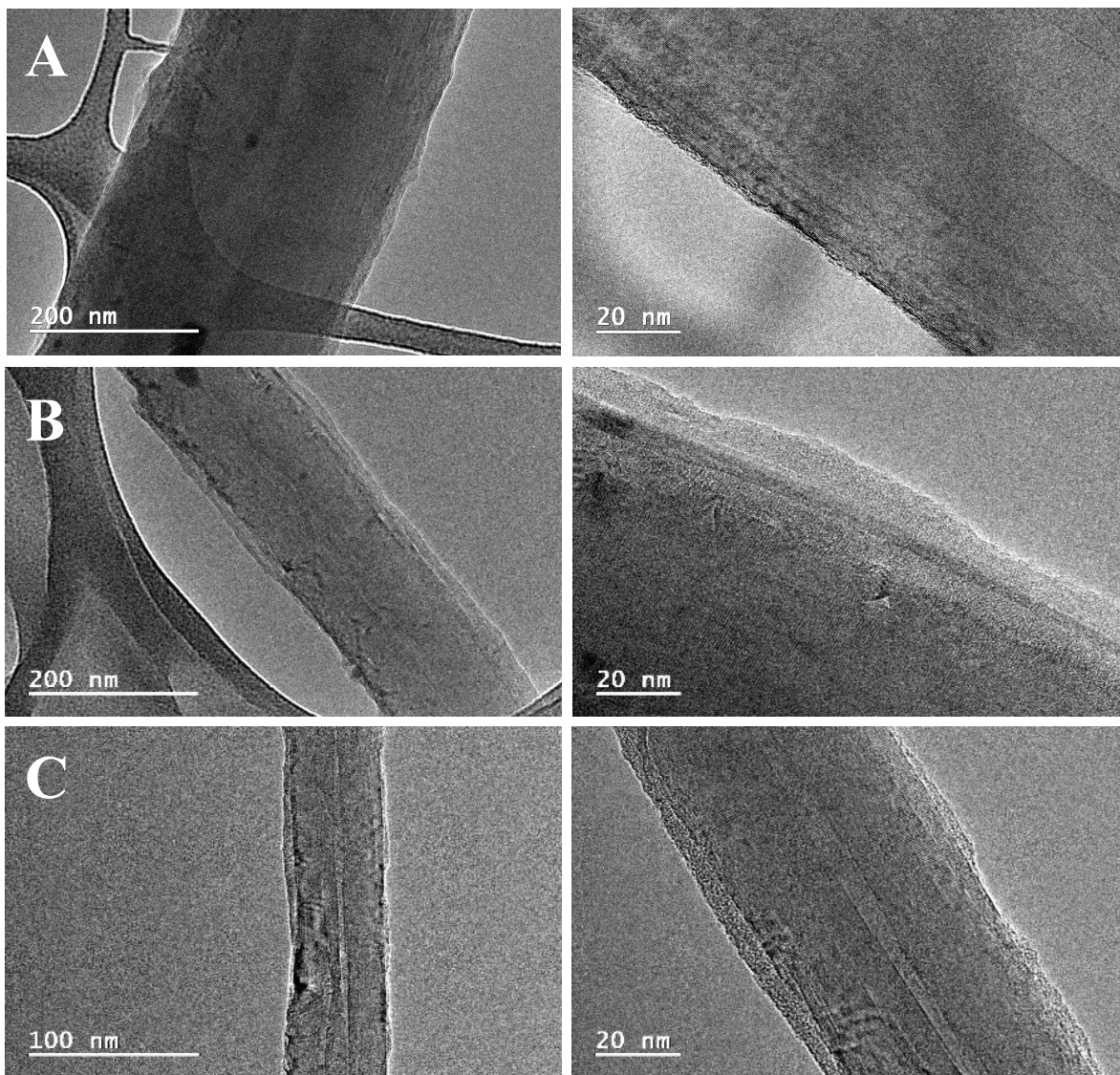


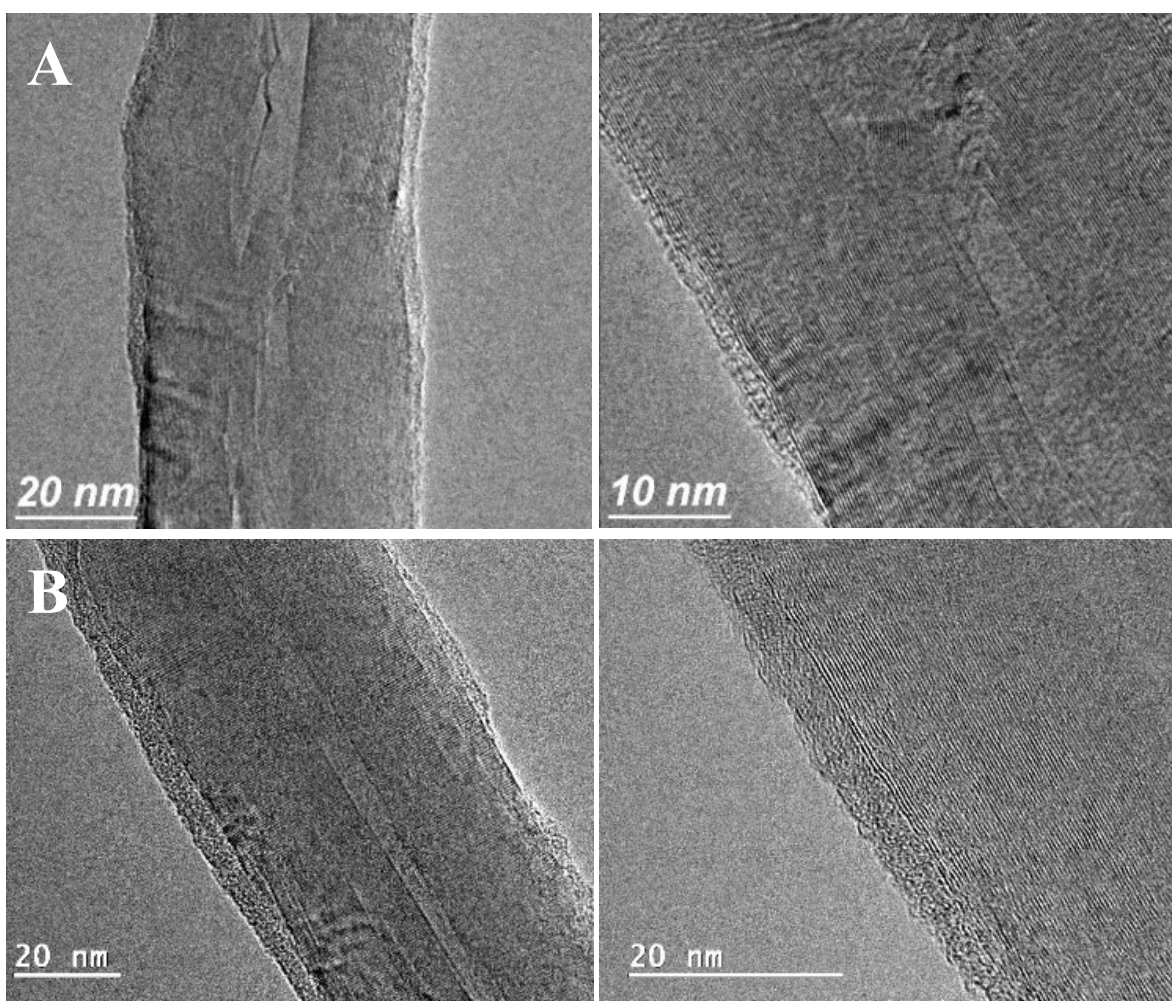
Figura 30. Imágenes TEM de MWCNTs@PSS a diferentes concentraciones de PSS en la solución de recubrimiento: A) 1, B) 2 y C) 4%wt.

La influencia de NaCl sobre el recubrimiento también fue caracterizada por TEM (figura 31). Si bien en todas las muestras se presentó una capa de material amorfo, a una concentración de 0 mM de NaCl ésta tiene un grosor significativamente menor que a 100 y 500 mM de NaCl; adicionalmente, a 100 mM de NaCl la capa observada a lo largo de un nanotubo es menos homogénea que la formada a 500 mM de NaCl.



*Figura 31. Imágenes TEM de MWCNTs@PSS a diferentes concentraciones de NaCl en la solución de recubrimiento: A) 0, B) 100 y C) 500 mM.*

En la figura 32 se muestran imágenes representativas de MWCNTs@PSS preparados a partir de la solución de polielectrolito a 4%wt de PSS, con el objetivo de presentar una comparación entre el recubrimiento formado al añadir NaCl a una concentración 500 mM. Se puede observar una clara diferencia entre el grosor y la homogeneidad de la capa amorfa en la superficie del nanotubo. En conjunto con las mediciones de potencial Z, estos resultados indican que los parámetros óptimos para la solución de recubrimiento (previo a la mezcla con los nanotubos) son concentraciones de 4%wt de PSS y 500 mM de NaCl.



*Figura 32. Comparación entre el recubrimiento de MWCNTs con PSS en A) ausencia y B) presencia de NaCl.*

### 5.3. Intercambio de SC-CTAB.

La concentración de oro en la solución de AuNPs@SC recién sintetizadas fue 0.48 mM. Una vez que se realizó el intercambio a CTAB, esta concentración bajó a 0.45 mM.

