

**FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA LA
MODIFICACIÓN DE LA INTERACCIÓN CON LAS LIPOPROTEÍNAS LDL**

JUAN ESTEBAN BERRIO SIERRA

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA – ÁREA BIOMÉDICA
MEDELLÍN
2017**

**FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA LA
MODIFICACIÓN DE LA INTERACCIÓN CON LAS LIPOPROTEÍNAS LDL**

JUAN ESTEBAN BERRIO SIERRA M.D.

**Trabajo de grado para optar por el título de:
Magister en Ingeniería -Área Biomédica**

Director:

**LINA MARCELA HOYOS PALACIO, IQ., PhD.
Docente Investigador de Centro de Bioingeniería,
Grupo de Investigación de Dinámica Cardiovascular**

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA – ÁREA BIOMÉDICA
MEDELLÍN**

2017

Notas de Aceptación

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Medellín, abril de 2017

A MI ESPOSA, E HIJOS

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Pontificia Bolivariana por proveernos de todas las herramientas necesarias para alcanzar nuestros objetivos. Especialmente al Centro de Bioingeniería que nos apoyó siempre.

Al Doctor John Bustamante por su valiosa colaboración para cumplir los requisitos exigidos por la facultad.

A la Doctora Lina Hoyos mi expresión de gratitud y aprecio. Por sus enseñanzas para lograr los requisitos exigidos por la facultad

Al compañero de Maestría Carlos Santana agradecido por su valiosa colaboración. Por el honor que me dispense para recibir su valiosa dedicación, esfuerzo de este trabajo.

A Dios le doy gracias porque me dio una esposa y unos hijos formando una familia feliz que me apoyaron y tuvieron paciencia en este proceso.

Mi agradecimiento muy especial a mi esposa, David y Sofía que me dieron ánimo y estímulos para lograr mi Maestría, pues, su amor, sentir, desear, son el conjunto de cosas que me han quererlos cada día más.

Tabla de contenido

INTRODUCCIÓN	2
1.1 GENERALIDADES.....	2
1.2 DESCRIPCION DEL TRABAJO	4
1.3 JUSTIFICACION.....	5
1.4 OBJETIVOS	6
1.4.1. Objetivo General	6
1.4.2. Objetivos Específicos	6
MARCO TEÓRICO.....	8
2.1. Lipoproteínas causantes de la enfermedad aterosclerótica	8
2.1.1. Quilomicrones	8
2.1.1.1. Lipoproteínas de alta densidad Quilomicrones (Qm)	8
2.1.1.2. Lipoproteínas de muy baja densidad (VLDL).....	8
2.1.1.3. Lipoproteínas de densidad intermedia (IDL)	9
2.1.1.4. Lipoproteínas de baja densidad (LDL)	9
2.1.1.5. Lipoproteínas de alta densidad (HDL)	9
2.2. Apoproteínas.....	10
2.2.1. Receptores que intervienen en el metabolismo lipoproteico.....	10
2.2.2. Metabolismo endógeno de las lipoproteínas	11
2.2.2.1 Lipoproteína lipasa (LPL)	13
2.2.2.2. Lipasa Hepática (HL)	13
2.3. La aterogénesis.....	14
2.4. Endotelio y la disfunción endotelial	15
2.5. Infarto–Obstrucción de vasos coronarios.....	15
2.6. Tratamientos a la enfermedad aterosclerótica	16
2.6.1. Intervención coronaria percutánea en enfermedad coronaria.....	16
2.6.2. Stent	16
2.7. TECNOLOGÍA DE LOS NTC.....	18
2.7.1. Nanotubos de carbono	18
2.7.2. Método de producción	19
2.8. Proceso sol-gel	20
2.8.2. Preparación de los óxidos metálicos por el método sol gel.....	26
2.9. Técnicas de Caracterización	26
2.9.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	27

2.9.2. Ángulo de contacto.	28
2.9.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	29
2.9.4. Espectroscopia Raman	29
2.10. Funcionalización de nanotubos de carbono	35
2.10.1. Nanotubos funcionalizados para ser usados como biomateriales.....	36
2.10.2. Dopaje – Alternativa de funcionalización desde la síntesis.	38
3.1 CATALIZADORES	40
3.1.1. Proceso sol-ge	40
3.2. Síntesis de nanotubos de carbono	45
3.3. Funcionalización	46
3.3.1. Funcionalización por dopaje.....	46
3.3.2. Funcionalización por ruta química.....	48
3.4. Oxidación de lipoproteínas (LDL).....	50
3.5. CARACTERIZACION DE MUESTRAS	50
3.5.1. MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (MEB)	50
3.5.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (IR-TF).....	51
3.5.3. ESPRECTOSCOPIA RAMAN	53
3.5.4. MOJABILIDAD (ÁNGULO DE CONTACTO).....	54
RESULTADOS	57
4.1. SINTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO.	57
4.1.1. MICROESTRUCTURA NANOTUBOS DE CARBONO (MEB)	57
4.1.1.1. NTC-Ni, Fe-Co, Ni-Co.....	59
4.1.1.2. NTC-Al ₂ (SO ₄) ₃	59
4.1.1.3. NTC - H ₃ [P (Mo ₃ O ₁₀) ₄]	60
4.1.1.4. NTC -H ₃ BO ₃	61
4.1.1.5. NTC- C ₃ H ₆ N ₆	62
4.1.1.6. NTC- C ₈ H ₅ O ₄ K.....	63
4.1.1.7. NTC -COOH	63
4.1.1.8. NTC- CH ₂ (R) CH (R') CH ₂ OPO (OH) O (CH ₂) ₂ N (OH) (CH ₃) ₃	64
4.1.1.9. NTC -C ₆ H ₁₃ NO ₅	65
4.1.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	63
4.1.2.1. NTC-Ni.	66
4.1.2.2. NTC-Fe-Co.....	67
4.1.2.3 NTC-Ni-Co.....	67

4.1.2.4 NTC-Ni- $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$.	68
4.1.2.5 NTC-Co- $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$.	69
4.1.2.6. NTC-Fe-Co- $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$.	70
4.1.2.7. NTC-Ni-Co- $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$.	70
4.1.2.8. NTC- Co- $\text{H}_3 [\text{P} (\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$	71
4.1.2.9. NTC-Fe- Co- $\text{H}_3 [\text{P} (\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$	71
4.1.2.10. NTC- Ni- H_3BO_3	72
4.1.2.11. NTC-Co- H_3BO_3	72
4.1.2.12. NTC-Fe-Co- H_3BO_3 .	73
4.1.2.13. NTC-Ni-Co- H_3BO_3 .	74
4.1.2.14. NTC- Ni- $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	74
4.1.2.15. NTC-Co- $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	75
4.1.2.16. NTC-Fe-Co- $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	76
4.1.2.17. NTC-Ni-Co- $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	76
4.1.2.18. NTC-Ni- $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$	77
4.1.2.19. NTC-Fe-Co- $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$	77
4.1.2.20. NTC-Ni-Co- $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$	78
4.1.2.21. NTC- Ni-COOH	79
4.1.2.22. NTC- Co-COOH.....	79
4.1.2.23. NTC-Fe- Co-COOH	80
4.1.2.24. NTC-Ni- Co-COOH	81
4.1.2.25. NTC- Co- N_2 -COOH.....	81
4.1.2.26. NTC-Ni- N_2 -COOH	82
4.1.2.27. NTC-Ni- $\text{CH}_2(\text{R}) \text{CH} (\text{R}') \text{CH}_2\text{OPO} (\text{OH}) \text{O} (\text{CH}_2)_2\text{N} (\text{OH}) (\text{CH}_3)_3$.	82
4.1.2.28. NTC-Co- $\text{CH}_2(\text{R}) \text{CH} (\text{R}') \text{CH}_2\text{OPO} (\text{OH}) \text{O} (\text{CH}_2)_2\text{N} (\text{OH}) (\text{CH}_3)_3$	83
4.1.2.29. NTC-Fe-Co- $\text{CH}_2(\text{R}) \text{CH} (\text{R}') \text{CH}_2\text{OPO} (\text{OH}) \text{O} (\text{CH}_2)_2\text{N} (\text{OH}) (\text{CH}_3)_3$.	84
4.1.2.30. NTC-Ni-Co- $\text{CH}_2(\text{R}) \text{CH} (\text{R}') \text{CH}_2\text{OPO} (\text{OH}) \text{O} (\text{CH}_2)_2\text{N} (\text{OH}) (\text{CH}_3)_3$.	84
4.1.2.31. NTC-Co- N_2 - $\text{CH}_2(\text{R}) \text{CH} (\text{R}') \text{CH}_2\text{OPO} (\text{OH}) \text{O} (\text{CH}_2)_2\text{N} (\text{OH}) (\text{CH}_3)_3$.	85
4.1.2.32. NTC-Ni- N_2 - $\text{CH}_2(\text{R}) \text{CH} (\text{R}') \text{CH}_2\text{OPO} (\text{OH}) \text{O} (\text{CH}_2)_2\text{N} (\text{OH}) (\text{CH}_3)_3$.	85
4.1.2.33. NTC-Ni- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$.	86
4.1.2.34. NTC-Co- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$	87
4.1.2.35. NTC-Fe-Co- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$	87
4.1.2.36. NTC-Ni-Co- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$	88
4.1.2.37. NTC- Co- N_2 - $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$	88

4.1.2.38. NTC- Ni-N ₂ -C ₆ H ₁₃ NO ₅	89
4.1.3. ESPRECTOSCOPIA INFRARROJA	87
4.1.3.1. NTC-Ni	90
4.1.3.2. NTC-Fe-Co.....	91
4.1.3.3. NTC-Ni-Co.....	92
4.1.3.4. NTC- Co-COOH.....	93
4.1.3.5. NTC-Ni-Co-Fe-Co-CH ₂ (R) CH (R') CH ₂ OPO (OH) O (CH ₂) ₂ N (OH) (CH ₃) ₃	94
4.1.3.6. NTC-Co-C ₆ H ₁₃ NO ₅	95
4.1.4. ANGULO CONTACTO (MOJABILIDAD).....	93
4.1.4.1. NTC-Ni	96
4.1.4.2. NTC-Ni- Al ₂ (SO ₄) ₃	97
4.1.4.3. NTC-Co- Al ₂ (SO ₄) ₃	98
4.1.4.4. NTC-Fe-Co- Al ₂ (SO ₄) ₃	99
4.1.4.5. NTC- Co- H ₃ [P (Mo ₃ O ₁₀) ₄]	100
4.1.4.6. NTC-Fe- Co- H ₃ [P (Mo ₃ O ₁₀) ₄]	101
4.1.4.7. NTC-FeCo-H ₃ BO ₃	102
4.1.4.8. NTC-Co-COOH.....	103
4.1.4.9 NTC- Fe-Co-CH ₂ (R) CH (R') CH ₂ OPO (OH) O (CH ₂) ₂ N (OH) (CH ₃) ₃	104
4.1.4.10. NTC- Ni-Co-CH ₂ (R) CH (R') CH ₂ OPO (OH) O (CH ₂) ₂ N (OH) (CH ₃) ₃	105
4.1.4.11. NTC-Ni-C ₆ H ₁₃ NO ₅	106
TRABAJOS A FUTURO Y LOGROS OBTENIDOS	111
REFERENCIAS.....	112

LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1. Imágenes ilustrativas de Nanotubos de Capa Simple (SWNT) y de Capa Múltiple (MWNT)[43]	18
Figura 2.2. Estructura de los nanotubos de carbono [43]	19
Figura 2.3. Método de síntesis por pirolisis o CVD [44]	20
Figura 2.4. Tecnologías derivadas del proceso sol-gel [46]	21
Figura 2.5. Diagramas de la distribución de especies de silicio en función del pH [48].	23
Figura 2.6. Reacciones del proceso sol-gel convencional.[46].....	23
Figura 2.7. Generación de alcohol a partir de TEOS[46].....	24
Figura 2.8. Condensación grupos silanol [46].....	24
Figura 2.9. Diagrama ternario del sistema TEOS-etanol-agua, mostrando las composiciones que forman películas delgadas, fibras y monolitos [49].	25
Figura 2.10. Espectro Raman de NTC de pared sencilla con carácter metálico y semiconductor, mostrando las bandas características de estos materiales [66].	32
Figura 3.1. Esquema general de metodología plantada	40
Figura 3.2. Esquema que muestra los pasos seguidos para la preparación del catalizador por el método sol-gel.	44
Figura 3.3. Equipo de síntesis de nanotubos de carbono por CVD [43]	46
Figura 3.4. Funcionalización por dopaje[43]	47
Figura 3.5. MWCNT dopados Sulfato de Aluminio	47
Figura 3.6. MWCNT dopados con Ácido Fosfomolibdico.....	47
Figura 3.7.MWCNT dopados con Ácido Bórico.....	48
Figura 3.8. MWCNT dopados con melamina	48
Figura 3.9. MWCNT dopados con Ftalato de ácido potásico	48
Figura 3.10. MWCNT funcionalizados con ácido carboxílico [23]	49
Figura 3.11. Primera etapa de funcionalización con ácido carboxílico [24].....	49
Figura 3.12. Etapa final de funcionalización con fosfatidilcolina [24].....	50
Figura 3.13.MWCNT funcionalizados glucosamina por ruta química [24]	50
Figura3.14 a) Equipo de SEM usado para caracterización b) imagen típica de un NTC.[104].....	52
Figura 3.15 a) Equipo IR-TR usado para la caracterización b) Espectro típico de un NTC funcionalizado superior.[64].	53
Figura 3.16 a) Equipo de Raman usado para la caracterización b) Espectro de Raman típico de NTC[82]	55
Figura 3.17 a) Dispositivo Dathaphysis OCA Number 15 usado para caracterización b) Ángulo contacto [58].....	56

Figura 4.1. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono crecidos sobre a) NTC/Ni, b) NTC/Fe-Co y c) NTC/Ni-Co sin funcionalizar	58
Figura 4.2. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Ni, b) NTC/Co, c) NTC/Fe-Co y d) NTC/Ni-Co	59
Figura 4.3. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Co y b) NTC/Fe-Co	60
Figura 4.4 Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Ni, b) NTC/Co, c) NTC/Fe-Co y d) NTC/Ni-Co	61
Figura 4.5 Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Ni, b) NTC/Co, c) NTC/Fe-Co y d) NTC/Ni-Co.	61
Figura 4.6. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Ni, b) NTC/Fe-Co y c) NTC/Ni-Co.	62
Figura 4.7. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a)NTC/Ni, b)NTC/Co, c)NTC/Fe-Co, d)NTC/Ni-Co, e)NTC/Co-N2 y f)NTC/Ni-N2	63
Figura 4.8. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Ni, b) NTC/Co, c) NTC/Fe-Co, d)NTC/Ni-Co, e)NTC/Co-N2 y f)NTC/Ni-N2.	64
Figura 4.9. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a)NTC/Ni, b)NTC/Co, c)NTC/Fe-Co, d)NTC/Ni-Co, e)NTC/Co-N2 y f)NTC/Ni-N2.	65
Figura 4.10. Espectroscopia Raman níquel sin funcionalizar	65
Figura 4.11. Espectroscopia Raman hierro-cobalto sin funcionalizar.	66
Figura 4.12. Espectroscopia Raman níquel-cobalto sin funcionalizar.	67
Figura 4.13. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado con aluminio.	67
Figura 4.14. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado con aluminio.	68
Figura 4.15. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado con aluminio.	69
Figura 4.16. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado con aluminio.	69
Figura 4.17. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdico.	70
Figura 4.18. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdico. ...	71
Figura 4.19. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado con ácido bórico.	71
Figura 4.20. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado con ácido bórico.	72
Figura 4.21. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado con ácido bórico.	73
Figura 4.22. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado con ácido bórico.	73
Figura 4.23. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado melamina.	74
Figura 4.24. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado melamina.	74
Figura 4.25. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado melamina.	75
Figura 4.26. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado melamina.	76
Figura 4.27. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado ftalato de ácido potásico	76

Figura 4.28. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado ftalato de ácido potásico. ..	77
Figura 4.29. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado ftalato de ácido potásico. ..	78
Figura 4.30. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado ácido carboxílico.	78
Figura 4.31. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado ácido carboxílico.	79
Figura 4.32. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado ácido carboxílico.	79
Figura 4.33. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado ácido carboxílico.	80
Figura 4.34. Espectroscopia Raman cobalto nitrógeno funcionalizado ácido carboxílico.	81
Figura 4. 35. Espectroscopia Raman níquel nitrógeno funcionalizado ácido carboxílico.....	81
Figura 4.36. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado fosfatidilcolina.	82
Figura 4.37. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado fosfatidilcolina.	82
Figura 4.38. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado fosfatidilcolina.	83
Figura 4.39. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado fosfatidilcolina.	84
Figura 4.40. Espectroscopia Raman cobalto nitrógeno funcionalizado fosfatidilcolina.....	84
Figura 4.41. Espectroscopia Raman níquel nitrógeno funcionalizado fosfatidilcolina.....	85
Figura 4.42. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado glucosamina.....	86
Figura 4.43. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado glucosamina.....	86
Figura 4. 44. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado glucosamina.	87
Figura 4.45. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado glucosamina.....	87
Figura 4.46. Espectroscopia Raman cobalto nitrógeno funcionalizado glucosamina.	88
Figura 4.47. Espectroscopia Raman níquel nitrógeno funcionalizado glucosamina.	88
Figura 4.48. Espectro infrarrojo de níquel sin funcionalizar.	90
Figura 4.49. Espectro infrarrojo de hierro- cobalto sin funcionalizar.	91
Figura 4.50. Espectro infrarrojo de níquel cobalto sin funcionalizar.	92
Figura 4.51. Espectro infrarrojo de cobalto funcionalizado con ácido carboxílico.	93
Figura 4.52. Espectro infrarrojo de níquel, cobalto, hierro-cobalto funcionalizados con fosfatidilcolina.....	94
Figura 4.53. Espectro infrarrojo de cobalto, funcionalizado con glucosamina.	95
Figura 4.54. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición níquel sin funcionalizar	96
Figura 4.55. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición níquel funcionalizado con aluminio.	97
Figura 4.56. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición cobalto funcionalizado con aluminio.	98
Figura 4.57. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición hierro-cobalto funcionalizado con aluminio.	99