#### 5.3.1. Monitoreo de LSPR (Espectroscopia UV-Vis).

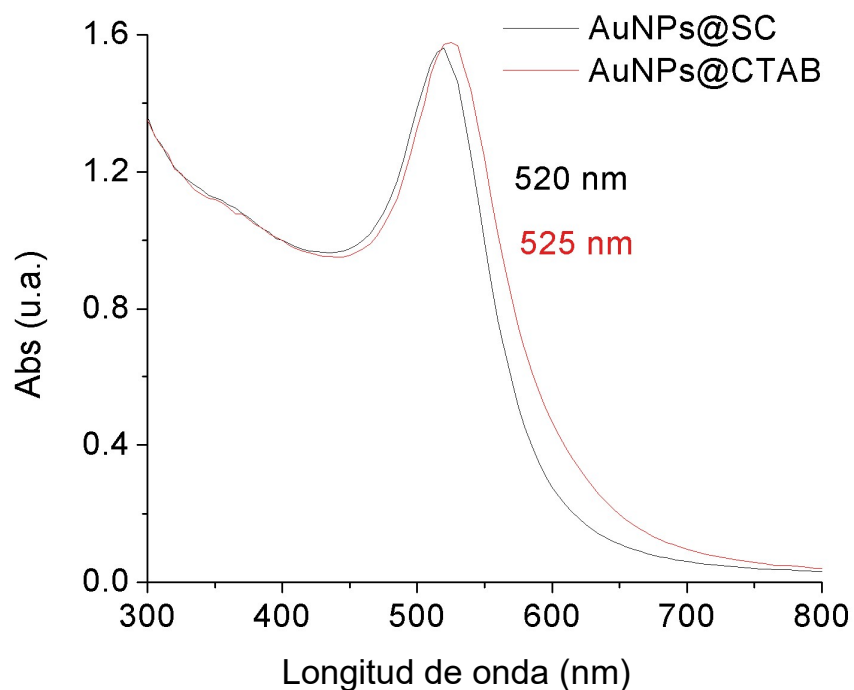


Figura 33. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR antes y después del intercambio de ligando SC-CTAB (Normalizado a 400 nm).

Los espectros UV-Vis de esta figura muestran que el pico de la banda de absorción LSPR de las partículas sufrió un desplazamiento al rojo a 525 nm, mientras la banda misma conservó su forma casi en su totalidad sin sufrir un ensanchamiento considerable. Esto último permite inferir que las partículas se mantuvieron estables al ser recubiertas con CTAB.

### 5.3.2. Carga superficial.

Las figuras 34-35 muestran el potencial Z de AuNPs@SC y AuNPs@CTAB.

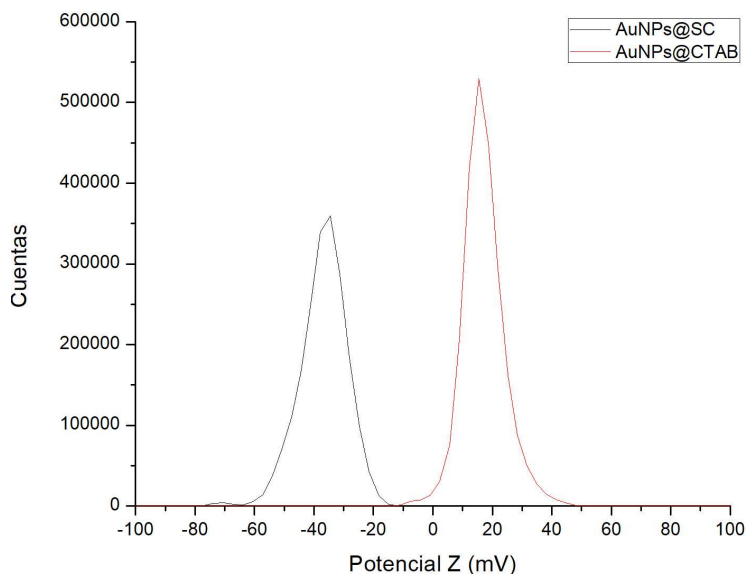


Figura 34. Potencial Z para AuNPs con diferentes agentes estabilizadores. Registro obtenido directamente de las mediciones en Zetasizer Nano.

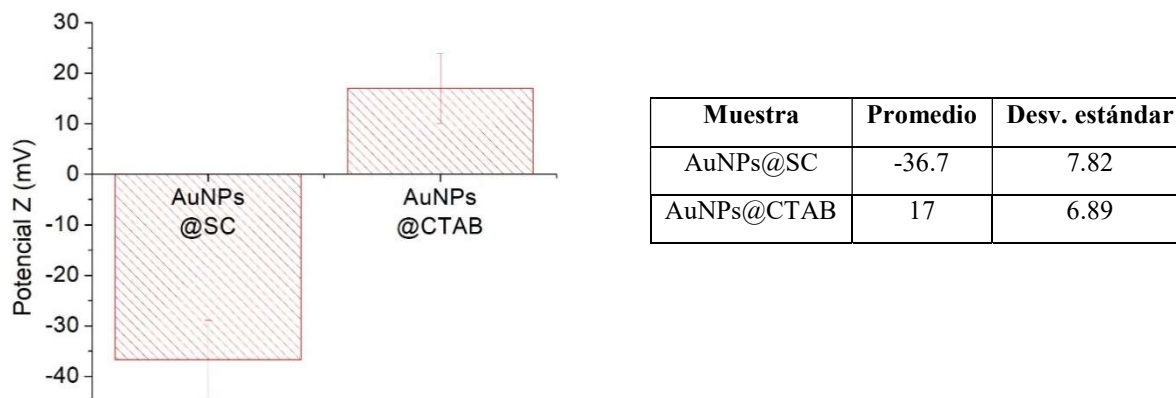
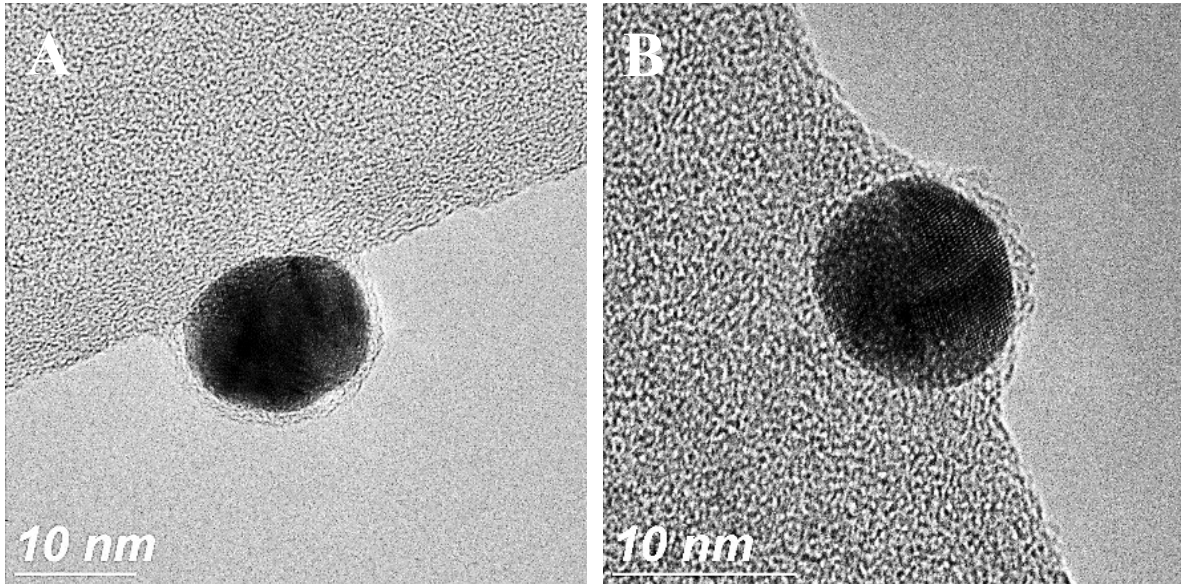


Figura 35. Potencial Z medido para AuNPs con diferentes agentes estabilizadores. Se reportan valores promedio con desviaciones estándar.

A pesar de la baja magnitud del potencial Z medido para AuNPs@CTAB, es evidente que ocurrió un cambio significativo de la carga superficial de las partículas, pasando de un valor negativo (-36.7 mV) a uno positivo (17 mV). Es posible que un lavado insuficiente permitiera una alta concentración de CTAB en la solución final, lo que pudo haber afectado la carga superficial aparente de las partículas.

### 5.3.3. Análisis estructural (TEM).

El análisis por TEM permitió comparar el recubrimiento de las partículas. En la figura 36 se muestra una imagen representativa de las AuNPs antes y después del intercambio SC-CTAB.



*Figura 36. Imágenes TEM de AuNPs estabilizadas con A) SC y B) CTAB.*

Con ayuda de estas imágenes representativas se puede decir que existe un recubrimiento para ambas muestras, que se extiende por la superficie de las partículas, más allá de la malla de carbono. En el caso de la figura 36A, el recubrimiento presenta un grosor de aproximadamente 1.11 nm, mientras que en la figura 36B el grosor es de aproximadamente 1.34 nm. Complementando con las mediciones de potencial Z podemos aseverar que el recubrimiento es de cargas opuestas, por lo que podemos decir que el desplazamiento de las moléculas de citrato por la micela de doble capa de CTAB fue efectivo.



## 5.4. Recubrimiento directo SC-PAH.

La concentración de oro en la solución de AuNPs@SC recién sintetizadas fue 0.48 mM. Una vez que se realizó el recubrimiento con PAH, esta concentración bajó a 0.24 mM.

### 5.4.1. Monitoreo de estabilidad y LSPR (Espectroscopia UV-Vis).

La figura 37 presenta el espectro UV-Vis de las AuNPs antes y después de su recubrimiento con PAH (previo a su lavado), utilizando la concentración de polielectrolito sugerida en la literatura (2 g/L de PAH y 6 mM de NaCl). [36]

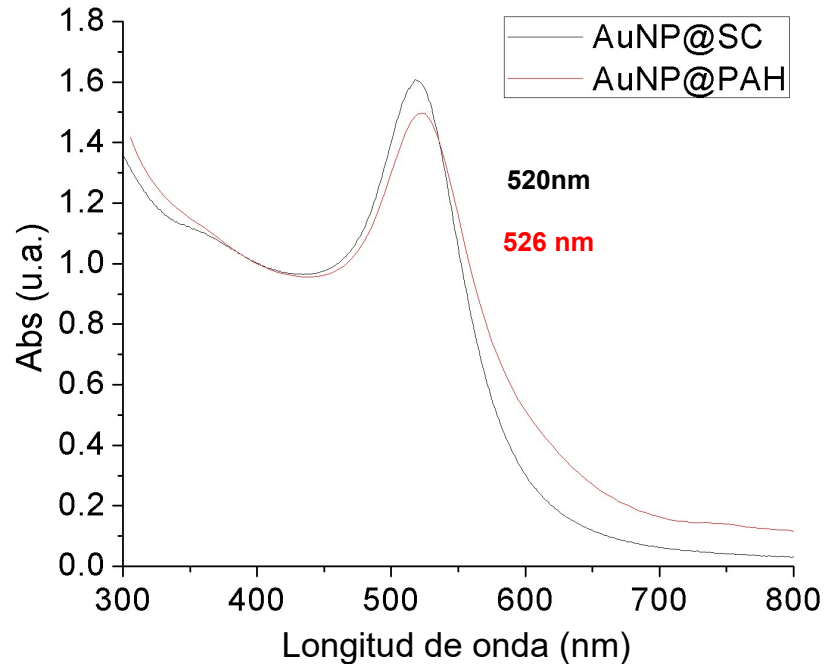
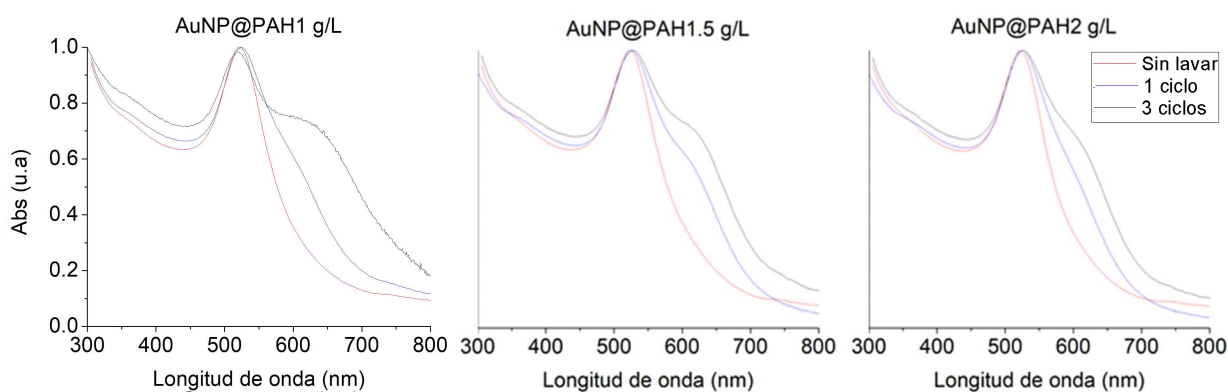


Figura 37. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR antes y después del recubrimiento con PAH 2 g/L (Normalizado a 400 nm).

En esta gráfica se puede observar el desplazamiento al rojo presumiblemente debido a la presencia del recubrimiento (PAH). Además, se puede notar un ligero ensanchamiento de la banda de absorción, lo cual denota una ligera agregación de cierta cantidad de AuNPs; no obstante, este resultado mantiene su utilidad para los propósitos de esta investigación.

Se procedió a sintonizar la cantidad de PAH para recubrir las NPs y a la vez darles la suficiente estabilidad durante ciertos ciclos de centrifugado necesarios para remover el exceso de PAH remanente en la muestra. Para ello se varió la concentración de PAH en la solución de recubrimiento, y se monitoreó la respuesta óptica del coloide después del tratamiento de recubrimiento sin ningún lavado, con un ciclo de lavado y después de tres ciclos de lavado mediante centrifugación (9,000 rpm), con el propósito de caracterizar su estabilidad (figura 38).



*Figura 38. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR de AuNPs@PAH a diferentes concentraciones de PAH en la solución de recubrimiento. Comparación entre las bandas de absorción al someter las partículas a 0, 1 y 3 ciclos de lavado.*

En la figura anterior puede observarse un pico de absorción ubicado en la misma longitud de onda. No obstante, conforme se someten las muestras a ciclos de lavado se observa la aparición de un hombro el cual se ensancha más después del tercer ciclo de lavado. Este hombro se relaciona con agregación irreversible de AuNPs. Dado que dicho ensanchamiento del hombro se presenta en menor medida al utilizar una concentración de PAH de 2 g/L, ésta se definió como la concentración óptima; además se estableció 1 solo ciclo de lavado.

## 5.4.2. Carga superficial.

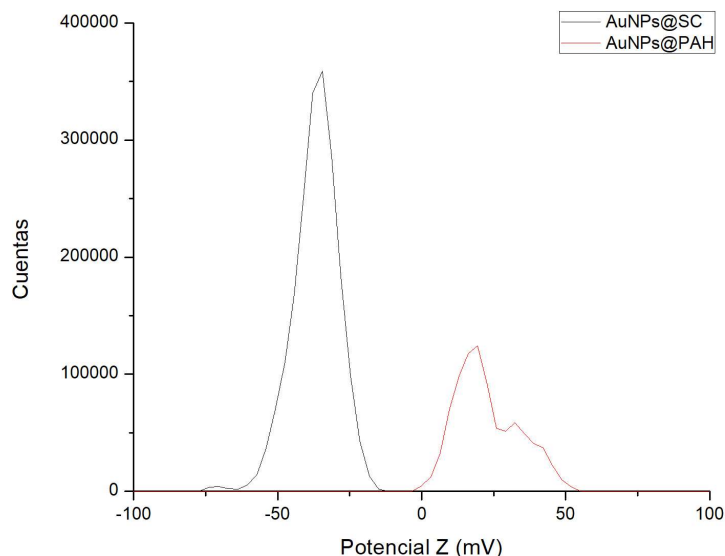


Figura 39. Potencial Z para AuNPs antes y después del recubrimiento con PAH. Registro obtenido directamente de las mediciones en Zetasizer Nano.

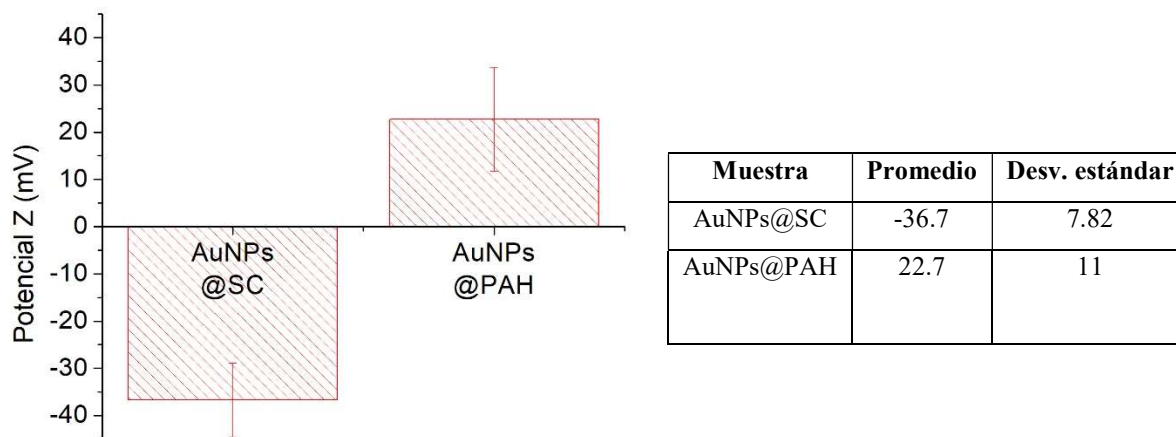
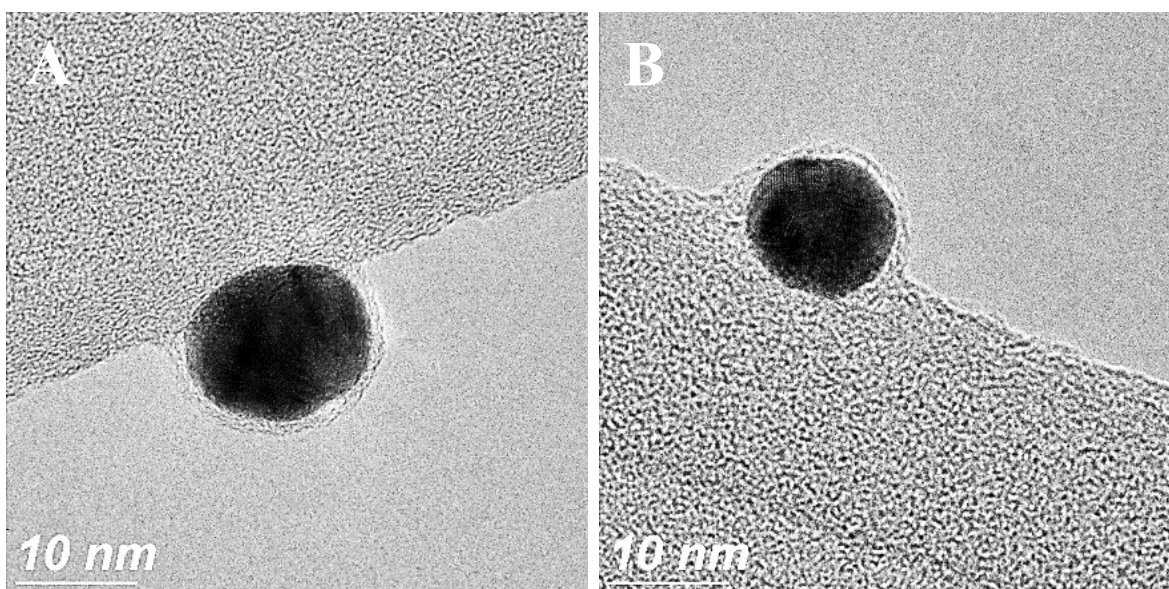


Figura 40. Potencial Z medido antes y después del recubrimiento con PAH. Se reportan valores promedio con desviaciones estándar.

Las figuras 39-40 demuestran que el recubrimiento con PAH logra conferir una carga neta positiva a la superficie de las AuNPs, modificando su potencial Z de -36.7 a 22.7 mV. El potencial correspondiente a AuNPs@PAH resultó ser de baja magnitud, a pesar de lograr la conversión deseada de carga negativa a positiva.

### 5.4.3. Análisis estructural (TEM).

En la figura 41 se muestran imágenes representativas de AuNPs@SC antes y después de su recubrimiento con PAH (lavadas a 9,000 rpm por 1h).



*Figura 41. Imágenes TEM de AuNPs@SC A) antes y B) después de su recubrimiento con PAH.*

En estas imágenes puede observarse la presencia de un recubrimiento alrededor de las NPs; en la figura 41A, éste tiene un grosor de 1.11 nm, mientras que en la figura 41B el grosor es de aproximadamente 1.46 nm. En conjunto con las mediciones de potencial Z, las cuales muestran un cambio de carga negativa a positiva después del paso de recubrimiento, estos resultados permiten afirmar que el recubrimiento con PAH fue exitoso.