Figura 4.58. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdico.	100
Figura 4.59. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición hierro-cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdico.	101
Figura 4.60. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición hierro-cobalto funcionalizado con ácido bórico.....	102
Figura 4.61. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición cobalto funcionalizado con ácido carboxílico.	103
Figura 4.62. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición hierro-cobalto funcionalizado con fosfatidilcolina.....	104
Figura 4.63 Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición níquel-cobalto funcionalizado con fosfatidilcolina.....	105
Figura 4.64. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición cobalto funcionalizado con glucosamina.	106
Figura 4.65 ángulos de contacto a 9 segundos exposición a 0H de oxidación NTC prístinos y funcionalizados.	107
Figura 4.66 ángulos de contacto a 9 segundos exposición a 2H de oxidación NTC prístinos y funcionalizados.	108
Figura 4.67 ángulos de contacto a 9 segundos exposición a 18H de oxidación NTC prístinos y funcionalizados.	109

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1. Quiralidad en nanotubos de carbono en las capas de grafeno	18
Tabla 2.2. Diferentes ángulos de contacto y sus correspondientes interacciones sólido/líquido y líquido/líquido [58]	28
Tabla 2.3. Modos de vibración activos en Raman e IR para distintos tipos de nanotubos.	32
Tabla 2.4. Métodos de funcionalización de NTC.....	35
Tabla 3.1. Información de reactivos utilizados en el proceso de Sol-gel	41
Tabla 3.2. Información de las sales precursoras del metal	42
Tabla 3.4.Reacciones para la generación de óxidos en los catalizadores	42
Tabla 3.5. Óxidos utilizados para el crecimiento de nanotubos	45
Tabla 3.6. Parámetros óptimos para el crecimiento de NTC en un equipo de depósito químico de gas.	45
Tabla 4.1. Raman para NTC Prístinos –Funcionalizados	89
Tabla 4.2.Ángulo de contacto de pastillas níquel sin funcionalizar a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.....	95
Tabla 4.3.Ángulo de contacto de pastillas níquel funcionalizado con aluminio a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.	96
Tabla 4.4. Ángulo de contacto de pastillas cobalto funcionalizado con aluminio a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.	97
Tabla 4.5.Ángulo de contacto de pastillas hierro-cobalto funcionalizado con aluminio a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.	98
Tabla 4.6.Ángulo de contacto de pastillas cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdúico a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.	99
Tabla 4.7.Ángulo de contacto de pastillas hierro-cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdúico a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.....	100
Tabla 4.8.Ángulo de contacto de pastillas hierro-cobalto funcionalizado con ácido bórico a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.	101
Tabla 4.9.Ángulo de contacto de pastillas cobalto funcionalizado con ácido carboxílico a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.	102
Tabla 4.10.Ángulo de contacto de pastillas hierro-cobalto funcionalizado con fosfatidilcolina a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.	103
Tabla 4.11.Ángulo de contacto de pastillas níquel-cobalto funcionalizado con fosfatidilcolina a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.	104
Tabla 4.12.Ángulo de contacto de pastillas níquel funcionalizado con glucosamina a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.	105
Tabla 4.13. ángulo contacto a 9 segundos de exposición a 2H y 18H para NTC funcionalizados.	110

RESUMEN

La enfermedad aterosclerótica es la principal causa de muerte en el mundo, el síndrome coronario agudo incluye infarto agudo de miocardio (IAM) con o sin elevación del S-T y la angina inestable. La incidencia anual de IAM es 565.000 nuevos eventos y 300.000 ataques recurrentes cada año. Dichas enfermedades cardiovasculares alteran el comportamiento dinámico del vaso sanguíneo y es por ello que estos deben ser intervenidos con el fin de proporcionar una adecuada funcionalidad. A pesar de los avances la reestenosis intrastent, permanece como el principal problema a resolver para el control de las cardiopatías a nivel mundial. La intervención precoz con tratamientos eficaces puede evitar la progresión de la enfermedad y es allí donde las técnicas de la nano-medicina pueden tener un gran impacto. Este proyecto es un aporte a un macro proyecto que desarrolla el Grupo de Investigación de Dinámica Cardiovascular para el control de la enfermedad aterosclerótica. La interacción del endotelio vascular con las lipoproteínas de baja densidad (LDL) fue modificada mediante el uso de dos grupos distintos de nanotubos de carbono (NTCs). El primer grupo fue dopado con sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), ácido fosfomolibdúrico $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, melamina $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, Ftalato ácido de potasio $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$, ácido bórico (H_3BO_3), y el segundo grupo fue funcionalizado por vía química con ácido carboxílico (COOH), glucosamina ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_5$) y fosfatidilcolina $\text{CH}_2(\text{R}) \text{CH}(\text{R}') \text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH}) \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_3$. Los catalizadores utilizados para la obtención de NTCs fueron de níquel (Ni) 50%, cobalto (Co) 50%, hierro-cobalto (Fe-Co) 10%-40%, por ruta sol-gel. Se caracterizaron por Microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia Raman, y ángulo de contacto. En los resultados obtenidos en la espectroscopia Raman de nanotubos de carbono de pared múltiple se observó un aumento en la relación de intensidad I_D/I_G para NTCs funcionalizados. Los ángulos de contacto para NTCs funcionalizados por ruta química con fosfatidilcolina se observó una baja mojabilidad para las lipoproteínas LDL sin oxidar. En los NTCs obtenidos a partir de níquel y funcionalizado por ruta química con glucosamina mostraron una baja mojabilidad al ángulo de contacto a un tiempo de 2h y 18h para las muestras de LDL oxidadas. Los NTCs crecidos con níquel y dopados con sulfato de aluminio mostraron un ángulo de contacto con baja mojabilidad a un tiempo de

2h para la muestra de LDL oxidada. Los nanotubos de carbono catalizados con (Fe-Co) y dopados con ácido bórico evidenciaron una baja fuerza de adhesión y una mayor tensión de superficie a las 18h con un alto grado de oxidación de LDL; resultando en una repulsión de residuos de lisina y arginina sobre la estructura alterada de la ApoB 100 de la LDL. Las estructuras de NTCs obtenidas se presentan como un posible recubrimiento con potencial terapéutico para evitar la progresión de la aterosclerosis.

PALABRAS CLAVES: Nanotubos de Carbono, Funcionalización, Lipoproteínas, Endotelio Vascular.

ABSTRACT

The atherosclerotic disease is the main cause of death in the world, the acute coronary syndrome includes acute myocardial infarction (AMI) with or without elevation of the S-T and the unstable angina. The annual incidence of AMI is 565.000 new events and 300.000 recurrent attacks each year. These cardiovascular diseases alter the dynamic behavior of the blood vessel and that is why they must be operated in order to provide adequate functionality. Despite the progress of the restenosis intra-stent, remains as the main problem to be solved for the control of heart disease at the global level early intervention with effective treatments can prevent the progression of the disease and it is there where the techniques of the nano-medicine can have an important impact. This project is a contribution to a macro project that develops the Research Group of Cardiovascular dynamics for the control of the atherosclerotic disease. The interaction of the vascular endothelium with low-density lipoproteins (LDL) were modified by the use of two different groups of carbon nanotubes. The first group was doped with aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), acid fosfomolibdico $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, melamine, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, Phthalate potassium acid ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$), boric acid (H_3BO_3), and the second group has been functionalized by track chemistry with carboxylic acid (COOH), glucosamine ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_5$) and phosphatidylcholine $\text{CH}_2(\text{R}) \text{CH}(\text{R}') \text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})$ or $(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_3$. The catalysts used for NTCs were nickel (Ni), a 50% cobalt (Co) a 50% iron and cobalt (Fe-Co) 10%-40%, by sol-gel route. Were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman, and contact angle. The Raman spectra of Multiwalled Carbon Nanotube wall it is observed that the proportion of intensity I_D/I_G increases for CNTs funcionalized. The angles of contact for CNT funcionalized by path chemistry with phosphatidylcholine is observed a low wettability without oxidation to lipoprotein, LDL, the CNTs grown of nickel and funcionalized by chemical route with glucosamine showed low wettability the contact angle of the 2h and 18h samples of oxidized LDL. The CNTs grown of nickel and funcionalized by chemical route with glucosamine showed low wettability the contact angle of the 2h and 18h samples of oxidized LDL. The CNTs grown of nickel and doped with aluminum

sulfate showed an angle of contact with low wettability to the 2h sample of oxidized LDL. The CNTs catalyzed with (Fe-Co) and doped with boric acid showed a low force of accession and a greater surface tension for the 18h high degree of oxidized LDL; resulting in a repulsion of residues of lysine and arginine on altering the structure of ApoB 100 of the LDL. The structures of CNTs obtained are presented as a possible coating with therapeutic potential to avoid the progression of atherosclerosis.

GLOSARIO

LIPOPROTEINAS DE ALTA DENSIDAD (LDL): Son las lipoproteínas más pequeñas, muy ricas en colesterol esterificado, que surgen de la degradación final de la IDL en el plasma. Su función es la de distribuir colesterol a los tejidos que lo requieren para la reposición de sus componentes de las membranas celulares o para la síntesis de hormonas esteroideas o de sales biliares.

ATEROESCLEROSIS: Endurecimiento de las arterias de mediano y gran calibre, por lo general causan estrechamiento de las de las arterias que puede progresar a la oclusión del vaso impidiendo el flujo de la sangre por la arteria afectada.

NANOTUBOS DE CARBONO (NTC): Son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, grafito o los fullerenos, su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma, dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original pueden llevar a nanotubos de diferente diámetro y geometría. Se clasifican nanotubos monocapa o pared simple y nanotubos multicapa o pared múltiple.

DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR (CVD): Esta técnica consiste en la termólisis o pirolisis de hidrocarburos (metano, benceno, acetileno, naftaleno, etileno), la presencia de un metal catalítico como sustrato sílice, grafito y silicio. Esta técnica permite producción de nanotubos de carbono a nivel industrial.

MOJABILIDAD: Capacidad de un líquido para mantener el contacto con una superficie sólida, como resultado de las interacciones intermoleculares cuando las dos están en contacto.

ÁNGULO DE CONTACTO: Es el ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido y está determinado por la resultante de las fuerzas adhesivas y cohesivas.

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO: Es la introducción de grupos funcionales en las estructuras de nanotubos de carbono con el objetivo de generar enlaces acorde con la matriz a utilizar.

ÁCIDO CARBOXÍLICO: Constituye un grupo de compuestos caracterizados por que poseen un grupo funcional llamado grupo carboxilo o grupos carboxi (COOH) se producen cuando coinciden sobre el mismo carbono un grupo hidroxilo (-OH) y carbonilo (C=O). Se puede representar (COOH).

FOSFATIDILCOLINA: Es un fosfolípido de los principales constituyentes de las bicapas lipídicas de las membranas celulares además es un componente de mayor relevancia en la lecitina.

GLUCOSAMINA: Es un amino-azúcar que actúa como precursor de la glicosilación de las proteínas y de los lípidos

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

Las enfermedades cardiovasculares son la primera causa de muerte en la sociedad occidental, entre las que destaca la aterosclerosis [1]. Este es un proceso inflamatorio crónico que se caracteriza por alteraciones morfológicas y funcionales de la pared vascular, en las que las lipoproteínas LDL son marcadores especiales que pueden ser reconocidos por el endotelio que conduce a endurecimiento arterial y la oclusión, que puede resultar en la reducción del flujo de sangre, asociado con un fenómeno de agregación plaquetaria y trombosis [2-6].

La mayoría de las intervenciones percutáneas para el control de la enfermedad aterosclerótica son dilataciones con balón e implantes de stent coronario. Los evidentes beneficios del stent es aumentar la luz del vaso enfermo, estudios histopatológicos muestran que la trama metálica del stent se incrusta en la membrana elástica del vaso, produciendo inflamación y depositando trombos en la luz de la misma; por esta razón los stents medicados ofrecen la mejor alternativa disponible no quirúrgica para el tratamiento de la enfermedad coronaria [7,8].

Los stents medicados, son una alternativa al tratamiento ya que retardan el proceso de trombosis y endotelización, pero con el tiempo el paciente sufre las consecuencias de tener un implante metálico en contacto con la pared vascular [9-12]. Es por eso que la nanotecnología surge como una alternativa terapéutica potencial, moderna y prometedora, aplicada a la patología aterosclerótica.

En estudios previos realizados por Ramaesh reporta el uso de NTC, y el cual podrían utilizarse para destruir las lesiones ateroscleróticas. El estudio explica la eliminación de los 6 aminoácidos de la cola citoplasmática (CD36) el cual es un sitio específico y crítico en la unión y la internalización de LDLox (lipoproteína de baja densidad oxidadas) a través de la secuenciación de ADN. La molécula de ADN se envuelve con el NTC para alcanzar una proximidad suficiente a la lesión aterosclerótica por su marcador radiactivo (tag). Igualmente se menciona que cuando el NTC es absorbido por un rayo de luz infrarroja este libera sulfuro de hidrógeno (H₂S), el cual debe reducir el

componente aterogénico de las hidroxiperoxidasas (LOOH). La reacción de H_2S y LOOH también producen dióxido de azufre (SO_2), otro de los gases ácidos que cuando se disuelven en el agua forman ácido sulfúrico [13].

Previamente Evangelia Chnari y colaboradores evaluó el comportamiento de nanotransportadores aniónicos que imitan las propiedades de carga de los glicosaaminoglicanos que secuestran lipoproteínas de baja densidad LDL para el tratamiento de la aterosclerosis. La interacción entre proteoglicanos y partículas de LDL que se cree primariamente hay una activación electrostática que ocurre entre cadenas glicosaaminoglicanos y los aminoácidos catiónicos (arginina y lisina) en la superficie de la ApoB100 de las LDL. La densidad negativa de la carga en las moléculas de la matriz es una de los mayores parámetros que gobierna la asociación de proteoglicanos con lipoproteínas [14].

En la actualidad, una parte importante del esfuerzo que dedican los grupos de investigación para el desarrollo de nuevas formas de administración de fármacos está centrada en la utilización de nanotecnología. Los «nano-sistemas» (nanoesferas, nanocápsulas, nanodendrimeros, nanofosfolípidos, nanotubos de carbono.) presentan grandes ventajas para su uso en terapéutica, en comparación con los sistemas tradicionales de administración. Entre estas ventajas cabe destacar la protección de los fármacos contra el ambiente externo (pH, enzimas, etc.) y su alta interacción con tejidos y fluidos biológicos gracias a su elevada superficie específica. Todas estas características hacen que los «nano-sistemas» se hayan convertido en el mejor vehículo para la administración de sustancias activas procedentes de la biotecnología, tales como péptidos, proteínas ácidos nucleicos [15-18].

Los nanotubos de carbono fueron reportados inicialmente por lijima [19]. Desde entonces existen más de 5 técnicas para sintetizar NTC realizadas por Paradise [20]. La Funcionalización de nanotubos de carbono (NTCs) ha despertado considerable interés en los campos de la física, la química, la ciencia de los materiales y la biología ya que se mejoran sus propiedades físicas, mecánicas y químicas permitiendo la fabricación de nuevos nanomateriales y nanodispositivos. [21] La funcionalización de nanopartículas y NTC pueden ser diseñados para evitar la captura de células del sistema

reticuloendotelial (RES), así como la orientación a células específicas [22].

Un método ya bien establecido y eficaz para funcionalizar nanotubos es someterlos a sonicación prolongada en una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico a temperatura ambiente. La reacción es fácil de comenzar en las tapas de los extremos, debido a la fuerte presión del hexágono- pares heptágono, de esta manera las tapas de los extremos son rápidamente eliminados dejando los tubos abiertos, para ser funcionalizados con grupos de ácido carboxílico (COOH) [23].

En estudios realizados por Leize Zhu y colaboradores se encontró una ruta para dispersar nanotubos a través polimerización de la superficie de radicales de transferencia del átomo la cual sirve para la obtención de polímeros bien definidos, y la incorporación de nanotubos de carbono de pared múltiple en nanocompuestos basados en fosfatidilcolina, que por su alta solubilidad tiene importantes aplicaciones en área biomédica [24].

El tratamiento de la enfermedad aterosclerótica con nanoestructuras funcionalizadas está en vía de investigación y desarrollo en los diferentes laboratorios e institutos desde hace 2 años. A medida que avancemos en el conocimiento patología molecular de la enfermedad, la nanotecnología surge como una alternativa potente en mejorar la calidad de vida de los pacientes afectados. Es así como en el grupo de investigación de Dinámica Cardiovascular trabaja sobre el control de la enfermedad aterosclerótica basados en tratamientos desarrollados bajo disciplinas nanotecnológicas.