## 5.5. Recubrimiento capa-por-capas (3 pasos) finalizando con PAH.

Dado que este procedimiento comenzó con el intercambio de SC a CTAB, la concentración de oro en la solución inicial (AuNPs@SC) fue de 0.48 mM, la cual disminuyó a 0.45 mM al reemplazar el citrato con CTAB. Sin embargo, antes del recubrimiento con polielectrolitos, esta solución se concentró hasta 0.90 mM de Au. Al finalizar todos los pasos de recubrimiento, lavado y redispersión, la concentración de oro en la solución de AuNPs fue 0.90 mM (ver tabla I).

### 5.5.1. Monitoreo de estabilidad (Espectroscopia UV-Vis).

La figura 42 describe el cambio la LSPR de las AuNPs en cada paso del recubrimiento. En este experimento preliminar se emplearon las concentraciones de polielectrolito y NaCl sugeridas en la literatura (2 g/L y 6 mM).

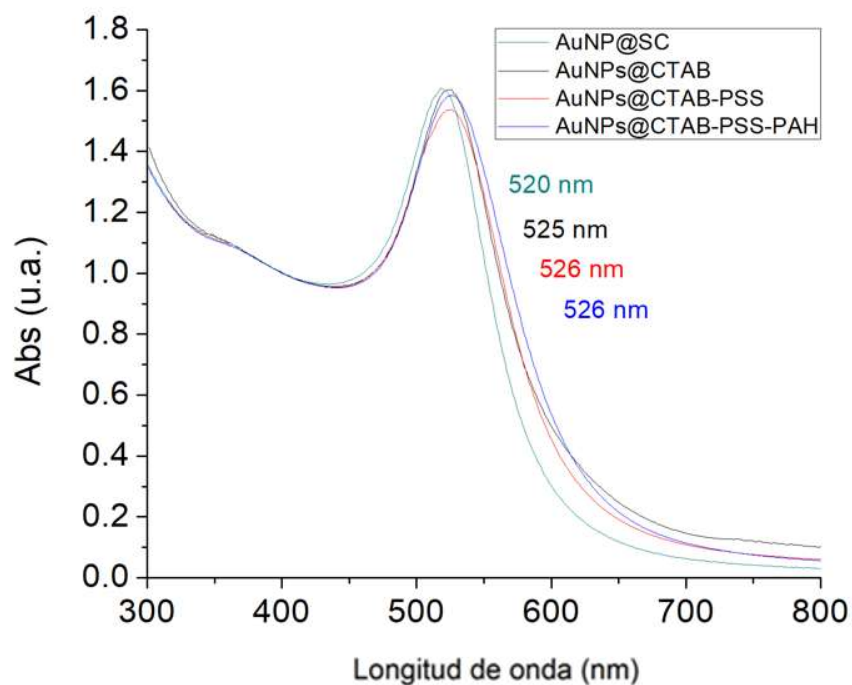
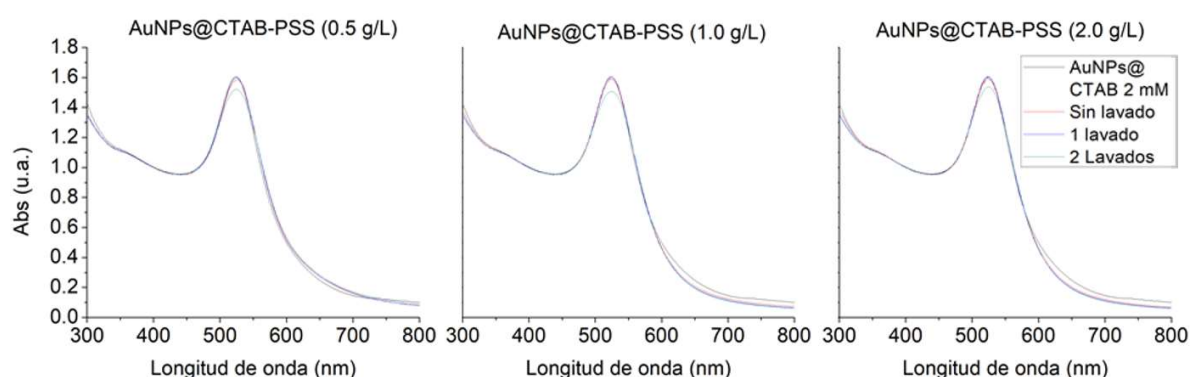


Figura 42. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR de AuNPs en los diferentes pasos de recubrimiento. Normalizado a 400 nm.

Como se puede observar, el primer recubrimiento (con PSS) produjo un desplazamiento de 1 nm del pico de absorción, mientras que el segundo (PAH) no generó ningún cambio

significativo en este. Sin embargo, esta caracterización solo permite formar una idea de las alteraciones que sufrieron las partículas al ser procesadas para su recubrimiento; afortunadamente, estas curvas no presentan gran distinción entre ellas, asegurando así una buena estabilidad a lo largo de todo el proceso.

Subsecuentemente se buscó disminuir la cantidad de PSS necesaria para lograr un buen recubrimiento capa-por-capita. En la figura 43 se presentan los espectros UV-Vis de AuNPs@CTAB-PSS preparadas con diferentes concentraciones de PSS y NaCl en la solución de polielectrolito (antes de su mezcla con AuNPs).



*Figura 43. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR de AuNPs@CTAB-PSS-PAH a diferentes concentraciones de PAH en la solución de recubrimiento. Comparación entre las bandas de absorción al someter las partículas a 0, 1 y 2 ciclos de lavado.*

Los resultados obtenidos sugieren poder reducir la concentración de PSS en la solución de polielectrolito a 0.5 g/L, ya que las bandas de absorción de la LSPR no presentaron diferencias apreciables entre sí, pudiéndose inferir estabilidad en las nanopartículas coloidales. Además, para todos los casos las partículas mostraron una gran estabilidad aún después de 2 ciclos de lavado.

Para finalizar las caracterizaciones por espectroscopia de absorción UV-Vis, se tomaron espectros a lo largo de todo el proceso de recubrimiento (figura 44).

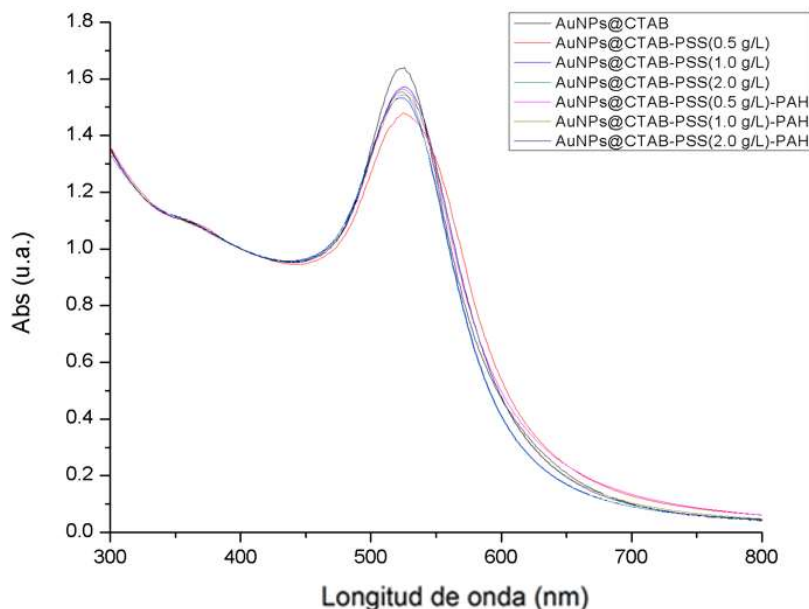


Figura 44. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR de AuNPs@CTAB-PSS-PAH a diferentes concentraciones de PSS en la solución de recubrimiento. Normalizado a 400 nm.

A pesar de los ligeros ensanchamientos de la banda de absorción en algunas muestras, en general estas presentaron una excelente calidad y estabilidad, lo que confirmó la conclusión tomada del experimento anterior, por lo que 0.5 g/L de PSS quedó establecida como la concentración ideal para el recubrimiento de AuNPs@CTAB. De esta manera, los parámetros óptimos para el recubrimiento de AuNPs capa-por-capa fueron concentraciones de 0.5 g/L de PSS y 2 g/L de PAH.

### 5.5.2. Carga superficial.

Las muestras caracterizadas en la sección anterior también fueron analizadas con mediciones de potencial Z; sus resultados se muestran en las figuras 45-46.

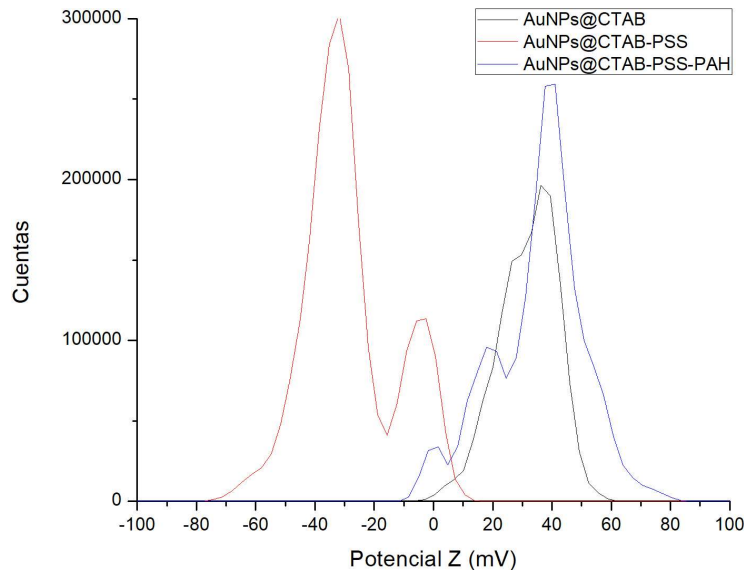


Figura 45. Potencial Z para AuNPs@CTAB-PSS-PAH ([PSS]=0.5 g/L) después de cada paso de recubrimiento. Registro obtenido directamente de las mediciones en Zetasizer Nano.

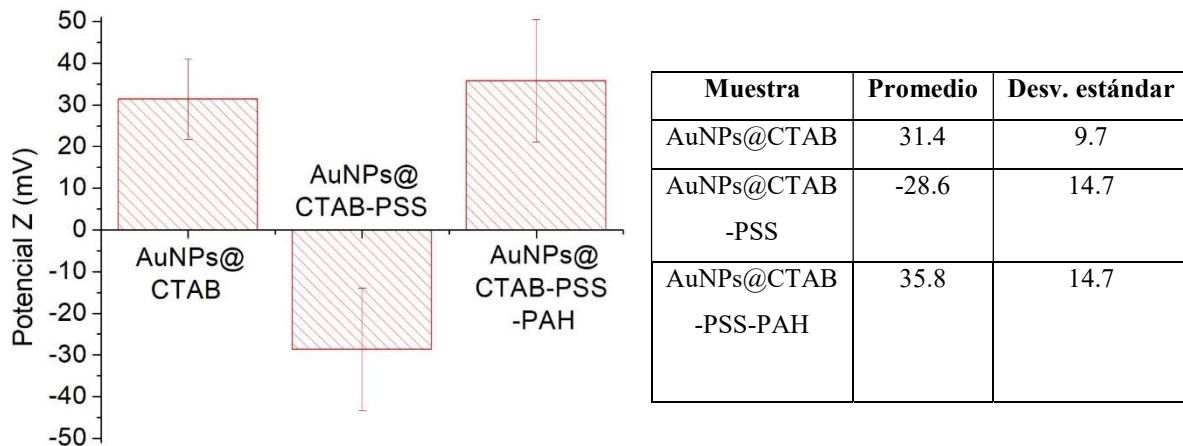


Figura 46. Potencial Z medido para AuNPs@CTAB-PSS-PAH ([PSS]=0.5 g/L) después de cada paso de recubrimiento. Se reportan valores promedio con desviaciones estándar.

Como se puede observar en las gráficas de potencial Z, las AuNPs@CTAB-PSS-PAH presentaron comportamientos muy similares, con las conversiones deseadas de carga positiva a negativa en el recubrimiento con PSS y viceversa para el recubrimiento con PAH. Se observó cierta polidispersidad de la carga superficial en las partículas; no obstante, las desviaciones estándar presentadas para una concentración de 0.5 g/L son comparables con las de las partículas sin recubrimiento, por lo que será la concentración utilizada en el futuro.



Una posible explicación al aumento en la polidispersidad de las partículas recubiertas es que, al incrementar la cantidad de polielectrolito en la solución, estas cadenas promueven el puenteo entre partículas, llevando a su agregación o a la formación de complejos donde los polímeros sirven como un andamio al que se adhieren las AuNPs.

### 5.5.3. Análisis estructural (TEM).

Imágenes representativas de las AuNPs después de cada paso de recubrimiento (y sus lavados correspondientes) se muestran en la figura 47.

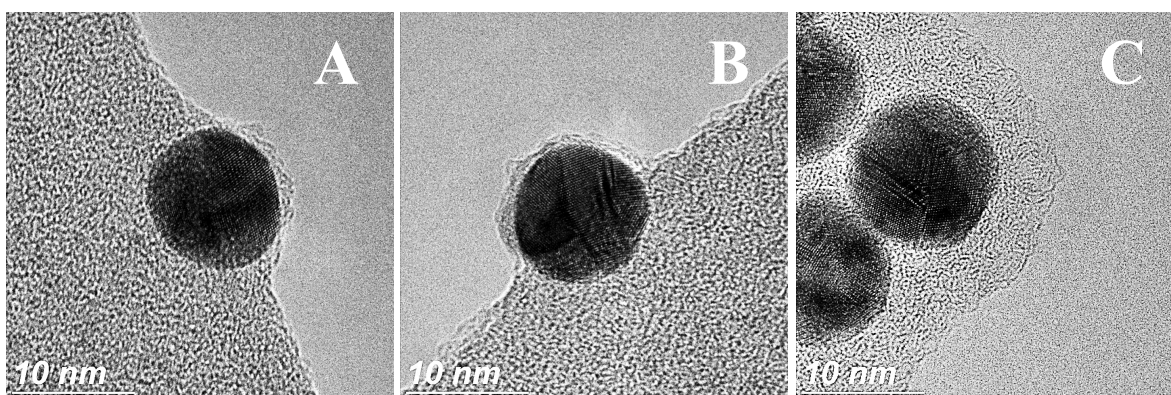


Figura 47. Imágenes TEM de AuNPs después de su recubrimiento con A) CTAB, B) PSS y C) PAH.

Las imágenes de la figura 47 muestran un recubrimiento formado alrededor de las NPs, con un grosor de 1.34 (Figura 49A), 1.79 (Figura 49B) y 4.48 nm (Figura 49C). Si bien esto sólo refleja un incremento en el recubrimiento de las AuNPs al final de cada paso del procedimiento, con base en los resultados de potencial Z (en los cuales se observa un cambio de carga positiva-negativa-positiva) es posible afirmar que el envolvimiento de las partículas con polímeros fue realizado con éxito.

Durante el recubrimiento con PAH se presentó un efecto que es importante considerar, el cual es el puenteo entre AuNPs facilitado por las cadenas del polímero (véase Figura 48).

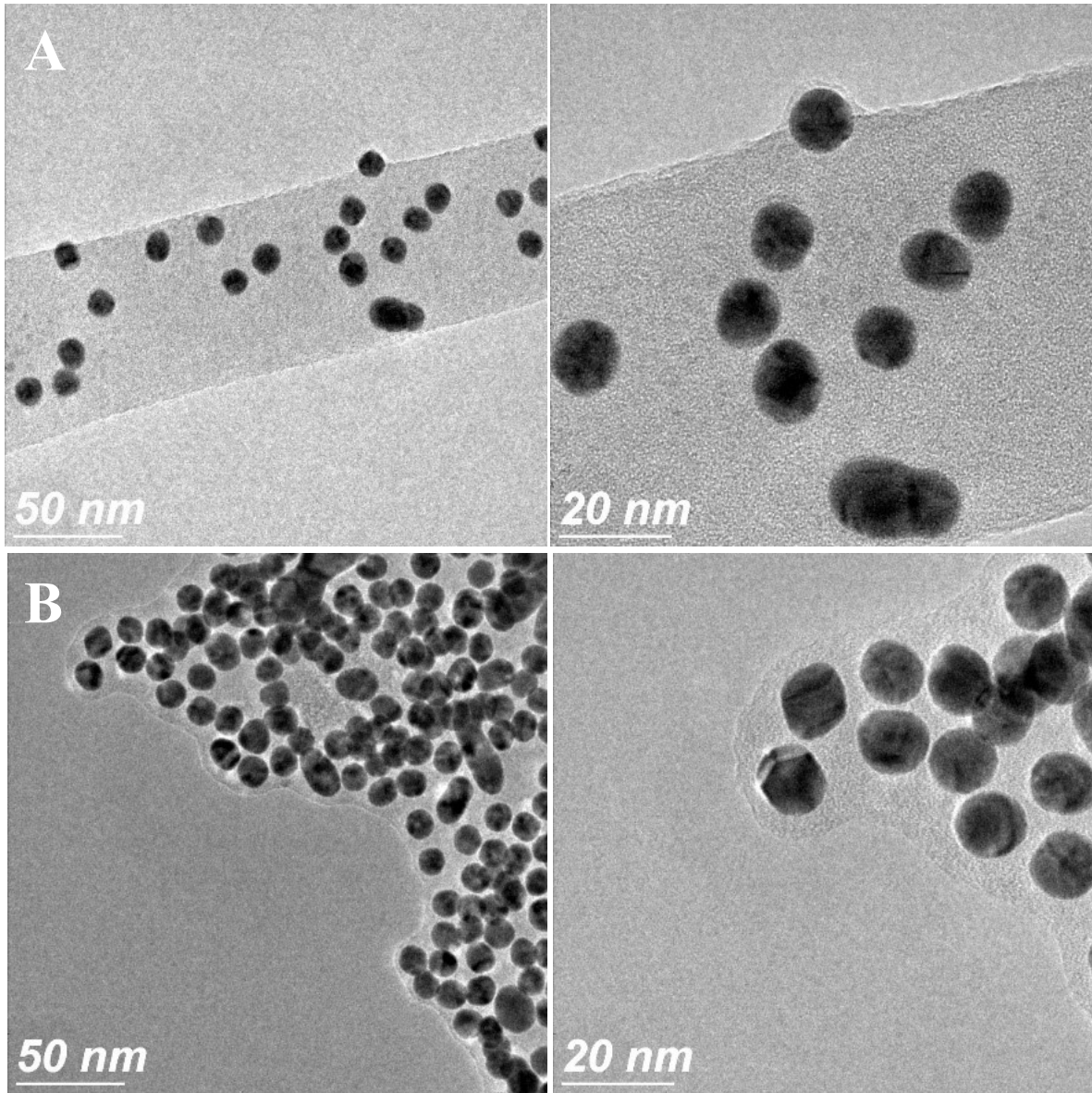


Figura 48. Imágenes TEM de AuNPs después de su recubrimiento con A) PSS y B) PAH.

Como puede observarse, al tratarse de AuNPs@CTAB-PSS éstas se disponen directamente sobre la malla de carbono, mientras que las AuNPs@CTAB-PSS-PAH se encuentran agrupadas con el polímero de recubrimiento.

Al finalizar estos experimentos, los parámetros quedaron establecidos en 2 ciclos de lavado por cada paso de recubrimiento y en las siguientes concentraciones: 1) CTAB 2 mM, 2) 0.5 g/L PSS y 3) 2 g/L PAH.

## 5.6. Ensamblaje de AuNPs sobre MWCNTs.

### - Intercambio a CTAB.

En la figura 49 se muestran imágenes TEM de MWCNTs@AuNPs preparados con 3 concentraciones diferentes de Au en la solución de AuNPs@CTAB.