1.2 DESCRIPCION DEL TRABAJO

Esta tesis está organizada de la siguiente manera: **Capítulo 2** se presenta el marco teórico del trabajo en la cual se exponen las principales ideas y estudios realizados por otros autores. Dichos estudios sustentan el trabajo presentado en esta tesis, así como el objetivo general y los objetivos particulares, el **Capítulo 3** da a conocer la metodología llevada a cabo para lograr el desarrollo de este trabajo, el **Capítulo 4** presenta los resultados obtenidos con la metodología planteada para el desarrollo de la investigación de este proyecto, por último **Capítulo 5** contiene las conclusiones generales, el trabajo propuesto para el futuro y los logros obtenidos durante el desarrollo de esta tesis.

1.3 JUSTIFICACION

Las enfermedades cardiovasculares constituyen la principal causa de muerte en los países industrializados y en los países en vía de desarrollo. Dentro de estas patologías la enfermedad coronaria es la manifestación más prevalente y se asocia con alta mortalidad y morbilidad. De acuerdo con las estadísticas publicadas por la organización mundial de la salud, la enfermedad cardiovascular es un problema mundial de salud pública que contribuye al 30% de la mortalidad mundial y 10% de morbilidad. En el año 2005 con un total de 58 millones de muertes en todo el mundo, se determinó que 17 millones se debió a enfermedades cardiovasculares y entre ellas 7.6 millones a cardiopatía coronaria [25].

La enfermedad aterosclerótica altera el comportamiento dinámico del vaso sanguíneo e impiden el paso natural del fluido provocando daños vasculares e incluso el infarto por lo que deben ser intervenidos con el fin de proporcionar una adecuada funcionalidad. El tratamiento más usado a la fecha ha sido el uso de stents como terapia de revascularización miocárdica percutánea con lo que se logra reducir el fenómeno del retroceso elástico y la remodelación vascular negativa luego del trauma vascular, pero con el tiempo el paciente sufre reestenosis incrementando la patología del paciente [7,8]. Los stents medicados se diseñaron para ofrecer, además de la acción mecánica del stent, un efecto biológico local para la liberación del medicamento en el segmento arterial intervenido, con la consecuente reducción de la reestenosis coronaria [9, 10, 11,12].

Recientemente, investigadores buscan la forma de mejorar los tratamientos para la enfermedad cardiovascular. Las primeras aplicaciones de la nano medicina se relacionan con la introducción de agentes farmacológicos mediante innovadores sistemas de entrega y la introducción de dispositivos médicos con recubrimientos de materiales nano-estructurados. Una de las alternativas que surge por el presente grupo investigador, se relaciona con la modificación de las superficies endoteliales afectadas por las placas ateroscleróticas y en este sentido el desarrollo de nanoendoprótesis funcionales [26].

Se pretende con ello la intervención precoz, de manera que evite la

progresión de la enfermedad e impida que prosiga la acumulación de las lipoproteínas en la pared vascular, y subsecuentemente los cambios funcionales en la pared, siendo en este punto donde se espera que esta propuesta terapéutica presente un importante impacto para las opciones clínicas y el mejoramiento de la calidad de vida de los pacientes.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo General

Evaluar la interacción de nanotubos de carbono con las lipoproteínas LDL para la prevención de la formación de la placa aterosclerótica.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanotubos de carbono de pared múltiple, por deposición química de vapor
- Funcionalizar los nanotubos de carbono por diferentes técnicas buscando la repulsión de las lipoproteínas de baja densidad
- Caracterizar los nanotubos de carbono funcionalizados para corroborar la adhesión de los grupos funcionales.
- Realizar pruebas de mojabilidad e interacción de los nanotubos funcionalizados.

CAPÍTULO 2

MARCO TEORICO

MARCO TEÓRICO

2.1. Lipoproteínas causantes de la enfermedad aterosclerótica

Debido a su carácter hidrofóbico, los lípidos son transportados en el plasma asociados a proteínas. Las lipoproteínas son complejos moleculares de lípidos y proteínas específicas, denominadas apolipoproteínas. Los triglicéridos (TG) y los ésteres de colesterol se ubican en el centro hidrofóbico de las lipoproteínas mientras que los grupos polares de los fosfolípidos, colesterol y apolipoproteínas se ubican en la parte externa de la misma, en contacto con la fase acuosa. Estas partículas son dinámicas y están en un estado constante de síntesis degradación y remoción del plasma. Las lipoproteínas permiten tanto el transporte de los lípidos como su liberación en los tejidos. A medida que aumenta la proporción de lípidos en una lipoproteína su densidad disminuye y cuanto mayor es su proporción de proteínas su densidad aumenta [27].

2.1.1. Quilomicrones

Los quilomicrones (Qm) son las lipoproteínas menos densas y de mayor tamaño. Lipoproteínas de muy baja densidad (VLDL) por sus siglas en inglés, Lipoproteínas de densidad intermedia (IDL) por sus siglas en inglés, lipoproteínas de baja densidad (LDL) por sus siglas en inglés. Cuando se somete a las lipoproteínas a un proceso de ultra centrifugación, éstas se distribuyen de acuerdo a su densidad. Este método permite separar las lipoproteínas en cinco:

2.1.1.1. Lipoproteínas de alta densidad Quilomicrones (Qm)

Se sintetizan en el intestino y su función es la de transportar los TG y el colesterol de la dieta hacia el hígado. No aparecen en el plasma luego de un ayuno de 12 a 14 horas en condiciones normales. Su persistencia en la circulación determina el aspecto turbio y/o lechoso del suero que son las lipoproteínas más densas y pequeñas.

2.1.1.2. Lipoproteínas de muy baja densidad (VLDL)

Son sintetizadas y secretadas por el hígado y tienen la función de transportar hacia la circulación los TG de síntesis endógena, permitiendo redistribuir los ácidos grasos a los tejidos que los requieran. El aumento de su concentración sérica determina el aspecto turbio del suero.

2.1.1.3. Lipoproteínas de densidad intermedia (IDL)

Son el producto del catabolismo parcial de las VLDL, presentando mayor contenido de colesterol y menor de TG. En estado postprandial aumenta progresivamente la concentración de IDL en el plasma, alcanzando su pico máximo a las seis horas después de la ingesta. Luego de un ayuno de 12 a 14 horas no se detecta IDL en el plasma.

2.1.1.4. Lipoproteínas de baja densidad (LDL)

Son las lipoproteínas más pequeñas, muy ricas en colesterol esterificado, que surgen de la degradación final de la IDL en el plasma. Su función es la de distribuir colesterol a los tejidos que lo requieren para la reposición de sus componentes de las membranas celulares o para la síntesis de hormonas esteroideas o de sales biliares.

2.1.1.5. Lipoproteínas de alta densidad (HDL)

Las (HDL) por sus siglas en inglés, pueden provenir de la síntesis hepática e intestinal. Las HDL recién sintetizadas o nacientes son discoidales y se las conoce como pre- β HDL. Luego, se convierten en HDL maduras, proceso en el cual interviene el catabolismo de las lipoproteínas ricas en TG. La función de las HDL es vehiculizar el colesterol, desde los tejidos periféricos hacia el hígado, proceso conocido como transporte reverso de colesterol.

Las LDL pueden interactuar con las VLDL, tomando TG y entregando colesterol esterificado. Por acción de la lipasa hepática, los TG son hidrolizados, disminuyendo el tamaño de las LDL y transformándolas en "LDL muy pequeñas y densas" (small dense LDL o sLDL), que presentan gran capacidad para atravesar el endotelio y alcanzar a las células musculares lisas, y mayor capacidad de unión a los proteoglicanos favoreciendo su retención en la pared arterial. Estas LDLs son particularmente sensibles a los procesos de oxidación y glicosilación. Pierden afinidad por el receptor de ApoB-100 y son atrapadas por los macrófagos que se cargan de colesterol esterificado, modifican su metabolismo y se convierten en células espumosas. Se ha encontrado que la presencia de partículas sLDL se asocia con un aumento de riesgo de enfermedad coronaria. El aumento de sLDL ocurre raramente como un desorden aislado, se acompaña frecuentemente de hipertrigliceridemias, niveles de HDL disminuidos, obesidad abdominal, resistencia a insulina, y otras

alteraciones metabólicas. LDL ricas en triglicéridos, son partículas de LDL con un ligero aumento en la proporción de TG, lo que distorsiona el reconocimiento de la lipoproteína por el receptor fisiológico. Su presencia se asocia con disminución o ausencia de la actividad de la lipasa hepática (diabetes tipo 1 o en insuficiencia renal crónica) o por un aumento en la actividad de la proteína transportadora de esteres de colesterol CETP por su sigla en inglés (común en las hipertrigliceridemias) dado que facilita los intercambios de TG por colesterol entre lipoproteínas y por lo tanto el enriquecimiento en TG de las LDL glicosiladas, se forma como parte del proceso de glicosilación no-enzimática de las proteínas estructurales y circulantes, de manera proporcional a la magnitud de la hiperglucemia, mediante la unión covalente de la glucosa a la ApoB-100 de la LDL oxidadas: La oxidación de LDL ocurre en el subendotelio, si bien la producción de especies reactivas del oxígeno es inherente al metabolismo celular normal, los diversos factores de riesgo cardiovascular producen un incremento del estrés oxidativo que acelera marcadamente este proceso. Por ejemplo; oxidantes como el superóxido, peróxido de hidrogeno, óxido nítrico, favorecen la oxidación de las LDL mientras que compuestos como la vitamina E, ácido ascórbico, beta-caroteno protegen contra la oxidación, cabe destacar, que la LDLs, la LDL rica en TG y la LDL glicosiladas, presentan una mayor tendencia a la oxidarse [28].

2.2. Apoproteínas

Las Apoproteínas no sólo son parte estructural de las lipoproteínas sino que también tienen un rol activo en su metabolismo ya que les confieren la capacidad de llevar los lípidos a los tejidos específicos evitando en su itinerario su dispersión por intercambio o difusión. Esto ocurre por mecanismos en los cuales las apoproteínas actúan como ligandos de receptores de superficie o como cofactores para lipasas de la superficie celular. Así los componentes proteicos de las lipoproteínas determinan cómo los lípidos son metabolizados en una partícula proteica [28].

2.2.1. Receptores que intervienen en el metabolismo lipoproteico

Las células presentan dos mecanismos distintos para la captación de lípidos mediada por receptor a partir de las lipoproteínas: endocitosis mediada por receptor de toda la lipoproteína y la captación selectiva de lípidos de ciertos

componentes de las partículas. El receptor de LDL (o receptor ApoB-100/E) es una glicoproteína que se localiza en la membrana celular en zonas especiales denominadas cavidades revestidas de clatrina. Estos receptores están ampliamente distribuidos en varios tipos de células como fibroblastos, músculo liso, hepatocitos y células que utilizan colesterol para la síntesis de hormonas esteroideas (glándulas suprarrenales, testículos, ovarios) entre otros tejidos. A este receptor pueden unirse las lipoproteínas que contengan ApoB-100 y/o ApoE, que son principalmente LDL, IDL y luego el complejo lipoproteína-receptor es endocitado. La síntesis de este receptor es regulada por los niveles intracelulares de colesterol. Un aumento de colesterol reprime la síntesis de los receptores. Los receptores scavenger (SR-A) se localizan en los macrófagos y cobran importancia porque están relacionados con el desarrollo de lesiones ateromatosas. Pueden unir las siguientes lipoproteínas: LDL (normales y modificadas), IDL y VLDL anómalas. La síntesis de este receptor no es regulada por el nivel de colesterol intracelular, por lo que este lípido se acumula progresivamente en las células que poseen receptores scavenger, convirtiéndose en células espumosas [29].

2.2.2. Metabolismo endógeno de las lipoproteínas

Los triglicéridos sintetizados en el hígado (provenientes fundamentalmente de los hidratos de carbono de la dieta) son ensamblados en forma de VLDL nacientes junto con fosfolípidos colesterol y ApoB-100 y E. Las VLDL son secretadas y en el plasma, maduran adquiriendo ApoC-II procedente de las HDL, convirtiéndose de esta manera en sustrato de la LPL que produce la hidrólisis de los triglicéridos. Al mismo tiempo que las VLDL van perdiéndolos TG, aumenta su contenido de ésteres de colesterol gracias a la acción de la CTEP. Como se mencionó anteriormente, esta proteína tiene la doble misión de transportar los TG desde las partículas ricas en ellos hacia las HDL y de transportar los ésteres de colesterol desde las HDL hacia las VLDL. A medida que las VLDL pierden sus TG, van transfiriendo la ApoCII a las HDL perdiendo así la capacidad de ser metabolizadas por la LPL, convirtiéndose en partículas ricas en ésteres de colesterol, ApoB-100 y E, recibiendo el nombre de VLDL residuales o IDL. Las IDL pueden ser tomadas por receptores E hepáticos, sin embargo éste es el camino ya que la mayor parte de las IDL continúan su

degradación por la enzima HL. Esta enzima actúa sobre estas lipoproteínas, completando la hidrólisis de TG, al tiempo que pierde todas las apoproteínas excepto la ApoB-100, produciendo lipoproteínas de baja densidad. Las LDL distribuyen el colesterol a los tejidos mediante su unión a los receptores de LDL que están ubicados en las cavidades cubiertas de clatrina de las membranas de la mayoría de las células. En una dieta normal, más de la mitad de las LDL se catabolizan en el hígado. El complejo LDL-Receptor es endocitado y, tras unirse con los lisosomas, las enzimas hidrolíticas lisosomales degradan a la ApoB-100 a aminoácidos. La colesterol éster hidrolasa degrada los ésteres de colesterol liberando colesterol y ácidos grasos libres. El colesterol libre puede ser utilizado por la célula y posee tres funciones regulatorias principales a fin de prevenirla sobrecarga de colesterol en la célula: inhibe la 3 hidroxil-3 metilglutaril-coenzima A (HMG-CoA) reductasa, enzima clave en la biosíntesis del colesterol; activa la acil-coenzima A-colesterol aciltransferasa (ACAT), que reesterifica al colesterol para su almacenamiento en forma de ésteres; e inhibe la síntesis de Receptores de LDL, por un mecanismo de retroalimentación negativa, frenando así la captación de más LDL. El 15% de las LDL se degradan por una vía alternativa denominada camino de barrido (scavenger). Los macrófagos del sistema retículo-endotelial son capaces de unir LDL por medio de receptores de baja afinidad, de digerir la partícula y de depositar el colesterol en el citoplasma en forma de oleato de colesterol. El nivel intracelular de colesterol no regula la síntesis de estos receptores ni la síntesis de colesterol intracelular, lo cual puede conducir a que estas células se sobrecarguen de colesterol, adquiriendo un aspecto de células espumosas.

La acción pro-aterogénica de las lipoproteínas no solamente depende de su concentración plasmática sino también de su heterogeneidad (tamaño, densidad y composición). La vida media de las LDL en plasma es de 3 días. Durante este tiempo, estas lipoproteínas pueden sufrir modificaciones como glicosilación (considerar en los pacientes diabéticos), oxidación y carbamilación (importante en los pacientes con insuficiencia renal). Si la vida media aumenta, aún más las modificaciones de las mismas, lo que disminuye la capacidad de interacción con sus receptores fisiológicos en los tejidos, lo cual resulta en un metabolismo incrementado a través de vías metabólicas alternativas que

aceleran el proceso aterogénico [29].

2.2.2.1 Lipoprotein lipasa (LPL)

Es una enzima que se localiza en la superficie de las células endoteliales de los capilares de los tejidos extra hepáticos principalmente adiposo y muscular (esquelético y cardíaco). Es responsable de la hidrólisis de los TG de los Qm y de las VLDL produciendo así Qm remanentes e IDL, respectivamente. Por su actividad triglicérido hidrolasa produce ácidos grasos libres y 2-monoacilglicéridos. Es activada por ApoC-II (cofactor) e inhibida por ApoC-III. La expresión de la LPL en los diferentes tejidos es regulada de manera tal de dirigir los ácidos grasos en función de la demanda metabólica. Por ejemplo, existe un marcado incremento en la actividad de LPL en la glándula mamaria durante la lactancia con una correspondiente disminución en la actividad de esta enzima en el tejido adiposo. Además, el ayuno y el ejercicio incrementan la actividad de la LPL en el músculo y la disminuyen en el tejido adiposo. En cambio, luego de una ingesta se incrementa la actividad de la LPL en tejido adiposo y se disminuye en el músculo. Tales cambios son mediados por la acción de hormonas, tales como insulina y glucocorticoides que inducen su expresión [29].

2.2.2.2. Lipasa Hepática (HL)

Esta enzima se localiza principalmente en la membrana de los hepatocitos, pero también de células esteroideogénicas. Actúa hidrolizando los TG de las IDL y de las HDL. Los ácidos grasos liberados son tomados por estos tejidos y degradados produciendo acetil-CoA precursor en la síntesis de colesterol necesario para la síntesis de sales biliares (en el hígado) y hormonas esteroideas (en gónadas y glándula adrenal). Es por ello que la actividad HL se regula en función de la demanda de colesterol celular. La Lecitina-colesterol aciltransferasa (LCAT): es una enzima de síntesis hepática que circula en el plasma asociada a HDL. Es la responsable de la esterificación del colesterol en las HDL. Actúa transfiriendo ácidos grasos de la posición 2 de la lecitina al colesterol libre, resultando la formación de liso lecitina y colesterol esterificado. Es activada por la ApoA-I y por la ApoE (menos eficiente). Una vez que actúa LCAT esterificando el colesterol libre de las HDL, éste es transferido a las otras lipoproteínas con ApoB-100 por medio de una proteína transportadora de

colesterol esterificado (CETP), media la transferencia de triglicéridos de quilomicrones y VLDL a HDL, esta misma enzima media la transferencia de esteres de colesterol de HDL a quilomicrones y VLDL. Se considera que el conjunto LCAT/APO AI/ CETP es el complejo esterificante y de transferencia del colesterol plasmático) [29].