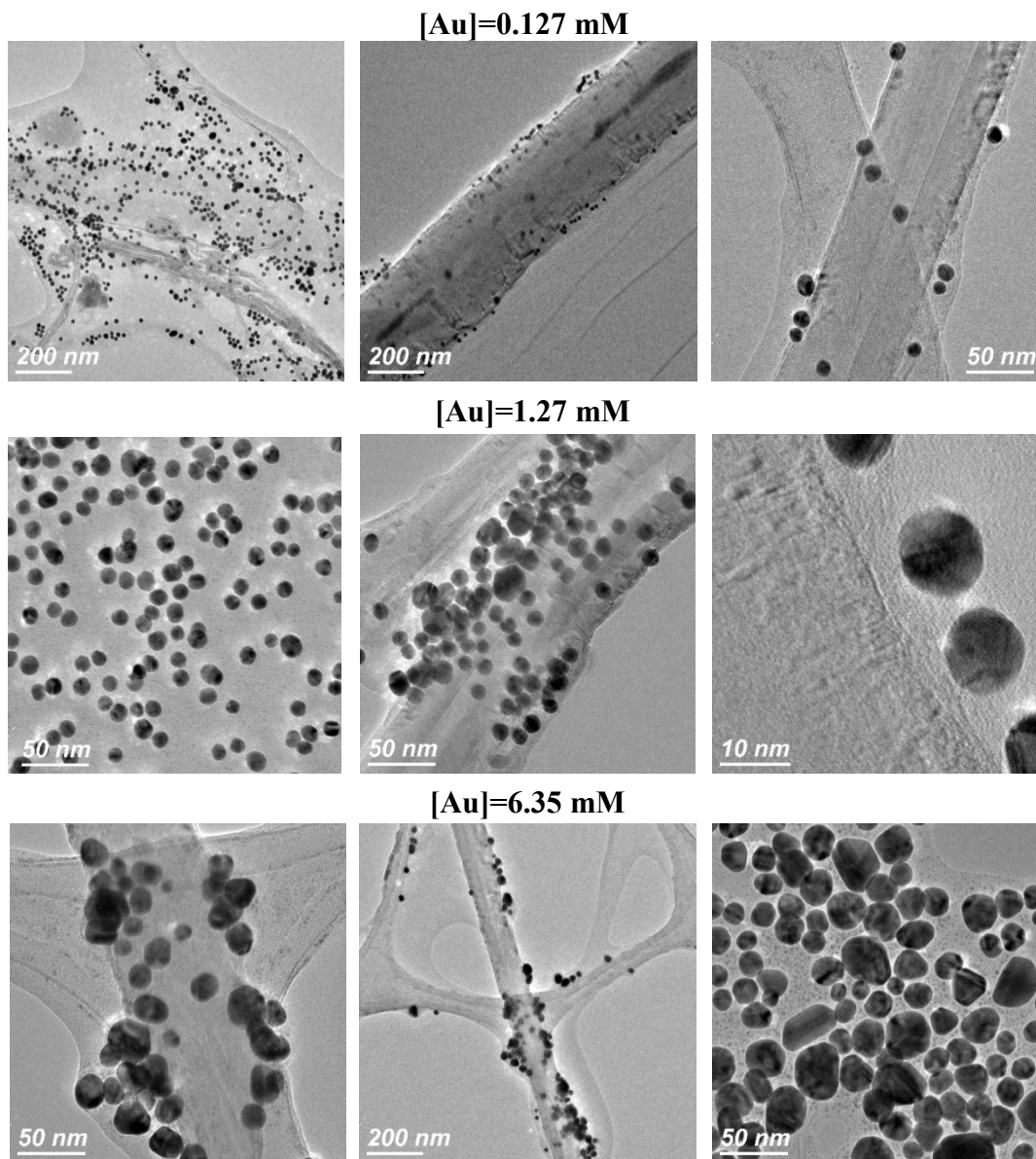


Figura 49. Imágenes TEM de MWCNTs@AuNPs armados por la ruta de intercambio de surfactante. Comparación de tres concentraciones para la solución de AuNPs@CTAB.

Al comparar las dos primeras concentraciones (0.127 y 1.27 mM) se puede observar un incremento en la cantidad de partículas ancladas a los nanotubos de carbono; sin embargo, al aumentar aún más la concentración (6.35 mM) las partículas comienzan a agregarse, anclándose en forma de agregados en lugar de adherirse individualmente. Un dato importante a considerar es el hecho de que, a pesar del buen anclaje de algunas partículas sobre los nanotubos de carbono, muchas más quedaron libres en la solución, probablemente debido a un bajo potencial Z o al apantallamiento de la carga negativa sobre el nanotubo por exceso de CTAB presente en la dispersión.

## **- Recubrimiento directo con PAH.**

El anclaje involucró inicialmente la preparación de dos soluciones de AuNPs@PAH con diferentes concentraciones de oro: 0.127 y 1.270 mM. Esto se realizó con el objetivo de encontrar la proporción en masa CNTs:AuNPs a la que el anclaje daría los mejores resultados. Ya que la mezcla se llevó a cabo en una proporción 1:10 en volumen (1 ml CNTs: 10 ml AuNPs), una solución 0.127 mM representaba una razón 1:1 en masa, mientras que 1.27 mM significaba una razón 1:10. Se tomaron espectros UV-Vis antes y después de preparar dichas soluciones con el objetivo de evaluar la estabilidad de las AuNPs@PAH al cambiar la concentración de oro. Estos espectros se muestran en la figura 50.

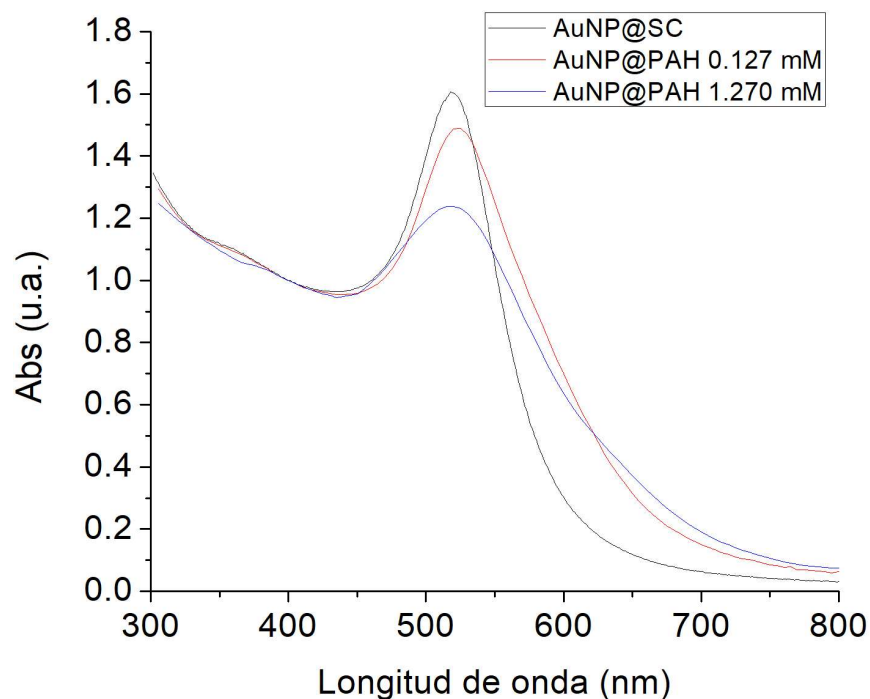
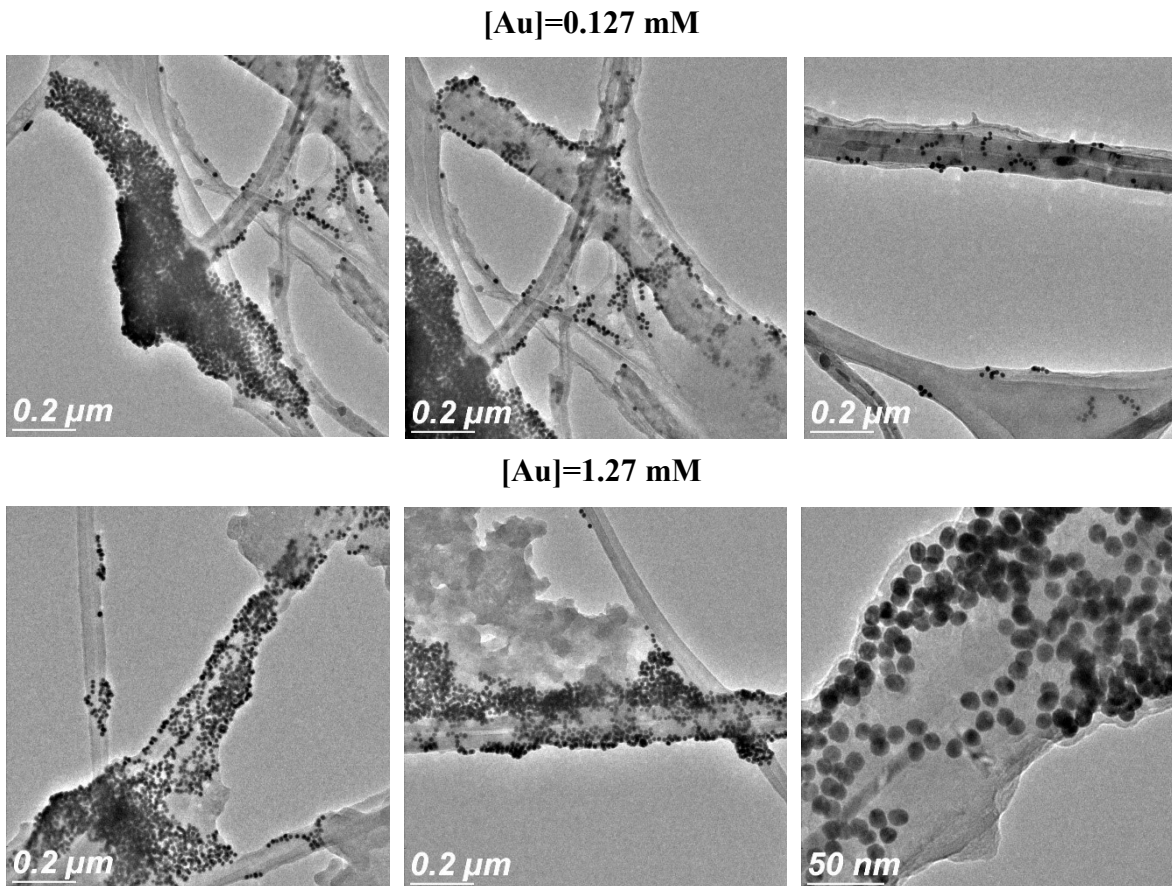


Figura 50. Espectro UV-Vis. Banda de absorción por LSPR de AuNPs@PAH a diferentes concentraciones de Au. Normalizado a 400 nm.