2.3. La aterogénesis

La aterogénesis es la formación de placas de ateroma (génesis del ateroma o ateromatosis) o depósito lípido-celular en el subendotelio de las grandes arterias. El proceso se desencadena como consecuencia de la desregulación del metabolismo del colesterol en la íntima de las arterias. Normalmente el colesterol que llega a la pared arterial es consumido por fibroblastos y macrófagos. Además, el endotelio produce eicosanoides y otros factores antiaterogénicos que promueven la remoción de colesterol a través de las HDL. Sin embargo, bajo circunstancias no bien precisadas tales como el excesivo aporte de LDL (como se ve en las hiperlipoproteinemias secundarias la alteración de los receptores de la Apo-B100 y el clearance anómalo de las LDL (como se ve en la hiperlipoproteinemias primarias), las modificaciones de la secuencia de aminoácidos de la Apo-B100 (que media interacciones entre ésta y su receptor) los micro traumas en la pared vascular provocados por la HTA el envejecimiento celular (a partir del efecto deletéreo de los radicales libres del oxígeno), las células endoteliales responden a la agresión produciendo factores de crecimiento, citoquinas y factores pro inflamatorios que atraen macrófagos y desencadenan la proliferación de las células musculares lisas. Tanto los macrófagos como los monocitos se cargan de colesterol esterificado por fagocitosis de las LDL extracelulares y por la alteración de su metabolismo lipídico se convierten en células espumosas. El acúmulo celular de colesterol subendotelial levanta esta capa de tejido generando la placa incipiente. La intervención macrofágica subendotelial aumenta la reacción inflamatoria local que extiende la lesión, altera a los proteoglicanos (el contenido de heparán-sulfato en el tejido conectivo de la íntima arterial es antiaterogénico) y permite el depósito de calcio el cual lleva a la calcificación de la placa. Finalmente la placa se auto perpetúa no sólo por el aporte excesivo de LDL, sino porque en segunda instancia las plaquetas y las citoquinas contribuyen al crecimiento del

ateroma [30-33].

2.4. Endotelio y la disfunción endotelial

El endotelio humano juega un papel esencial en la fisiología normal y en estados alterados como la aterosclerosis y la sepsis. La activación del endotelio es a su vez acompañada por la síntesis y secreción de mediadores inflamatorios citoquinas, factores de crecimiento, quimoquinas, alteran la expresión de moléculas importantes de la regulación de la coagulación por vía del plasminógeno. Este paradigma podría explicar activación inflamatoria, trombótica en sepsis, falla multiorgánica y enfermedad coronaria.

La disfunción endotelial se produce por la alteración en la producción de óxido nítrico (NO) por otras sustancias vaso activas como la endotelina por las células vasculares endoteliales. El NO (o factor relajante derivado del endotelio), es sintetizado por enzima óxido nítrico sintetasa (eNO), cuando se produce por el endotelio previene adhesión leucocitaria y formación de coágulo por las plaquetas, inhibe producción de endotelina y la vasoconstricción patológica de vasos coronarios.

Aparece la serotonina liberada de la agregación de plaquetas que induce eNO y libera NO concerniente prostaglandina (PGI₂)/prostaciclina), promueven flujo sanguíneo, inhibe futura agregación plaquetaria e impide la formación de trombos. De otra mano la disfunción endotelial puede ser incapaz de liberar NO y activar mediadores vaso tóxicos, como los tromboxanos, líderes en respuesta inflamatoria, adhesión monocitos, formación de trombos culminando con la oclusión isquémica [34-36].

2.5. Infarto–Obstrucción de vasos coronarios

El infarto de miocardio es el cuadro clínico producido por la muerte de una porción del músculo cardíaco que se produce cuando se obstruye completamente una arteria coronaria. Cuando se produce la obstrucción se suprime el aporte sanguíneo. Si el músculo cardíaco carece de oxígeno durante demasiado tiempo, el tejido de esa zona muere y no se regenera. Para que el corazón funcione correctamente la sangre debe circular a través de las arterias coronarias. Sin embargo, estas arterias pueden estrecharse dificultando la circulación. Si el corazón se expone a un sobreesfuerzo pueden aparecer trastornos y formarse un coágulo que a su vez puede tapar una

arteria semiobstruida. Esta obstrucción, interrumpe el suministro de sangre a las fibras del músculo cardiaco, al dejar de recibir sangre estas fibras mueren de forma irreversible. El infarto de miocardio ocurre cuando un coágulo de sangre (trombosis coronaria) obstruye una arteria estrechada. Normalmente el infarto de miocardio no sucede de forma repentina, puede llegar a ser causado por la arterioesclerosis, un proceso prologado que estrecha los vasos coronarios [37].

El ultimo progreso tecnológico e impacto en la enfermedad cardiovascular ocurre con la introducción de los stents coronario por Palmaz y Schatz aprobado por FDA1994. Desde entonces la medicina ha refinado procedimientos quirúrgicos como la angioplastia transluminal percutánea (PTCA), injertos de bypass de arterias coronarias y colocación de stent. Las aplicaciones en nanotecnología son esenciales en la investigación del tratamiento de aterosclerosis y re estenosis, incluyen nano transportadores para liberación de medicamentos y dispositivos de stents mecánicos [38].

2.6. Tratamientos a la enfermedad aterosclerótica

2.6.1. Intervención coronaria percutánea en enfermedad coronaria.

La mayoría de intervenciones percutáneas actuales son dilatación con balón e implantes de stent coronario. Mediante la inserción de un balón por vía percutánea a través de la arteria femoral, se lograba por primera vez en humanos tratar la enfermedad obstructiva de las arterias coronarias sin necesidad de practicar cirugía. La mayor parte del beneficio inmediato de la angioplastia, se produce por distensión de la pared sana del vaso y menos por compresión mecánica, pero en todos los casos existe disrupción del endotelio sano y enfermo. El principal problema es que existe un retroceso elástico importante durante las primeras 24 horas después de la angioplastia, junto con formación de trombos al interior de la arteria sometida a distensión aguda. Observaciones clínicas demostraron cómo un porcentaje de los vasos dilatados, se obstruía en las primeras 24 horas y en otros casos existía una pérdida rápida del diámetro luminal después de la angioplastia [7].

2.6.2. Stent

Los stents se introdujeron en la práctica clínica por su capacidad de soportar la pared arterial, lo que se traduce en una disminución dramática de las

complicaciones agudas de la angioplastia haciendo de ésta un procedimiento seguro y eficaz. A pesar de los evidentes beneficios de aumentar la luz del vaso enfermo, estudios histopatológicos muestran que la malla metálica del stent se incrusta en la membrana elástica del vaso, produciendo inflamación y depositando trombos en la luz de la misma; por esto se requiere una potente terapia antiplaquetaria para manejar estas complicaciones [39].

Con la mejoría de la seguridad, el perfeccionamiento técnico de las guías y de los catéteres, los balones de angioplastia y los stents se encontró que la tasa de complicaciones agudas, bajó a menos del 1%. La necesidad de cirugía por complicaciones agudas en la era de la angioplastia con balón, se encontraba en 2,9% pero con la introducción de los stents disminuyó a 0,7%. La reestenosis se redujo de 31% a 16% al igual que la trombosis subaguda de 1,7% a 0,2% [39].

Los stent medicados no sólo inhiben la proliferación indeseable de fibroblastos, sino que adicionalmente, como lo demostró la Dra. Virmani [40], retardan la endotelización metálica del stent y exponen este metal al torrente sanguíneo, lo que consecuentemente los hace más propensos a trombosis tardía (hasta un año), o muy tardía (más allá del primer año). Los stents medicados de primera y segunda generación, sobre los cuales se montan sistemas de liberación de medicamentos que actúan directamente sobre la luz del vaso, difunden el medicamento en forma local sobre la pared del mismo, de manera que disminuyen la proliferación del endotelio y de los fibroblastos, los principales determinantes de la reestenosis [9-12].

Los resultados con los stents recubiertos con plaquitaxel y los recubiertos con sirolimus, dos de los más utilizados en el mercado, son muy similares. Varios experimentos clínicos, series de casos, registros de pacientes y meta análisis han tratado de responder a la pregunta de cuál de los dos medicamentos es el mejor, pero no se ha encontrado una diferencia significativa entre ambos tipos. Recientemente se aprobó en los mercados de Europa y Colombia la utilización del stent recubierto con everolimus [9, 10]

Todos los ensayos clínicos de stents medicados muestran que la endotelización de la trama metálica del stent se retarda, y queda expuesta a los elementos formes de la sangre con el potencial de desarrollar trombos y

oclusión de los mismos [9, 10]

2.7. TECNOLOGÍA DE LOS NTC

2.7.1. Nanotubos de carbono

Reportados por Sumio Iijima [19]. Los NTCs consisten de cilindros de grafeno concéntricos producidos en un horno de baja corriente. Se caracterizan por tener distancias entre capas de 3.4 Å, un poco mayores que la distancia entre capas del grafito (3.35 Å). Iijima atribuye estas características morfológicas a la curvatura del tubo y a las interacciones de Van der Waals entre los cilindros sucesivos, obtenidos en atmósfera inerte y óptimas condiciones de corriente y presión. Probablemente desde 1970 Endo y colaboradores habían obtenido ya nanotubos de carbono, mediante un proceso controlado de pirolisis de benceno y ferroceno a 1000°C. En los años 90's se dieron a conocer en la comunidad científica los nanotubos de capa múltiple (MWNT), y de capa simple (SWNT) (Figura 2.1). Desde entonces el desarrollo de estos nuevos materiales ha venido en aumento, encontrando además diferentes aplicaciones y usos prácticos a partir de sus excepcionales propiedades físicas, mecánicas y químicas [41-44].

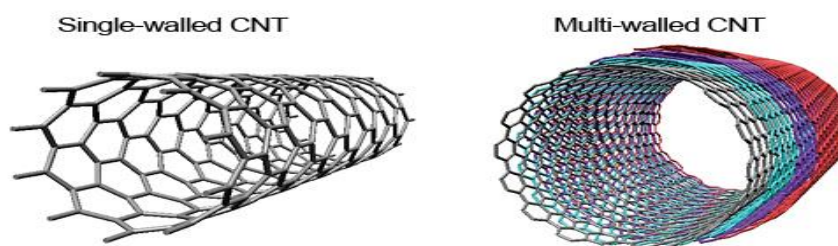


Figura 2.1. Imágenes ilustrativas de Nanotubos de Capa Simple (SWNT) y de Capa Múltiple (MWNT) [43]

Los NTCs se pueden entender como capas de grafeno enrolladas. Hay dos enrollamientos no quirales y uno quiral. Las conocidas como no quirales son: “armchair” y “zigzag”. (Ver Tabla 2.1 y Figura 2.2)

Tabla 2.1. Quiralidad en nanotubos de carbono en las capas de grafeno

Estructura	Implicaciones
Armchair	Las bandas C-C de cada hexágono son perpendiculares al eje del tubo

Zigzag	Las bandas C-C de cada hexágono son paralelas al eje del tubo
Quiral	Las bandas C-C presentan un ángulo de inclinación en relación al eje, se puede entender como un enrollamiento en hélice.

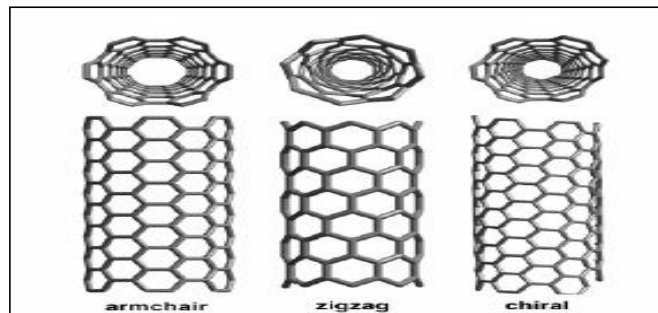


Figura 2.2. Estructura de los nanotubos de carbono [43]

2.7.2. Método de producción

Los nanotubos de carbono se pueden obtener a partir de innumerables fuentes de carbono y haciendo uso de varias energías de activación, a continuación se exponen las técnicas de producción más representativas en el mundo, cabe aclarar que las técnicas más estudiadas y desarrolladas son la técnica de descarga de arco y la técnica CVD, cuya técnica es de interés en este trabajo de investigación. [42,43].

2.7.2.1. Pirolisis de hidrocarburos o Deposición Química de Vapor (CVD).

Esta técnica consiste en la termólisis o pirolisis de hidrocarburos (metano, benceno, acetileno, naftaleno, etileno, entre otros) en presencia de un metal catalítico en sustratos como sílice, grafito y silicio (Ver Figura 2.3). Este método es más conocido como CVD. Esta técnica que permite la producción de nanotubos de carbono a nivel industrial [45]

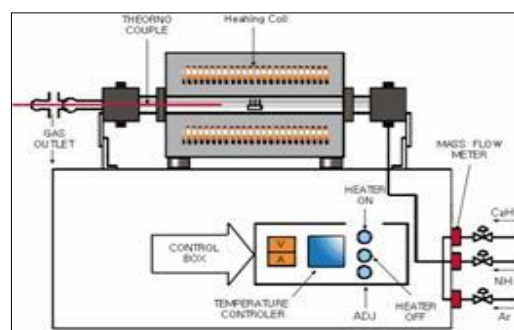


Figura 2.3. Método de síntesis por pirolisis o CVD [44]

2.8. Proceso sol-gel

El proceso sol-gel se utiliza principalmente para generar partículas con tamaños nanométricos. Este proceso presenta ventajas sobre otros métodos no solo por lograr mezclas homogéneas de cationes en escala atómica, sino por formar películas y fibras sobre geles. El principal objetivo de los procesos sol-gel es la preparación de una solución precursora homogénea de la cual un gel semirrígido puede aislarse con un nivel de homogeneidad atómica [46].

En la síntesis por el proceso sol-gel el precursor soluble se hidroliza para formar una dispersión de partículas coloidales en un solvente. Además, la reacción forma enlaces entre las partículas soles generándose una red infinita de partículas llamadas gel. Posteriormente, el gel se somete a un proceso térmico para obtener los materiales deseados.

Los precursores más comúnmente utilizados en el proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos. Estos reaccionan con agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación (que es prácticamente una polimerización) hasta conducir a un óxido metálico amorfo, el alcohol producido durante la reacción de hidrólisis se remueve fácilmente durante el proceso. El término “sol-gel” se aplica entonces ampliamente para describir la síntesis de óxidos inorgánicos por los métodos de la química tradicional. Este proceso ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios y cerámicos a partir de polvos.

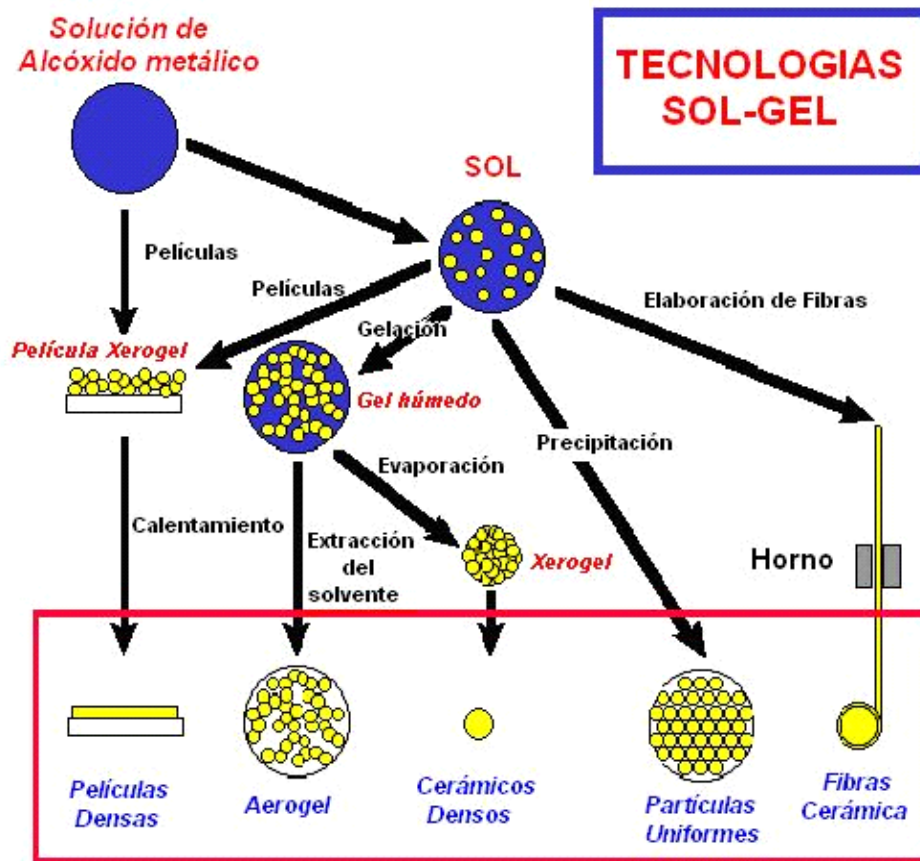


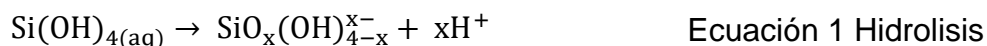
Figura 2.4. Tecnologías derivadas del proceso sol-gel [46]

Por otro lado, dentro de los compuestos metal orgánicos (conocidos como alcóxidos de metal), el más utilizado para la obtención de películas delgadas de SiO_2 es el ortosilicato de tetraetilo, (conocido como TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Este compuesto reacciona muy lentamente con el agua utilizada en el proceso, de modo que se puede controlar la velocidad de la reacción en la producción del óxido. Para la realización de las reacciones, además del TEOS y el agua, se utiliza etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) u otro solvente orgánico que sirva como solvente mutuo entre el TEOS y el agua, debido a que estos últimos reactivos son inmiscibles. Las primeras observaciones sobre polimerización en especies de silicio fueron hechas por Freundlich [47] quien observó que el ácido silícico con el peso molecular que corresponde a la especie monomérica, se difunde a través de las membranas de animales. Las unidades moleculares llegan a ser mayores y pasan a través de las membranas con dificultad, no completamente. Freundlich considero entonces dos alternativas para explicar este fenómeno: Los

monómeros u otras partículas primaras pequeñas, polimerizan. De otro modo, las partículas individuales incrementan su tamaño y disminuyen su número. Posteriormente Wiegmann[48], propuso que la polimerización se efectúa de acuerdo a las tres etapas siguientes:

- Polimerización
- Crecimiento de partículas y,
- Unión de partículas en cadenas, formando redes que se extienden en el seno del líquido espesando hasta formar un gel.

Continuando, el silicio es hidrolizado a un pH moderadamente ácido, como puede esperarse de su pequeño radio iónico (0.42Å), mientras que el ácido silícico, Si (OH)₄, es la especie molecular predominante en solución, aún a un pH por debajo de 7. Por arriba de pH 7, la hidrólisis adicional produce especies aniónicas de acuerdo a la Ecuación 1



Donde Si(OH)₃⁻ es la especie molecular predominante (ácido débil), la especie SiO₂(OH)₂⁻² se observa en cantidades apreciables solamente arriba de pH 12 (Figura)

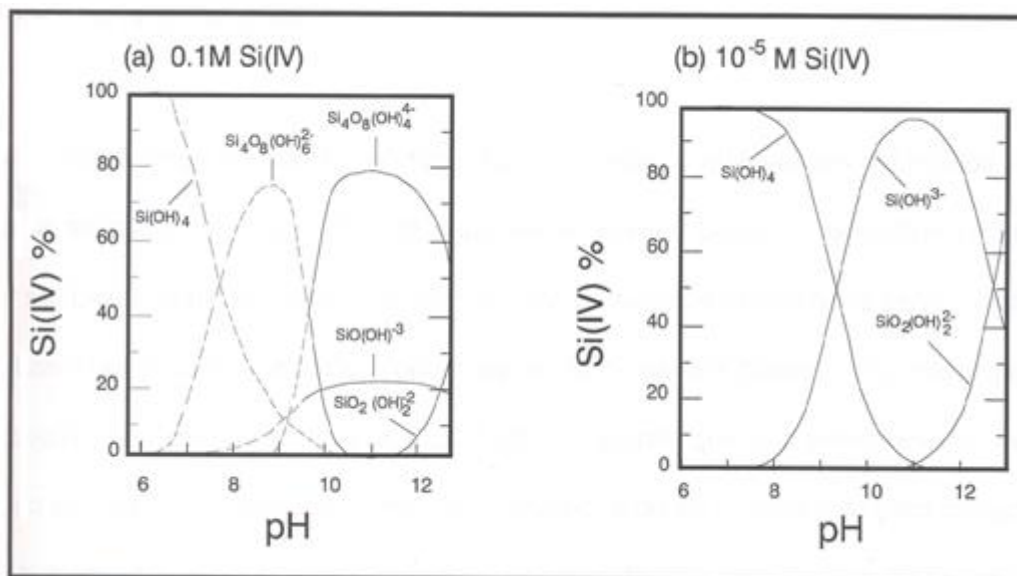


Figura 2.5. Diagramas de la distribución de especies de silicio en función del pH [48].

2.8.1.1. Reacciones del proceso sol-gel convencional

Los procesos químicos que están involucrados en la formación de una red de óxido en el proceso sol-gel convencional (a partir del alcóxido metálico, ortosilicato de tetraetilo, TEOS, $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ son: la hidrólisis y la condensación. La hidrólisis del alcóxido ocurre de la adición de agua o mejor de una solución de agua/alcohol, resultando en la formación de un grupo hidroxilo reactivo, SiOH, mejor conocido como grupo silanol. La reacción de hidrólisis es la siguiente (figura 2.6).

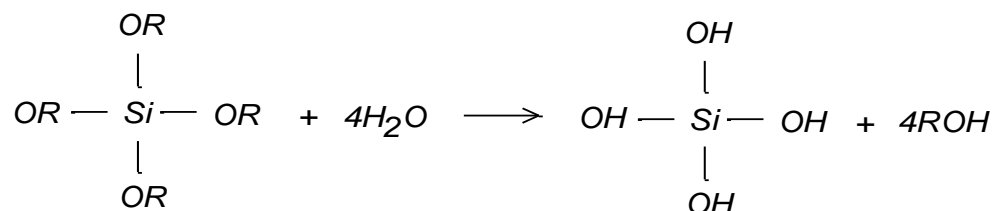


Figura 2.6. Reacciones del proceso sol-gel convencional.[46]

Donde R es un grupo alquil $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$

La condensación es también un proceso complejo y comienza a ocurrir tan pronto como los grupos silanol son generados. Dependiendo de las

condiciones experimentales, existen dos mecanismos que tienen que ser considerados:

2.8.1.2. Condensación con regeneración de una molécula de alcohol

Esta reacción se lleva a cabo entre un grupo silanol ya formado y un grupo alcoxi del precursor, regenerando una molécula de alcohol de acuerdo a la siguiente reacción:(figura 2,7)

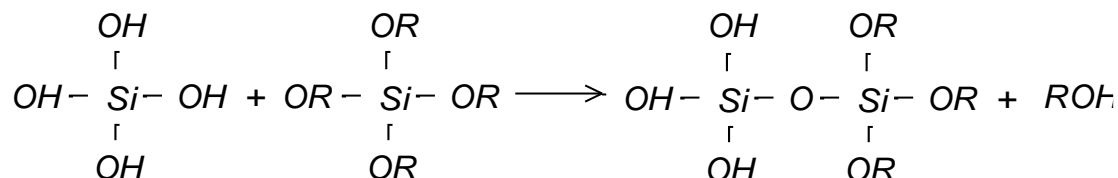


Figura 2.7. Generación de alcohol a partir de TEOS [46]

La termodinámica y la cinética de esta reacción son gobernadas por los mismos parámetros que la hidrólisis.

2.8.1.3. Condensación entre dos grupos silanol

Esta reacción se lleva a cabo, por un mecanismo parecido al anterior con la formación de una molécula de agua, de acuerdo al siguiente mecanismo:(figura 2.8)

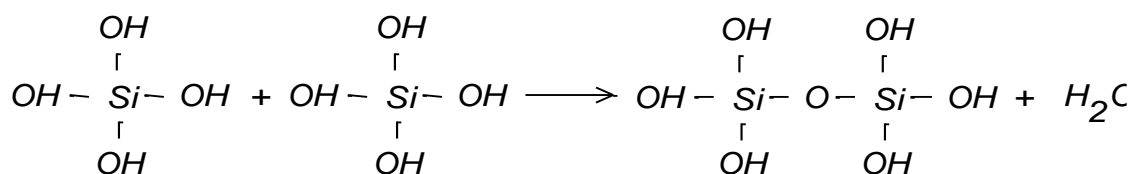


Figura 2.8. Condensación grupos silanol [46]

Las reacciones de hidrólisis y condensación están involucradas en la transformación de un precursor molecular en una red de óxido. La estructura y la morfología del óxido resultante dependen de la contribución relativa de cada una de las reacciones. Estas contribuciones pueden ser optimizadas ajustando

cuidadosamente las condiciones experimentales las cuales están relacionadas con los parámetros internos como la naturaleza de los grupos alquílicos y externos como relación agua/alcóxido, pH, catalizador, concentración, solvente y temperatura.

Con base en la experimentación se han establecido líneas o zonas en diagramas ternarios para la obtención de películas en el caso del ortosilicato de tetraetilo (TEOS) (figura 2.9)

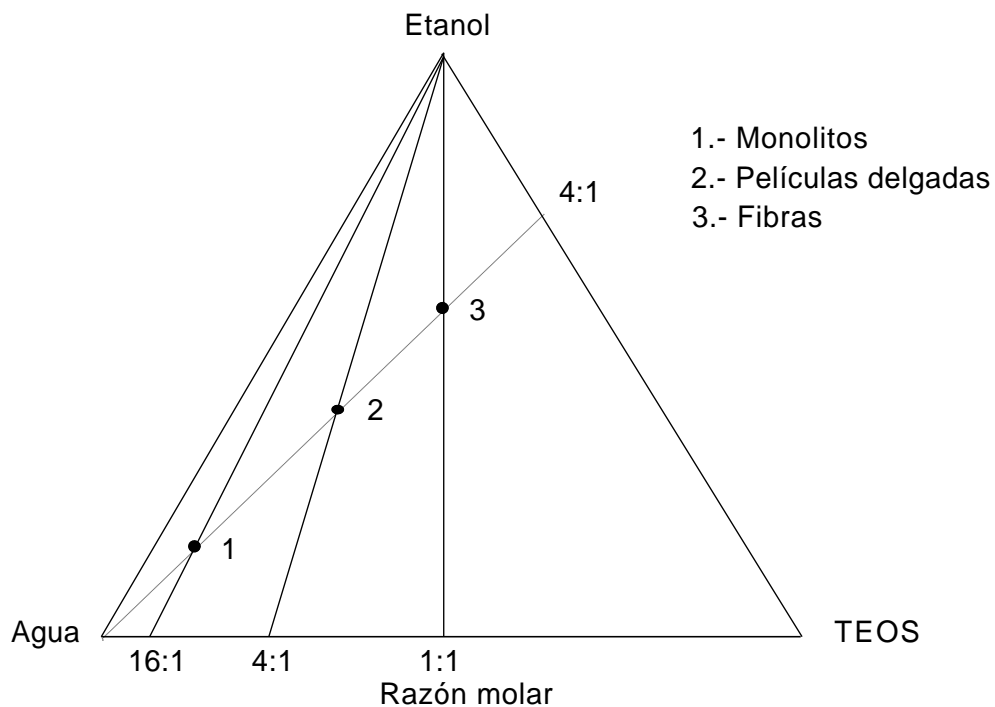


Figura 2.9. Diagrama ternario del sistema TEOS-etanol-agua, mostrando las composiciones que forman películas delgadas, fibras y monolitos [49].

Por otro lado, el producto obtenido se tiene que someter a una etapa de tratamiento térmico, durante la cual ocurren una serie de fenómenos como: evaporación del agua residual, evaporación del solvente, eliminación de los residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios estructurales y micro estructurales que pueden dañar severamente el recubrimiento obtenido. El material final obtenido está listo para usarse, en caso de cumplir con la calidad deseada. Para lograr recubrimientos de buena calidad por este proceso se tiene que ejercer un control bastante cuidadoso en las etapas mencionadas.

2.8.2. Preparación de los óxidos metálicos por el método sol gel

El uso de diferentes rutas de los catalizadores ha sido de gran significado en la preparación de estos nuevos materiales, estos pueden generar marcadas diferencias en algunos parámetros tales como: tamaño de partícula, morfología, cristalinidad y área superficial de los óxidos metálicos [50]. El proceso sol-gel es un método confiable y popular para preparar materiales como óxidos metálicos con tamaños de partícula pequeños, uniformes y con morfologías variadas. El principal interés en materiales derivados de este proceso es la aplicación como catalizadores. Para obtener las partículas del catalizador, se mezcla el precursor para preparar la sílice con las sales precursoras del catalizador en solución acuosa. Posteriormente, el soporte se pone en contacto con la solución preparada; por lo cual, el precursor se deposita sobre o dentro (en el caso de un soporte poroso) del sustrato. A seguir, el solvente, que es agua más alcohol, se evapora consolidándose la mezcla catalizador/sustrato

2.9. Técnicas de Caracterización

El desarrollo de nuevos y mejorados materiales sólidos para diferentes aplicaciones ha experimentado cambios realmente revolucionarios desde hace aproximadamente dos décadas, debido al surgimiento de sofisticados métodos de caracterización que proporcionan información fundamental acerca de su estructura, su superficie y sus propiedades. Estos métodos de caracterización han permitido “ver” su superficie, su estructura (tanto cristalina como amorfa) y estudiar el efecto de los métodos de síntesis, así como la influencia de las condiciones bajo las cuales operan los procesos en los que actúa el material.

La comprensión, provecho y control de los fenómenos y las propiedades de los materiales a nivel microscópico son objetivos importantes de la Ciencia de Materiales, lo cual permite tanto el desarrollo de nuevos materiales que satisfagan las necesidades tecnológicas, como la optimización de su uso para reducir desechos y el impacto ambiental por contaminación.

En el pasado, la función básica de los científicos de materiales estaba representada en la caracterización cuantitativa de los fenómenos y el desarrollo de modernas teorías para explicarlos. Hoy, se ha acumulado un detallado conocimiento de un gran número de diferentes fenómenos eléctricos,

magnéticos, ópticos, mecánicos y térmicos, descritos en términos de correlaciones clásicas o cuánticas de la materia condensada. La ciencia de los materiales, más allá del año 2050, se caracterizará por el control de los fenómenos que se presentan en los materiales a escala manométrica y de foto segundos [51-54].

2.9.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica es una técnica poderosa para determinar el tamaño y la forma de partículas, pudiendo además suministrar información de su composición, bien sea detectando los rayos X producidos por la interacción de los electrones con la materia o analizando la forma cómo los electrones son difractados.

La fuente energética empleada en las técnicas de microscopía electrónica, son electrones de alta energía (100–400 keV) que chocan contra la muestra y producen diversos efectos. Los electrones tienen longitudes de onda características en el rango 0,1–1nm (luz visible: 400–700 nm), con lo cual se llega casi a “ver” detalles a nivel atómico. De este modo, la interacción del haz primario de electrones con la muestra proporciona una abundante información acerca de la morfología, cristalografía y composición química del material. Para los catalizadores y nanotubos de carbono permite ver tamaño de partícula, configuración estructural, diámetros, linealidad y composición por EDS, en el caso específico del HRTEM se observan el número de capas en los nanotubos y la intervención del metal y el carbono [55].

Para realizar el microanálisis cualitativo sobre un área específica se usa la técnica de espectrometría de rayos X (EDS o EDX) por dispersión de energía. Mediante esta técnica, se descompone electrónicamente la emisión de rayos X y se tiene la ventaja de que puede obtenerse de manera simultánea todo el espectro de elementos con buena velocidad, la desventaja es que algunos picos pueden aparecer traslapados. La formación del espectro de rayos X consiste en recoger durante un cierto tiempo (algunos minutos solamente) los fotones de los rayos X que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía. La energía de las diferentes líneas tiene un valor determinado, así que una vez adquirido el espectro, mediante un software adecuado puede realizarse el análisis cualitativo y cuantitativo de cada uno de los elementos

presentes.[56,57]

2.9.2. Ángulo de contacto.

La mojabilidad depende de las fuerzas intermoleculares de los materiales en contacto; las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido provocan que el líquido se extienda por la superficie, mientras que las cohesivas del líquido hacen que éste se abulte y tienda a evitarla.

El ángulo de contacto θ es el ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido, y está determinado por la resultante de las fuerzas adhesivas y cohesivas. Como la tendencia de una gota a expandirse en una superficie plana aumenta con la disminución del ángulo de contacto, este ángulo proporciona una medida de la inversa de la mojabilidad.

Un ángulo de contacto pequeño ($< 90^\circ$) indica que la mojabilidad es muy alta, y el fluido se extenderá sobre la superficie; ángulos de contacto grandes ($> 90^\circ$) significan que la mojabilidad es baja y el fluido disminuirá el contacto con la superficie, formando una gota compacta (tabla 2.2).

En el caso del agua, una superficie en la cual la mojabilidad sea alta se denomina hidrofílica, y en caso contrario hidrofóbica. Las superficies superhidrofóbicas presentan ángulos de contacto mayores a 150° , produciéndose un escaso contacto entre la gota líquida y la superficie. Este fenómeno se denomina efecto lotus. Para líquidos distintos al agua, se utiliza el término liófilo para designar a la condición de ángulo de contacto pequeño, y liófilo para ángulos de contacto grandes. De modo similar, se utilizan los términos onmifóbico y onmifílico para líquidos polares y apolares, respectivamente [58].

Tabla 2.2. Diferentes ángulos de contacto y sus correspondientes interacciones sólido/líquido y líquido/líquido [58]

Ángulo de contacto	Grado de mojabilidad	Fuerzas intermoleculares	
		S/L	L/L
$\theta = 0$	Perfecta	Fuerte	Débil
$0 < \theta < 90^\circ$	Alta	Fuerte	Fuerte
		Débil	Débil
$90^\circ < \theta < 180^\circ$	Baja	Débil	Fuerte
$\theta = 180^\circ$	Nula	Débil	Fuerte

2.9.3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, se fundamenta en la absorción por parte de grupos de átomos unidos por enlaces covalentes de la radiación infrarroja activando de esta manera movimiento de vibración de átomos en torno a enlaces o grupos de enlaces.