Como se puede observar en la gráfica, a 0.127 mM de Au la dispersión se mantiene relativamente estable, con un ligero ensanchamiento de la banda de absorción. Es importante considerar que las soluciones más concentradas deben ser procesadas rápidamente o las partículas se agregarán.

Las imágenes TEM de la figura 51 reflejan que a una concentración 1.27 mM de Au y en mezcla 10:1 con MWCNTs, las AuNPs@PAH tienen una buena capacidad para anclarse a nanotubos de carbono. A 0.127 mM existen algunas partículas ancladas a MWCNTs, pero no lo suficiente para cubrir gran parte de la superficie de los nanotubos.

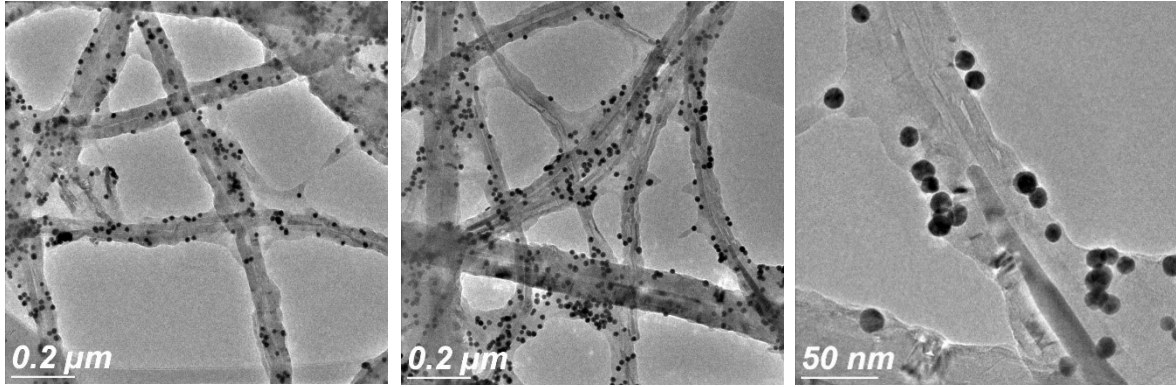


*Figura 51. Imágenes TEM de MWCNTs@AuNPs armados por la ruta de recubrimiento directo con PAH. Comparación de dos concentraciones para la solución de AuNPs@PAH.*

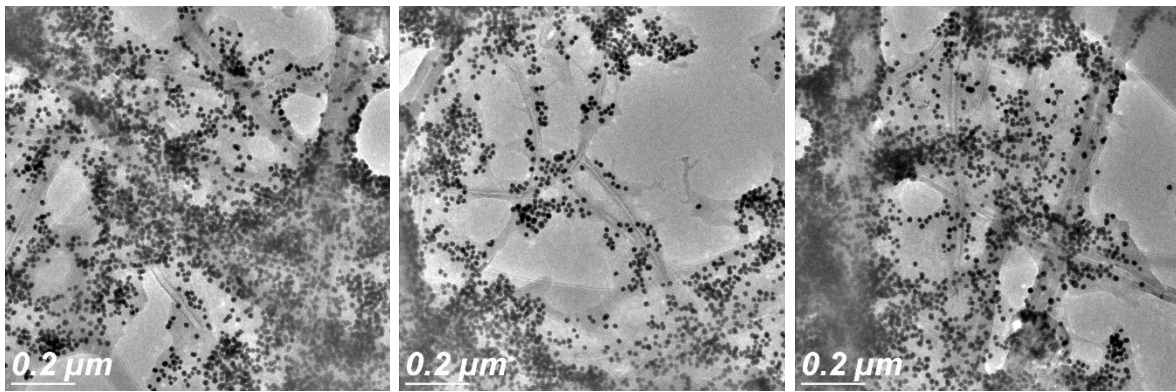
No obstante, en ambas de las muestras se encontraron partículas no ancladas, lo que se trató de prevenir al mantener la concentración de Au previa a la mezcla en 1.27 mM, variar el número de ciclos de lavado a los que se someterían las partículas y cambiar las proporciones de volumen en la mezcla (Figura 52).

(vol. AuNPs: vol. MWCNTs)

1:1, 1 ciclo



3:1, 1 ciclo



3:1, 3 ciclos

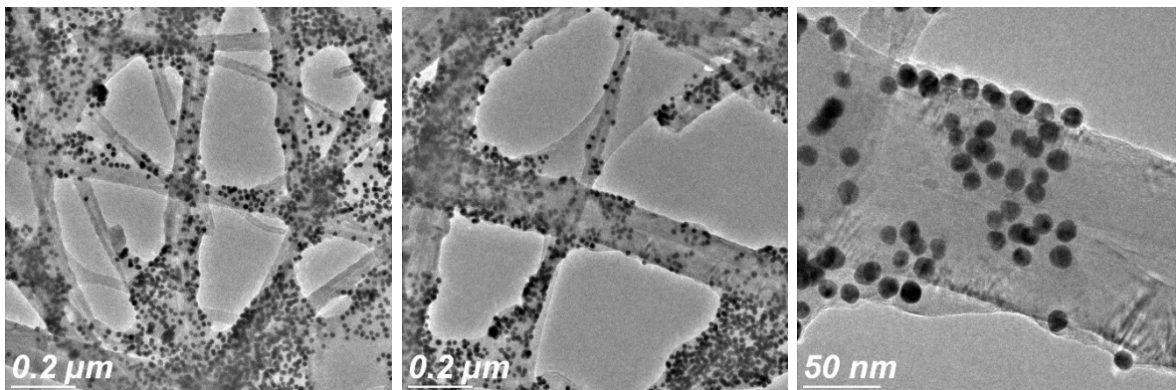


Figura 52. Imágenes TEM de MWCNTs@AuNPs armados por la ruta de recubrimiento directo con PAH. Comparación de dos relaciones de volumen entre los componentes (AuNPs:MWCNTs) utilizadas en la mezcla para la solución de AuNPs@PAH.

Como se puede observar en la figura 52, al someter las AuNPs@PAH a un ciclo de lavado y mezclar las nanoestructuras en proporciones iguales se obtiene un recubrimiento homogéneo sin señales de agregación significativa, pero con una densidad de partículas baja. Al aumentar el volumen de AuNPs@PAH a 3 veces el volumen de nanotubos se obtiene una densidad mucho mejor, pero si se someten las partículas a un solo ciclo de lavado éstas no se adhieren adecuadamente a los nanotubos (lo que puede deberse a un cierto grado de agregación o formación de complejos con los polímeros que no eran detectables a bajas concentraciones). Los parámetros adecuados, de acuerdo a estas imágenes, son 3 ciclos de lavado para las AuNPs@PAH y una proporción 3:1 con los MWCNTs@PSS, lo que permite obtener un recubrimiento homogéneo de alta densidad de partículas.



- **Recubrimiento capa-por-capas (3 capas).**

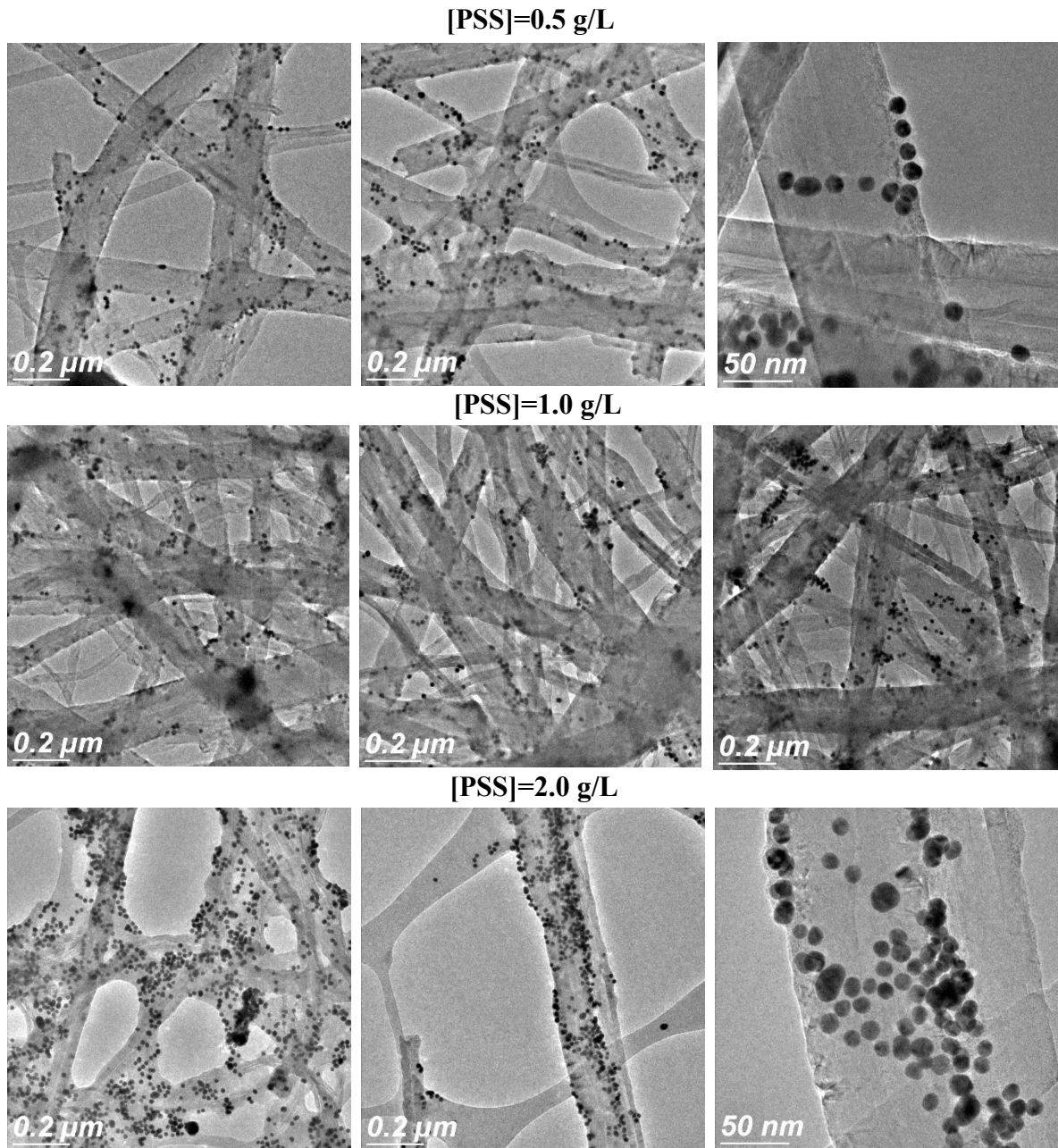


Figura 53. Imágenes TEM de MWCNTs@AuNPs armados por recubrimiento capa-por-capas. Comparación de tres concentraciones de PSS en la solución de polielectrolito.  $[Au^0]=0.9 \text{ mM}$

Las imágenes TEM mostradas en la figura 53 contrastan con las mediciones del potencial Z de AuNPs@CTAB-PSS-PAH. En estas imágenes se puede observar una mayor densidad de partículas ancladas al manejar una concentración de 2 g/L de PSS.