La región infrarroja es aquella parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visibles y microondas. Se subdivide dicha zona en tres partes: infrarrojo próximo, infrarrojo medio e infrarrojo lejano

La región más importante desde el punto de vista práctico, para el químico orgánico, es el infrarrojo medio que está situado aproximadamente entre 4000 y 400 cm^{-1} (2,5-15mm). El infrarrojo próximo puede considerarse que abarca el intervalo 12500-4000 cm^{-1} (0,8-2,5mm) y el infrarrojo lejano 660-50 cm^{-1} (15,15-200mm).

Desde el punto de vista experimental, pueden existir algunas limitaciones en la obtención de buenos espectros, la más importante es el efecto de difracción, que es inherente a la radiación utilizada y al tamaño del diafragma utilizado. En este sentido, el criterio experimental con el que trabajaremos para la obtención del valor de la resolución espacial en donde dos puntos deben estar separados al menos, un valor de $0,61 \lambda/NA$ (λ es la longitud de onda de la radiación; NA es la apertura numérica). Aunque la difracción es la mayor limitación experimental que se puede presentar, existen anomalías causadas por las propias muestras. Así, algunas fibras actúan como lentes desenfocando la radiación; también, muestras de caras paralelas e índices de refracción mayor de la unidad, producen un desplazamiento del haz, lo cual debe tenerse presente al analizar muestras depositadas entre láminas de vidrio [59].

La espectroscopia FTIR es utilizada para la determinación de grupos químicos específicos presentes en una muestra líquida o sólida. En este caso en especial se requiere para determinar la presencia de grupos funcionales en los CNT después de realizar la funcionalización específica [60-63].

2.9.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una herramienta muy útil para la caracterización de materiales de carbono. El análisis de las vibraciones moleculares puede proveer información sobre la estructura que se tiene del material, permitiendo

su identificación. Cuando un haz irradia una molécula, la energía puede transmitirse, absorberse o dispersarse. La espectroscopia Raman se basa en uno de los muchos fenómenos de la dispersión de la luz. La naturaleza de la radiación dispersada se explica por las teorías cuántica y electromagnética clásica. La teoría cuántica de la dispersión Raman involucra un cambio en la radiación de frecuencia ν_0 , que consiste en fotones de energía $h\nu_0$. Los fotones experimentan dos tipos de colisiones con las moléculas del medio en el cual inciden: las elásticas y las inelásticas. Las colisiones elásticas son aquellas en las cuales la energía del fotón dispersado, ($h\nu_s$), no se altera con relación a la energía inicial del fotón incidente; esto es $h\nu_0 = h\nu_s$. Este efecto se conoce como dispersión de Rayleigh y es el tipo de dispersión más probable en un sistema molecular. Las colisiones inelásticas de un fotón con una molécula son mucho menos probables. En estos casos, la energía se conserva entre el fotón y la molécula, de tal forma que el fotón dispersado posee mayor o menor energía que el fotón incidente $h(\nu_0 \pm \nu_n)$, ($h\nu_n$ es la energía ganada o perdida por el fotón). Dado que los niveles de energía de la molécula son discretos y bien definidos, la energía que gana o pierde consiste también en cantidades discretas. Por tanto, existen dos fenómenos relacionados con las colisiones inelásticas. La radiación de Stokes (primer tipo) se observa en moléculas que ganan energía vibracional o rotacional del fotón incidente. Cuando esto ocurre, el fotón dispersado es de menor energía que el fotón incidente por una cantidad $h\nu_n$, que es igual a la cantidad de energía requerida para excitar la molécula con vibración o rotación. La energía de los fotones dispersados por radiación de Stokes ($h\nu_s$) igual a $h(\nu_0 - \nu_n)$. La radiación anti-Stokes (segundo tipo) se observa en moléculas que pierden energía vibracional o rotacional por el fotón incidente. La energía de los fotones dispersados anti-Stokes ($h\nu_{as}$), es $h(\nu_0 + \nu_n)$. Ésta dispersión puede ocurrir sólo en moléculas que se encuentran en un estado excitado, vibracional o rotacional, antes de la interacción con los fotones, por lo que la intensidad de la radiación anti-Stokes es significativamente menor que la radiación Stokes a temperatura ambiente. La espectroscopia Raman generalmente utiliza la radiación Stokes. Sin

embargo, la cantidad total de radiación dispersada inelásticamente, Stokes y anti-Stokes, es pequeña comparada con la radiación elásticamente dispersada de Rayleigh [64]. Cuando una molécula está en un campo eléctrico, la distribución de la carga se deforma por la atracción de los electrones al polo positivo del campo eléctrico y la atracción de los núcleos al polo negativo. El grado al cual esta distorsión ocurre es una característica de la molécula conocida como polarizabilidad. La separación de carga resultante produce un dipolo eléctrico momentáneamente inducido, momento que frecuentemente se expresa como momento dipolar por unidad de volumen y se conoce como la polarización. Para que una vibración molecular sea activa en Raman, la vibración debe acompañarse por un cambio en la polarizabilidad de la molécula considerada. En un espectrómetro Raman la muestra se irradia con una fuente intensa de radiación monocromática, normalmente en la región visible del espectro. Generalmente esta frecuencia de radiación es mucho mayor que las frecuencias vibracionales, pero es más baja que las frecuencias electrónicas. El análisis se realiza directamente sobre la muestra sin necesitar ningún tipo de preparación especial, por lo cual, esta técnica es no destructiva. Uno de los obstáculos que pueden presentarse durante la medición es la presencia de impurezas fluorescentes, sin embargo esto puede corregirse en algunos casos. Desde la primera observación de los NTC hecha por Iijima, la espectroscopia Raman se ha utilizado para caracterizar los procesos de síntesis y purificación de NTC, así como para estudiar sus propiedades [65]

Todas las formas alotrópicas del carbón tales como; fullerenos, nanotubos de carbono, carbón amorfo, carbón policristalino, entre otras, tienen modos activos en Raman. La posición, el ancho medio y la intensidad de las bandas se modifican de acuerdo a la forma del carbón que se esté analizando [66]. Las bandas características de los NTC se resumen en el espectro mostrado en la figura 4 de la manera siguiente: i) aparece una banda de baja frecuencia ($<200\text{ cm}^{-1}$) asignada al modo de respiración radial A_{1g} (RBM por sus siglas en inglés), en el cual, la frecuencia depende esencialmente del diámetro del tubo (este modo ha sido observado solamente en NTC de pared simple); ii) otra banda se aprecia a 1340 cm^{-1} y se asigna al grado de desorden en el grafito (denominada como banda D: desorden) y iii) una última banda localizada a

altas frecuencias entre 1500 y 1600cm^{-1} , llamada banda G o modo tangencial, y la cual aparece en varios sistemas de carbono.

En los NTC esta banda se atribuye al modo de estiramiento E_{2g} del grafito. También pueden observarse modos de segundo orden entre 2450 y 2650cm^{-1} asignados al primer sobre tono de la banda D (con frecuencia recibe el nombre de banda G') y un modo correspondiente a la combinación de modos de las bandas D y G entre 2775 y 2950cm^{-1} . En la tabla 2.3 se observan los modos de vibración de los diferentes tipos de NTC de pared simple que presentan actividad en espectroscopia Raman e infrarroja, al igual que los grupos puntuales a los cuales pertenecen.

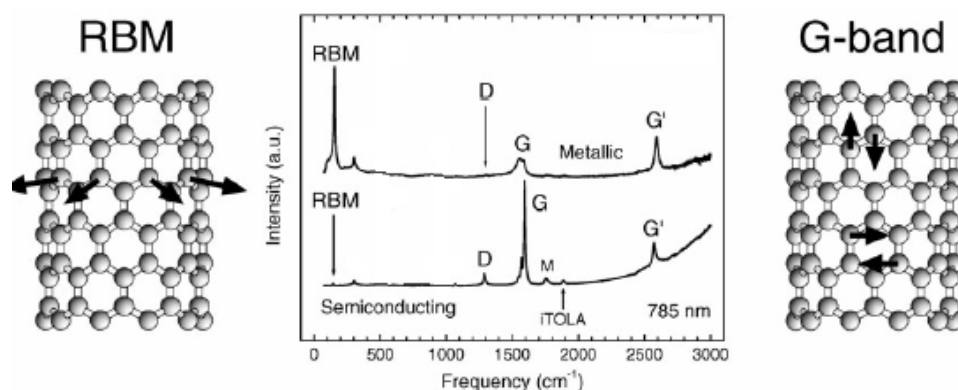


Figura 2.10. Espectro Raman de NTC de pared sencilla con carácter metálico y semiconductor, mostrando las bandas características de estos materiales [66].

Tabla 2.3. Modos de vibración activos en Raman e IR para distintos tipos de nanotubos.

Tipo de nanotubo	Grupo puntual	Modos activos en Raman	Modos activos en IR
Silla (n, m) donde n = m = par	Dnh	$4A_{1g} + 4E_{1g} + 8E_{2g}$	$A_{2u} + 7E_{1u}$
Silla (n, m) donde n = m = impar	Dnd	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 5E_{1u}$
Zigzag (n, 0) donde n = par	Dnh	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 5E_{1u}$
Zigzag (n, 0) donde n = impar	Dnd	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$
Quiral (n, m) donde n ≠ m ≠ 0	Cn	$4A + 5E_1 + 6E_2$	$4A + 5E_1$

De acuerdo a las reglas de selección, éstas indican que existen 15 o 16 modos activos en Raman para un nanotubo de pared sencilla y 7 u 8 en infrarrojo, aunque el número total de vibraciones fundamentales es mucho mayor. De acuerdo a Liu y Saito [67], se atribuyen dos diferentes frecuencias al modo simétrico A_{1g} ; una parte de baja frecuencia donde los átomos se mueven en la misma dirección (depende directamente del diámetro) y una parte de alta frecuencia donde los átomos se mueven en direcciones opuestas (no depende del diámetro). El modo de baja frecuencia (RBM) depende directamente del diámetro del tubo a través de la relación teórica (Ecuación 2):

$$\omega (\text{cm}^{-1}) = 248/dt \text{ (Ecuación 2).}$$

Por lo general, esta relación se aplica cuando se desea obtener la distribución de diámetros de una muestra de NTC a partir de las frecuencias Raman observadas para los modos de respiración radial. Sin embargo, la frecuencia del modo de respiración radial no está relacionada con ángulo quiral de los NTC. Los NTC de pared múltiple, tienen diámetros externos mucho mayores que el límite superior de los de pared única, y un conjunto de diámetros internos con una distribución muy ancha. Debido a que los modos de respiración radial de diámetros mayores ensanchan las bandas Raman, en raras ocasiones se han podido observar los modos radiales en nanotubos de pared múltiple [68].

Para los NTC de pared simple tipo silla y zigzag, la banda G consiste de tres modos solamente, los cuales se muestran en la tabla 4. La banda G es no dispersiva y su frecuencia no es sensitiva a cambios ocasionados por las diferentes longitudes de onda de los láseres de excitación. Las características semiconductoras o metálicas de los NT pueden determinarse a través del estudio de la forma de la banda G. Ésta banda se compone de 6 picos; pero solo los 2 más intensos se usan para el análisis. Las componentes de baja y alta frecuencia (G^- y G^+ respectivamente) se asocian al desplazamiento a lo largo de la dirección circunferencial y a lo largo del eje del tubo respectivamente [69].

La componente G^+ está asociada a vibraciones de los átomos de carbono a lo largo del eje del NT (fonón LO) y su posición es sensible a fenómenos de

transferencia de carga de posibles dopantes (hacia mayor desplazamiento Raman en el caso de dopantes aceptores y hacia menor para dopantes donadores). La componente G- está asociada a las vibraciones de los átomos de carbono a lo largo de la circunferencia del NT (fonón TO), y su perfil es Lorentziano o de tipo Breit-Wagner-Fano (BWF), dependiendo si el NTC es semiconductor o metálico [70,71].

Una de las características más interesantes en el espectro Raman de materiales de carbón sp², es la dependencia que presenta la banda de desorden inducido (se presenta entre 1250 y 1450cm⁻¹) en función de la energía del láser utilizado. La banda D se genera en el proceso de dispersión de primer orden, a través de la presencia de defectos como vacancias, heteroátomos, carbón amorfo u otras impurezas que rompan con la simetría del cristal.

El espectro Raman de segundo orden presenta la banda D', la cual, corresponde al sobre tono de la banda D y aparece en el rango de 2500-2900 cm⁻¹. Éste modo también se observa en el caso de grafito cristalino, aun cuando la banda de desorden inducido no esté presente, por tanto; la banda D' se considera como una propiedad intrínseca de la red de grafito en 2D, la banda de segundo orden con frecuencia es mucho más intensa que la banda de desorden inducido (D); esto es debido a que la banda de segundo orden (D') cumple con las reglas de selección, mientras que la banda de desorden inducido solamente aparece cuando se rompe la simetría en el plano traslacional. La asociación de la banda D con el fenómeno de rompimiento de la simetría resulta de la observación y correlación entre la intensidad de ésta banda y la proporcionalidad que presenta con la densidad de estados fonónicos para el grafito [72-74].

En este trabajo, la caracterización de los NTC se llevará a cabo en un espectrómetro micro-Raman, con un láser de HeNe (línea roja y verde) que tiene una energía de 1.92eV (632.8 nm) aproximadamente. Las muestras fueron enfocadas con el objetivo de 50X, se usó una rejilla de 600r/mm, el diámetro del área irradiada fue de 2µm a temperatura ambiente y el tiempo de integración fue de 60segundos.

2.10. Funcionalización de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono se consideran estructuras polar, por lo que deben ser modificados para múltiples aplicaciones, la funcionalización es la introducción de grupos funcionales en la estructura de los NTC con el objetivo de generar enlaces acordes con la matriz a utilizar, de acuerdo con la disposición final los mismos. En la siguiente tabla 2.4 se exponen los métodos utilizados para funcionalizar los NTC:

Tabla 2.4. Métodos de funcionalización de NTC

Método de funcionalización	Grupos funcionales Unidos
Halogenación	Flúor elemental. Reacciones posteriores de sustitución con grupos alquilo, diaminas y dioles.
Cicloaddición	Diclorocarbenos, nitrenos, radicales fluoroalquilo, grupos Amino.
Adición radical	Formación de enlaces C-C y acoplamiento oxidativo de aminas aromáticas con formación de enlaces C-N.
Adición electrofílica	Adición electrofílica de CHCl_3 , seguida de hidrólisis alcalina y posterior esterificación a los grupos -OH formados.
Dopaje	Adición de átomos de otros elementos en la red de carbono
Ozonolisis	Grupos carboxilo, éster, cetona, aldehído y alcohol.
Funcionalización mecanoquímica	La molienda en atmósferas reactivas produce NTC - PM cortos con grupos amino, amida, tioles y mercaptanos, o si es con KOH, en el caso de NTCPS, en una superficie cubierta de grupos -OH.
Activación por plasma	Cadenas de aminodextrano
Injerto de Polímeros	Carbaniones poliméricos, polibutadieno, poliestireno.

Un nanotubo funcionalizado podría tener propiedades mecánicas, ópticas o eléctricas que son diferentes de las del nanotubo original. NTC funcionalizados ha sido intensamente estudiado en los últimos años En general, estos métodos podrían resumirse en dos categorías: funcionalizaciones covalentes y no

covalentes.

Funcionalización covalente los NTC son funcionalizados mediante una unión irreversible del apéndice en las paredes laterales y/ en las puntas. Las reacciones se pueden realizar en el sitio de pared lateral (funcionalización de pared lateral) o en los sitios de defecto (funcionalización en defecto), generalmente localizadas en las puntas. La funcionalización por defectos de pared se produce a través de reacciones de amidación o esterificación de los residuos carboxílicos obtenidos en los NTC. Por otra parte, es factible que en general las tapas sean más reactivas que las paredes laterales debido a su estructura pentagonal, hexagonal mixta. El inconveniente de funcionalización covalente es que la estructura perfecta de nanotubos de carbono tiene que ser destruido, dando lugar a cambios significativos en sus propiedades físicas.

La funcionalización no covalente se basa principalmente en complejos supramoleculares usando una serie de fuerzas de adsorción, como la fuerza de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, la fuerza electrostática y las interacciones de apilamiento de π . Esta funcionalización implica fuerzas débiles, por lo que algunas aplicaciones están limitadas. Los sistemas, de hecho, no sólo son difíciles de controlar, sino también difícil de caracterizar. La cantidad de moléculas débilmente ligadas no siempre se puede calcular; por otra parte, especialmente en soluciones, otras interacciones pueden ocurrir y estas moléculas pueden ser sustituidas por disolventes. [75-78].

2.10.1. Nanotubos funcionalizados para ser usados como biomateriales

Como un tipo de biomateriales importantes, las proteínas y polipéptidos se utilizan para funcionalizar NTC. Karajanagi colaboradores [79] utilizaron una variedad de proteínas con diferente tamaño y estructura para funcionalización no covalente, con nanotubos de carbono, la amplia variedad de grupos funcionales tales como hidroxilo, sulfhidrilo y amino existente en las proteínas adsorbidas puede ser utilizada como reactivo ortogonal para la funcionalización adicional de nanotubos de carbono [80]

Estudios previos realizados por Azamian y colaboradores [81] encontró que dos metaloproteínas robustas, citocromo C y ferritina, podrían ser fácilmente adsorbidos en NTC y los complejos resultantes fueron pH y fuerza iónica-independiente (al menos 1 M KCl), indicando que la atracción electrostática no

era sólo la conducción de la fuerza en el sistema, se cree que débiles interacciones físicas tales como p-apilamiento interacciones, fuerzas de Van der Waals y fuerzas hidrófobas han contribuido a la absorción de proteínas sobre NTC.

Más recientemente, Dalton y colaboradores [82] informaron de que los péptidos de manera eficiente podrían dispersar a los nanotubos individuales doblando una hélice anfipilica

Estudios previos realizados por Meng y colaboradores encontraron que una solución acuosa de amilosa no podía disolver nanotubos de carbono de pared simple (SWNT), los complejos preformados amilosa / yodo dan resultados más prometedores. Basándose en estas observaciones, sugirió un mecanismo de donde el nanotubo de carbono puede entrar en la hélice del Complejo de amilosa / yodo de forma secuencial desplazando el yodo en el interior del complejo. Así, se concluyó que el complejo de amilosa / yodo pudo disolver los nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs) por sus siglas en ingles [21]

Estudios realizados por Numata y colaboradores, encontraron, que los nanotubos de carbonos de pared sencilla (SWNTs) fueron disueltos con la ayuda de cadena simples schizophyllan(s-SPG) and curdlan(s-curdlan) por sus siglas en inglés, en agua, apareciendo una clara estructura periódica con rayas inclinadas, detectada por AFM, en la superficie compuesto fibroso, esta estructura periódica nunca ha sido reconocida por los composites con otros polímeros solubles en agua, uno puede considerar que (s-SPG) o (s-c-SWNTs curdlan) envuelve la construcción de una estructura torcida en espiral [83]

Estudios realizados por Bandyopadhyaya y colaboradores, describieron un procedimiento simple para disolver nanotubos en soluciones acuosas de goma arábica, en un solo paso, llevando a una dispersión estable con longitud completa, bien separados, con tubos individuales formados, debido a la adsorción física del polímero. [85].

Estudios previos realizados por Nakayama y colaboradores, encontraron que la fluoresceína, de poli etilenglicol (PEG-Flúor) puede ser fuertemente adsorbida sobre la pared lateral de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs) por funcionalización no covalente a través de p-apilamiento y la fuerza hidrófilo .Las estructuras obtenidas (Flúor-PEG/SWNT), a través de las

cadena de (PEG) impartir solubilidad acuosa alta y marcación fluorescentes a los nanotubos de carbono. [86]

Estudios previos realizados por Li y colaboradores. [87] encontraron que los nanotubos de pared simple fueron unidos covalentemente con las moléculas de porfirina derivatizados, revelando las propiedades de foto excitación a través de la fluorescencia que depende de la longitud del enlazador entre el resto de porfirina y el nanotubo. Estudios previos realizados por Zhu y colaboradores [88] funcionalizaron nanotubos de carbono de pared sencilla SWNT (SWNT-NA) con preparado soluble de cromóforo unido covalentemente, mostrando una alteración mínima de los característicos unidimensionales de los estados electrónicos de los nanotubos. Estudios previos realizados por Han y colaboradores. [89] mostraron un ensamblaje molecular mediado de mono capa cubiertas de nano partículas en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) a través de una combinación de interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno, con la superficie de la NTC.

2.10.2. Dopaje – Alternativa de funcionalización desde la síntesis.

El dopaje es una de las técnicas consiste en la adición de átomos de otros elementos diferentes al carbono en la red. Investigadores anteriores se han preocupado por generar un crecimiento alineado o curvado, buscando que dicha configuración vaya acompañada de propiedades eléctricas, térmicas, químicas y mecánicas favorecidas. El estudio de esta técnica experimental ha sido acompañado de la simulación y la predicción de la viabilidad de las estructuras. Los NTC dopados con boro y nitrógeno han sido los más estudiados y su estudio teórico se corrobora con el estudio experimental. El boro actúa como catalizador que permite la formación largos tubos y de alta cristalinidad y se incrusta en la estructura con una concentración menor del < 1% favoreciendo la quiralidad en ZigZag mejorando la conductividad en los MWNT. En otro sentido, el dopaje con nitrógeno brinda supe dureza y comportamiento metálico con solo el 1.5% de nitrógeno en las estructuras [90-92]. Durante el desarrollo de esta propuesta será necesario estudiar diferentes técnicas de funcionalización incluyendo el dopaje, en la Universidad Pontificia Bolivariana se cuenta con la infraestructura para dicho fin.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

METODOLOGÍA

La figura 3.1 presenta un esquema de la metodología desarrollada en este proyecto. Se inició la preparación de catalizadores, luego con la síntesis de nanotubos de carbono, su posterior funcionalización por dopaje y ruta química, luego oxidación de lipoproteínas, por último caracterización.

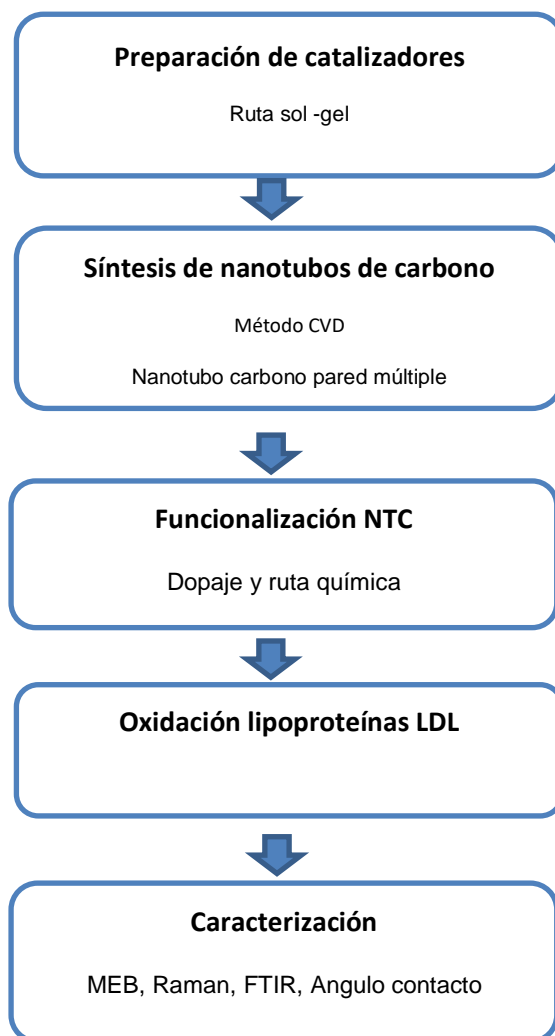


Figura 3.1. Esquema general de metodología plantada

3.1 CATALIZADORES

3.1.1. Proceso sol-ge

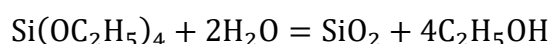
El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y

propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual [93]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. En la siguiente tabla 3.1 se proporcionan los reactivos utilizados para realizar el sol gel y algunas de sus propiedades.

Tabla 3.1. Información de reactivos utilizados en el proceso de Sol-gel

Reactivo	Formula	Abreviación	Pureza	PM (gr/mol)	Densidad
Tetra Orto silicato	Si(OC ₂ H ₅) ₄	TEOS	98%	208.334	0.934
Etanol	CH ₃ CH ₂ -OH	R-OH	99.99%	46.07	0.785
Agua Des-ionizada	H ₂ O	H ₂ O	99.99%	18.016	1

Para hacer las nanopartículas de dióxido de silicio, las cuales servirán como soporte de las partículas catalizadoras, es necesario conocer la reacción para poder aproximar la cantidad de dióxido de silicio (SiO₂) generado por mililitro de TEOS utilizado: Ecuación 3



Esta relación estequiométrica reveló que se producen 0.126 gr SiO₂ por ml de Si (OC₂H₅)₄ (TEOS).

Se utilizó una relación 4:4:1 molar de TEOS-Etanol-Agua para sintetizar las nanopartículas según lo encontrado por L.C. Klein [49] para recubrimientos, que a partir de estos se obtendrán las nanopartículas de SiO₂. Para la preparación de los óxidos la relación óptima reportada fue de 50-50, sílice-

catalizador respectivamente, ya que con esta relación se obtiene mayor cantidad de nanotubos [94,95].

3.1.1.1. Preparación de óxidos metálicos

El uso de diferentes rutas para la síntesis de óxidos metálicos como Níquel (II), Hierro (III) y Cobalto (II), ha sido de gran significado en la preparación de nuevos materiales. Estos métodos pueden generar marcadas diferencias en algunos parámetros tales como: tamaño de partícula, morfología, cristalinidad y área superficial. El proceso sol-gel es un método confiable y popular para preparar materiales con óxidos metálicos con tamaños de partícula pequeños, uniformes y con morfologías variadas[96-99]. El principal interés en materiales derivados de este proceso es la aplicación como catalizadores. Las sales utilizadas para esta etapa están resumidas en la tabla 3.2, junto con su pureza y nombre del proveedor.

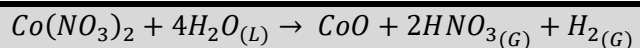
Tabla 3.2. Información de las sales precursoras del metal.

Reactivo	Formula	Pureza	Proveedor
Nitrato de Níquel (II) hexa-hidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99.97%	Sigma-aldrich
Nitrato de Hierro (III) nona-hidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98%	Sigma-aldrich
Nitrato de Cobalto (II) hexa-hidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99.97%	Sigma-aldrich

Para obtener las partículas metálicas del catalizador, se mezcla la sílice con las sales precursoras mencionadas anteriormente, en la Tabla 3.4 se presentan las reacciones que describen el proceso de oxidación de los metales utilizados durante esta etapa:

Tabla 3.4. Reacciones para la generación de óxidos en los catalizadores.

Oxido	Reacción de oxidación
Níquel (II)	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Ni(NO_3)_2 + 6H_2O_{(L)}$ $Ni(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow NiO + 2HNO_{3(L)}$
Hierro (III)	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 9H_2O_{(L)}$ $2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O_{(L)} \rightarrow Fe_2O_3 + 6HNO_{3(G)}$
Cobalto (II)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Co(NO_3)_2 + 6H_2O_{(L)}$



Dentro del proceso de preparación se mezclan el sol-gel con la sal precursora diluida en agua desionizada. La mezcla resultante se agita hasta obtener la fase deseada de la solución precursora. Una vez que la solución precursora se obtiene, se seca y pulveriza por un método en desarrollo por el Dr. Juan Francisco Pérez Robles del Cinvestav Unidad Querétaro, después se extraen y se da un tratamiento térmico a 600°C durante 30 minutos para asegurar su oxidación. Finalmente, el polvo obtenido se dispersó durante 1 o 2 minutos según el caso. En la figura 3.2 se muestra el proceso seguido para la realización de las partículas catalizadoras.

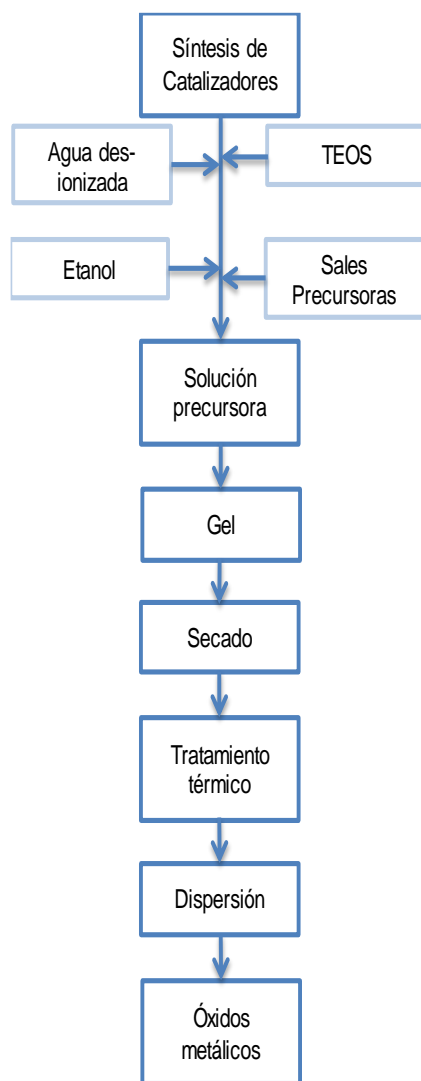


Figura 3.2. Esquema que muestra los pasos seguidos para la preparación del catalizador por el método sol-gel.

Para el crecimiento de los nanotubos se propuso utilizar óxido de níquel, óxido de cobalto y combinaciones de cobalto y hierro, basándonos en reportes previos, en los cuales se habla del buen funcionamiento de estos metales como buenos catalizadores por la calidad y cantidad del material resultante[94,96-99]. En la siguiente tabla 3.5 se resumen los catalizadores usados para la experimentación

Tabla 3.5. Óxidos utilizados para el crecimiento de nanotubos

Oxido	% en peso
-------	-----------

NiO	50
Co ₃ O ₄	50
Co ₃ O ₄	50
Co ₃ O ₄ +Fe ₂ O ₃	40-10

3.2. Síntesis de nanotubos de carbono

La síntesis de los NTC fue realizada empleando la técnica de deposición química en fase vapor (CVD) descrita por Hoyos [43], de donde se obtienen los parámetros óptimos de operación del reactor CVD, mostrados en la Tabla

Tabla 3.6. Parámetros óptimos para el crecimiento de NTC en un equipo de depósito químico de gas.

Parámetros	Valor
Porcentaje de óxidos metálicos individuales (%)	50
Temperatura de reducción (° C)	700
Tiempo de reducción (minutos)	20
Vacío (Torr)	180
Temperatura de crecimiento (° C)	700
Tiempo de crecimiento (minutos)	30
Precursor de C	acetileno
Flujo del precursor (l/min)	0.5

Se usó un tubo de cuarzo como sustrato para el crecimiento de los nanotubos y un horno equipado con un controlador de temperatura permitiendo alcanzar la temperatura de reacción requerida ($700^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Como fuente de carbono se utilizó acetileno; el catalizador usado para la producción de nanotubos de carbono multicapa (MWCNT) fue níquel 50%, cobalto 50%, níquel-cobalto 25%-25% y hierro-cobalto 10%-40%. La mezcla de gas estuvo compuesta de 80 cc/min de nitrógeno, 20 cc/min acetileno y 15 cc/min de hidrógeno. La secuencia de procesamiento incluyó el tiempo de reducción de 20 minutos,

tiempo de acetileno 30 minutos y el tiempo de enfriamiento de 60 minutos. El reactor utilizado para la síntesis de NTC, es un reactor CVD desarrollado en la UPB (figura 3.3) y del cual se tiene plena disponibilidad. [100-102].



Figura 3.3. Equipo de síntesis de nanotubos de carbono por CVD [43]

3.3. Funcionalización

3.3.1. Funcionalización por dopaje

El dopaje de los NTC se llevó a cabo durante el crecimiento de los mismos. Para ello, se utilizó un nebulizador ultrasónico acoplado al sistema del horno tubo, utilizado para su crecimiento. En el vaporizador se introdujo una cantidad conocida del precursor que lleva el elemento dopante y es inyectado por medio de pulsos. El precursor nebulizado es arrastrado hacia la zona de reacción por medio de nitrógeno que lleva un flujo de 0.2 l/min. Las soluciones introducidas al nebulizador son al 2% w/v. En la figuras 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 se muestra las estructuras electronegativas que se utilizan para el dopaje fueron: sulfato de aluminio, ácido fosfomolibdico, ácido bórico, melamina y ftalato de ácido potásico.



Figura 3.4. Funcionalización por dopaje [43]

3.3.1.1. Sulfato de aluminio

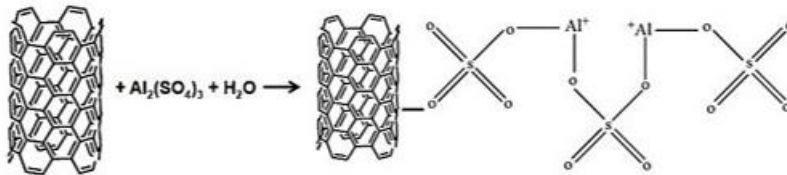


Figura 3.5. MWCNT dopados Sulfato de Aluminio

3.3.1.2 Ácido fosfomolibdico

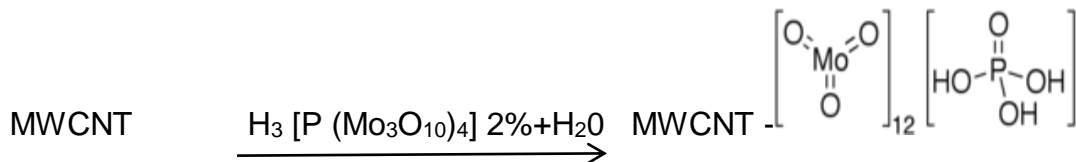


Figura 3.6. MWCNT dopados con Ácido Fosfomolibdico

3.3.1.3 Ácido Bórico

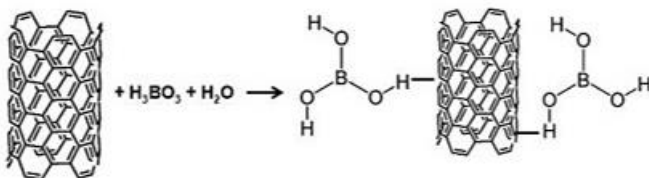


Figura 3.7. MWCNT dopados con Ácido Bórico

3.3.1.4. Melamina

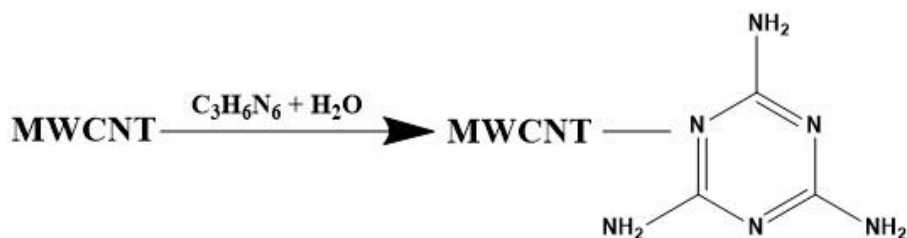


Figura 3.8. MWCNT dopados con melamina

3.3.1.5. Ftalato de ácido potasio

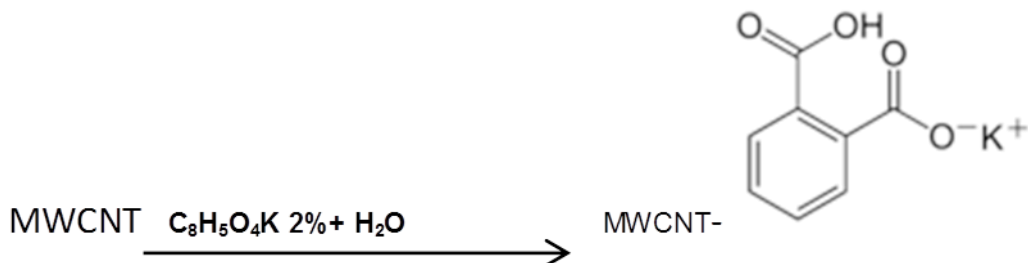


Figura 3.9. MWCNT dopados con Ftalato de ácido potásico

3.3.2. Funcionalización por ruta química

3.3.2.1. Funcionalización ácido carboxílico

El método está basado en la investigación de Matthew W. Marshall y colaboradores [23]. Donde proponen un método simple de funcionalización de los nanotubos de carbono con ácido carboxílico.