## 6. Conclusiones.

En este trabajo se buscó encontrar la ruta más adecuada para el anclaje homogéneo de nanopartículas de oro sobre nanotubos de carbono. Los resultados obtenidos a partir de espectroscopia UV-Vis, Potencial Z y análisis de imágenes TEM permitieron determinar lo siguiente:

- Se pueden envolver MWCNTs con PSS proporcionándoles carga superficial negativa, al mezclar una solución de MWCNTs redispersados por tratamiento hidrotérmico (0.5 g/L) con una solución 4%wt/vol de PSS y 500 mM de NaCl.
- De las tres rutas revisadas en esta investigación (intercambio SC-CTAB, recubrimiento directo con PAH y recubrimiento con PAH capa-por-capas), la mezcla de una solución de AuNPs@SC ([Au]=0.48 mM) con una solución de PAH (2 g/L) y NaCl (6 mM) resultó ser la vía más óptima para lograr el anclaje de AuNPs sobre MWCNTs.
- La mezcla de las nanoestructuras mencionadas anteriormente puede ser utilizada para fabricar composites de AuNPs ancladas a MWCNTs. Al realizar la mezcla en una proporción 3:1 (AuNPs:MWCNTs) con una concentración de oro de 1.27 mM en la solución de nanopartículas se pueden obtener nanotubos de carbono recubiertos con una alta densidad de AuNPs. Esto puede ser de gran utilidad para el diseño y la fabricación de sustratos SERS, donde se aprovechen las propiedades mecánicas de los CNTs y las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro.

## 7. Referencias

1. Dauthal P. y Mukhopadhyay M. *Noble Metal Nanoparticles: Plant-Mediated Synthesis, Mechanistic Aspects of Synthesis, and Applications*. Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55 (36), pp 9557–9577. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00861
2. Vajtai R. (2013) *Springer Handbook of Nanomaterials*, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg. DOI 10.1007/978-3-642-20595-8\_9.
3. Stockman M. *Nanoplasmonics: The physics behind the applications*. Physics Today 64, 2, 39 (2011); DOI: 10.1063/1.3554315
4. Haynes C. et al. *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Anal. Chem., 2005, 77 (17), pp 338 A–346 A. DOI: 10.1021/ac053456d.
5. Maher R.C. (2012) *SERS Hot Spots. Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. Springer, Berlin. DOI: 10.1007/978-3-642-20620-7\_10.
6. Nanophoton.net. (2018). *What is Raman Spectroscopy?* | Nanophoton. Recuperado de: <https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html#section1>
7. Schlücker S. *Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications*. Angew Chem Int Ed Engl. (2014); 53(19):4756-95. doi: 10.1002/anie.201205748.
8. Weaver, M. J. *Surface-enhanced Raman spectroscopy as a versatile in situ probe of chemisorption in catalytic electrochemical and gaseous environments*. Raman Spectrosc. 2002, 33, 309–317. DOI: 10.1002/jrs.822.
9. Constantino, C. J. L.; et al. *Single-molecule detection using surface-enhanced resonance Raman scattering and Langmuir-Blodgett monolayers*. Anal. Chem. 2001, 73, 3674–3678. DOI: 10.1021/ac0101961.
10. Hildebrandt, P.; Stockburger, M. *Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of Rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver*. J. Phys. Chem. 1984, 88, 5935–5944. DOI: 10.1021/j150668a038.
11. Kneipp, K.; et al. *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*. Phys. Rev. Lett. 1997, 78, 1667–1670. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1667

12. Nie, S.; Emory, S. R. *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*. *Science* 1997, 275, 1102–1106. DOI: 10.1126/science.275.5303.1102.
13. Gunnarsson, L.; et al. *Interparticle coupling effects in nanofabricated substrates for surface-enhanced Raman scattering*. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 802–804. DOI: 10.1063/1.1344225.
14. Félidj, N.; et al. *Gold particle interaction in regular arrays probed by surface enhanced Raman scattering*. *J. Chem. Phys.* 2004, 120, 7141–7146. DOI: 10.1063/1.1676152.
15. Shir D. et al. *Flexible Plasmonic Sensors*. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2016 vol. 22, no. 4, pp. 12-20. DOI: 10.1109/JSTQE.2015.2507363.
16. Polavarapua L., Liz-Marzán L. *Towards low-cost flexible substrates for nanoplasmonic sensing*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 5288–5300. DOI: 10.1039/C2CP43642F.
17. Cao G., Wang Y. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. World Scientific. Illustrated edition (2016).
18. E. Contreras. *Diseño de un proceso para la obtención de papeles a base de nanotubos de carbono (buckypaper)*. CICESE (2015).
19. Correa-Duarte M., Liz-Marzán. *Carbon nanotubes as templates for one-dimensional nanoparticle assemblies*. *J. Mater. Chem.*, 2006,16, 22-25. DOI: 10.1039/B512090J.
20. Lau C. et al. *Enhanced Ordering in Gold Nanoparticles Self-Assembly through Excess Free Ligands*. *Langmuir*, 2011, 27 (7), pp 3355–3360. DOI: 10.1021/la104786z.
21. Jeon T. et al. *Shape Control of Ag Nanostructures for Practical SERS Substrates*. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5 (2), pp 243–248. DOI: 10.1021/am302874d.
22. FS. Ou et al. *Hot-spot engineering in polygonal nanofinger assemblies for surface enhanced Raman spectroscopy*. *Nano Lett.* 11, 2538 (2011) DOI: 10.1021/nl201212n
23. Y. Huang, X.F. Duan, Q. Wei, and C.M. Lieber, *Science* 291, 630 (2001).
24. G. Mahler, V May, and M. Schreiber, (eds.), *Molecular Electronics: Properties, Dynamics, and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996.

25. D.L. Klein, R. Roth, A.K.L. Lim, A.P. Alivisatos, and P.L. McEuen, *Nature* 389, 699 (1997).
26. (a) J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley and C. Dekker, *Nature*, 1998, 391, 59; (b) T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim and C. M. Lieber, *Nature*, 1998, 391, 62.
27. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, *Nature*, 1996, 381, 678.
28. M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman and R. E. Smalley, *Science*, 2002, 297, 593.
29. M. Fujiwara, E. Oki, M. Hamada, Y. Tanimoto, I. Mukouda and Y. Shimomura, *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105, 4383.
30. (a) R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K. Tan, S. C. Ng, H. S. O. Chan, G. Xu and T. S. A. Hor, *Chem. Mater.*, 1998, 10, 718; (b) S. Banerjee and S. S. Wong, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 34; (c) A. Bezryadin, C. N. Lau and M. Tinkham, *Nature*, 2000, 404, 971; (d) T. M. Day, P. R. Unwin, N. R. Wilson and J. V. Macpherson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 10639.
31. (a) J. M. Haremza, M. A. Hahn, T. D. Krauss, S. Chen and J. Calcines, *Nano Lett.*, 2002, 2, 1253; (b) S. Banerjee and S. S. Wong, *Nano Lett.*, 2002, 2, 195; (c) A. Azamian, K. S. Coleman, J. J. Davis, N. Hanson and M. L. Green, *Chem. Commun.*, 2002, 366.
32. (a) M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 342, 265; (b) J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer, M. D. Halls, D. H. Waldeck and G. C. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9034; (c) S. Fullam, D. Cottell, H. Rensmo and D. Fitzmaurice, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 1430.
33. M. A. Correa-Duarte, N. Sobal, L. M. Liz-Marzán and M. Giersig, *Linear Assemblies of Silica-Coated Gold Nanoparticles Using Carbon Nanotubes as Templates* *Adv. Mater.*, 2004, 16, 2179.
34. M. A. Correa-Duarte, J. Pérez-Juste, A. Sánchez-Iglesias, M. Giersig and L. M. Liz-Marzán, *Aligning Au nanorods by using carbon nanotubes as templates*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, 44, 4375.

35. J. W. Ostrander, A. A. Mamedov and N. A. Kotov, *Two Modes of Linear Layer-by-Layer Growth of Nanoparticle–Polyelectrolyte Multilayers and Different Interactions in the Layer-by-layer Deposition*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001,123, 1101.
36. Pastoriza-Santos I. et al. *Silica-Coating and Hydrophobation of CTAB-Stabilized Gold Nanorods*. *Chem. Mater.* 2006, 18, 2465-2467.
37. Gittins D. y Caruso F. *Tailoring the Polyelectrolyte Coating of Metal Nanoparticles* *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 6846-6852.
38. "Introduction to Gold Nanoparticle Characterization." Introduction to Gold Nanoparticle Characterization - Cytodiagnosics. Recuperado el 6 de noviembre de 2018. <http://www.cytodiagnosics.com/store/pc/Introduction-to-Gold-Nanoparticle-Characterization-d3.htm>.
39. Manual, Zeta Sizer Nano Series User. “MAN 0317 Issue 1.1 Feb. 2004” *Malvern Instruments Ltd.*, 2004.
40. NanoComposix (2012) *Characterization Techniques*. Recuperado el 8 de noviembre de 2018, de <https://nanocomposix.com/pages/characterization-techniques#tem>