Se utilizó 1ml de solución 3:1 (V/V) de H₂SO₄ y HNO₃ concentrado por cada 2mg de nanotubos (Figura 3.10), esto se sometió a un sonicado de 20 minutos en agua a 20°C utilizando hielo para control de la temperatura, evitando el rompimiento de los nanotubos y mantener su longitud original.

(figura 3.10).

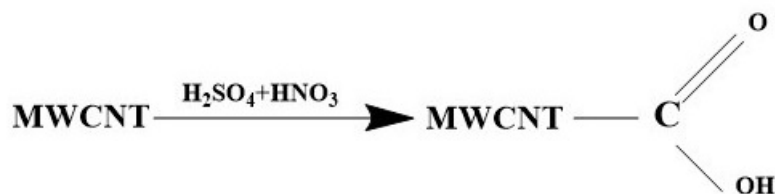


Figura 3.10. MWCNT funcionalizados con ácido carboxílico [23]

Después del tratamiento anterior el material fue lavado en agua des ionizada limpiando el excedente de ácidos, hasta llegar un pH de alrededor de 5. El material posteriormente se secaba en horno sellado a 60°C [23].

3.3.2.2. Funcionalización fosfatidilcolina

La metodología seguida para este paso se basó en el procedimiento repostados por Leize Zhu y colaboradores [24]. Se realizó modificaciones se utilizó lecitina de soya y una atmósfera controlada de nitrógeno.

Para añadir la lecitina de soya a los NTC deben estar previamente funcionalizados con ácido carboxílico. Inicialmente, se añade una solución de 1ml de H₂O destilada con 0.5ml de etanol, seguido de 195µl de una solución de bromuro de potasio (10 g de KBr en ácido nítrico al 10%) por cada 75mg de CNT (Figura 3.11). Posteriormente, se lleva a un desecador con atmósfera controlada de nitrógeno por 24h, luego se lava 3 veces con agua destilada y etanol.

Después de los lavados se adiciona lecitina de soya 134.2 mg por 75mg de CNT, se deja 72h en el desecador con atmosfera controlada de nitrógeno, para asegurar que ningún polímero injertado o reactivos libres, se mezclaran con el producto, finalmente la mezcla se dispersa en agua desionizada, se lava 3 veces con esta y se deja secar la muestra bajo vacío [24].

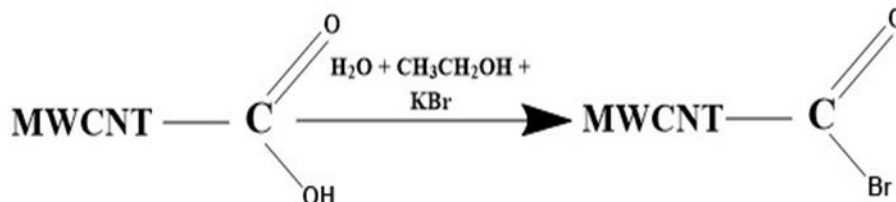


Figura 3.11. Primera etapa de funcionalización con ácido carboxílico [24]

El proceso descrito es conocido como una halogenación [103] y sucede de manera que el diámetro y la energía del ion de bromo, tiene a desaturar los hidrógenos, en este caso el disponible es el del grupo hidroxilo, el cual es comprometido y liberado, es ahí entonces donde el bromo entra a la red (Figura 3.12).

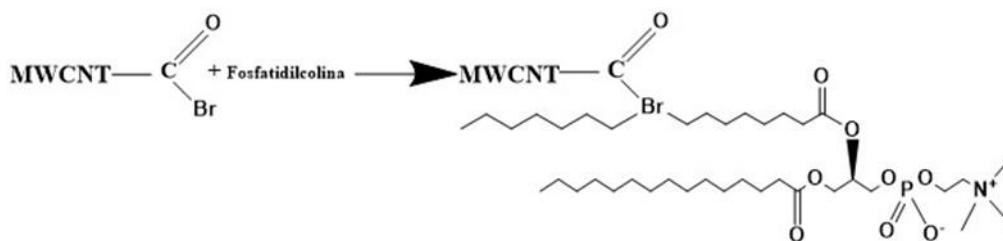


Figura 3.12. Etapa final de funcionalización con fosfatidilcolina [24]

3.3.2.3. Funcionalización con glucosamina

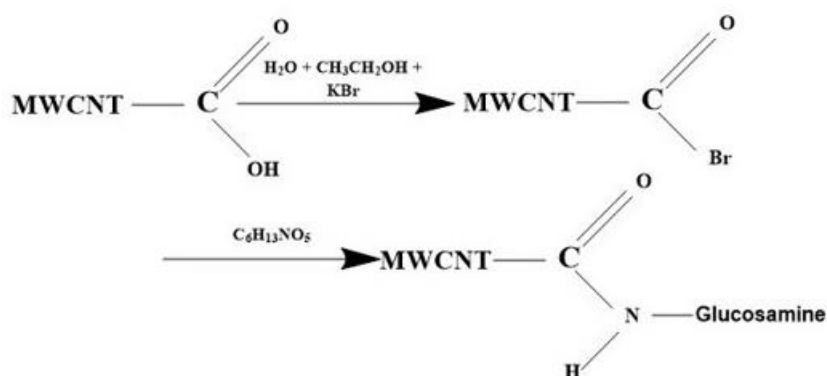


Figura 3.13. MWCNT funcionalizados glucosamina por ruta química [24]

3.4. Oxidación de lipoproteínas (LDL)

Las LDL fueron obtenidas de plasma de porcino con una concentración 10 µg/ml. Las LDL se llevaron a diferentes estados de oxidación (estado natural, medio y alto) basados en la investigación de Evangelia Chnari y colaboradores [14].

Las LDL medianamente oxidadas se lograron al incubar 50µg/ml de LDL con 10 µg de sulfato de cobre (Cu₂SO₄) a 37°C para 2h. De igual manera las LDL altamente oxidadas fueron obtenidas al incubar 50 µg/ml de LDL con 10 µg de sulfato de cobre a 37°C con exposición a 18h al aire. En todos los casos la oxidación fue terminada con una solución acuosa 0.01% w/v etil - acidodiaminotetraacético (EDTA).

3.5. CARACTERIZACION DE MUESTRAS

Se caracterizó con el fin de conocer la estructura interna y verificar la efectividad de la funcionalización y si los grupos funcionales se adhirieron correctamente al NTC. Se utilizaron métodos como infrarrojo por transformada de Fourier, espectroscopia por Raman, y Microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.5.1. MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido MEB O SEM (del inglés Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en un lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y la caracterización superficial de sólidos

inorgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se puede mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro-dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) y un detector de energía dispersada EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficie.

Se puede realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Los principales usos del SEM son la alta resolución ($\sim 100\text{nm}$), la gran profundidad de campo que les da una apariencia tridimensional a las imágenes y la preparación sencilla de las muestras [104]. Los nanotubos de carbono obtenidos (MWCNT) fueron caracterizados por SEM mediante el uso del equipo JEOL JSM-5300 (Figura 3.14).

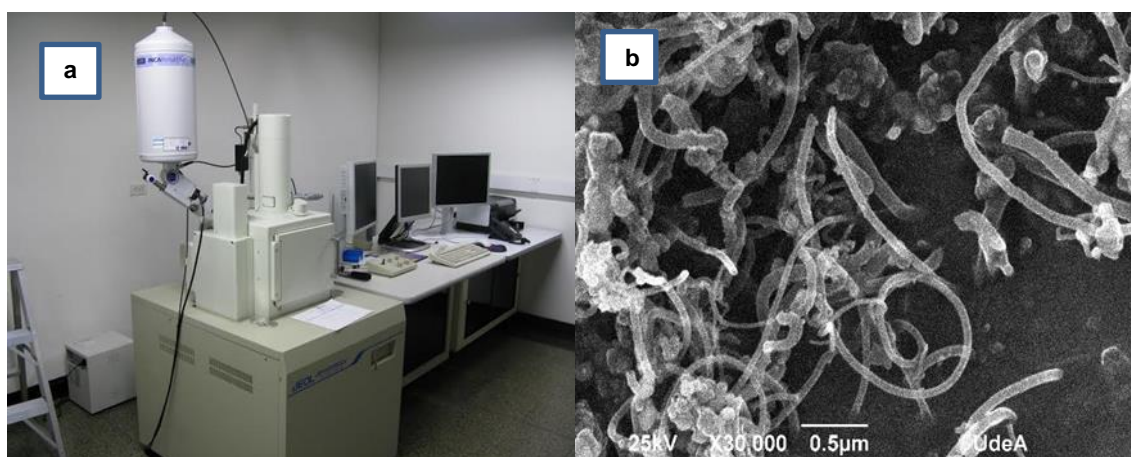


Figura 3.14 a) Equipo de SEM usado para caracterización b) imagen típica de un NTC.[104]

3.5.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (IR-TF).

La espectroscopia infrarroja es una de las mejores herramientas para resolver problemas de estructura molecular y de identificación química. A pesar que

normalmente se hayan estudiado compuestos orgánicos, también los compuestos inorgánicos que contienen cationes o aniones poli atómicos que dan lugar a espectros de infrarrojo útiles [105]. La región infrarroja del espectro se extiende entre la luz visible y la de las microondas y abarca aproximadamente desde 750nm hasta unos 1000 μ m. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: las de tensión y las de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forma dos enlaces.

En principio cada molécula presenta un aspecto IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O₂ y Br₂) tiene algunas vibraciones que, al activarse provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de ondas comprendidas entre (4000 y 1300cm⁻¹) del infrarrojo medio, se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400cm⁻¹(infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar debido a que cada una de ellas esta generada por absorciones individuales sumadas(multiplicidad de las bandas).Es la denominada “zona de la huella dactilar”(flexión de enlaces CH, CO, CN, CC entre otros).En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción[64]. Los espectros de IR-TF de las muestras caracterizadas fueron obtenidas con un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum one,

detector DTGS con una resolución de 4cm^{-1} y un rango de número de onda de 450 a 4000cm^{-1} . (Figura 3.15).

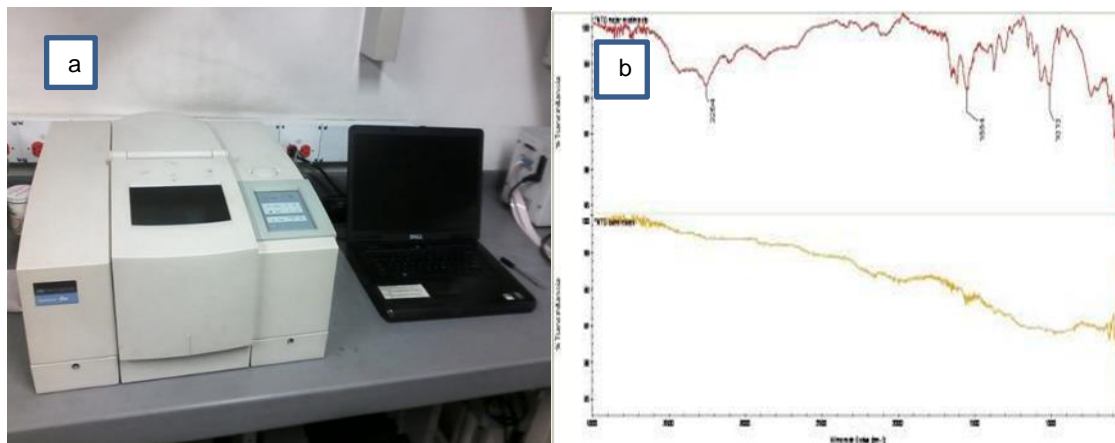


Figura 3.15 a) Equipo IR-TR usado para la caracterización b) Espectro típico de un NTC funcionalizado superior.[64].

3.5.3. ESPRECTOSCOPIA RAMAN

El efecto de Raman es fenómeno de dispersión de luz. Para explicar este efecto, consideramos a la radiación electromagnética como una partícula. Cuando un fotón interactúa con una molécula, este puede ser dispersado de diferentes maneras:

Dispersión elástica: el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente.

Dispersión inelástica: hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la radiación de la energía dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión de Stokes); en cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (dispersión anti Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energía vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula.

El efecto Raman de mayor importancia es que se refiere a la energía vibracional, aunque también se estudian los efectos rotacionales y electrónicos. En todas las espectroscopias, existe un mecanismo que explica la interacción de la radiación incidente con los niveles moleculares de energía. Tal como se mencionó anteriormente, el efecto Raman se le explica con la dispersión del luz.

Este fenómeno tiene origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica deformable (polarizable). Para que una vibración se active en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. Tanto la espectroscopia de IR como la de Raman miden energías vibracionales, pero estas se basa en diferentes reglas de selección siendo así complementarias [82].

Los espectros Raman de las muestras se obtuvieron en un equipo confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución con una distancia focal de 800mm, Laser spot size de 1 a 300mm, detector CCD con resolución de 1024x256 pixeles, rango espectral optimizado de 400-1100nm y rejillas de difracción de 1800 y 600 líneas/m y laser He/Ne de 633nm de 17mW. (figura 3.16).

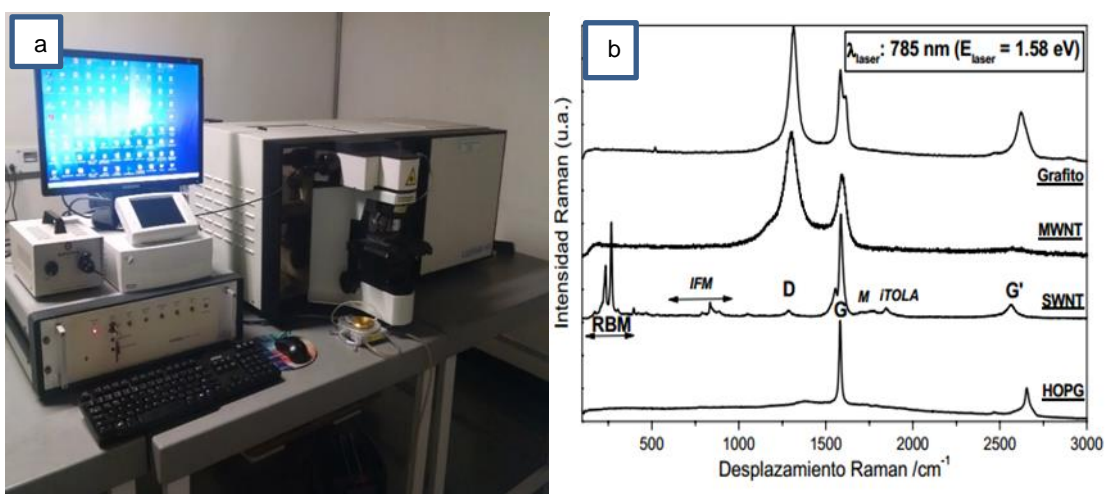


Figura 3.16 a) Equipo de Raman usado para la caracterización b) Espectro de Raman típico de NTC [82]

3.5.4. MOJABILIDAD (ÁNGULO DE CONTACTO)

La mojabilidad ocurre generalmente dentro de un ambiente que puede consistir en un gas o un líquido inmiscible; se puede referir a cada uno de ellos como un fluido. Un sistema de mojado se caracteriza por un ángulo de contacto (AC). Que se define como el ángulo entre la tangente a la interface líquido-líquido y la tangente a la superficie sólida en la línea de contacto entre las tres fases [58]. La mojabilidad es la capacidad de un líquido para mantener el contacto con una superficie sólida, como resultado de las interacciones intermoleculares cuando las dos están en contacto. El grado de mojabilidad (humectabilidad) se

determina mediante un equilibrio entre la fuerza adhesiva y las fuerzas de cohesión.

El ángulo de contacto se midió utilizando un dispositivo Dataphysics OCA Number 15 series con una jeringa con capacidad de 1ml para aplicar una gota en la superficie de la muestra. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente de 25°C. (Figura 3.17).

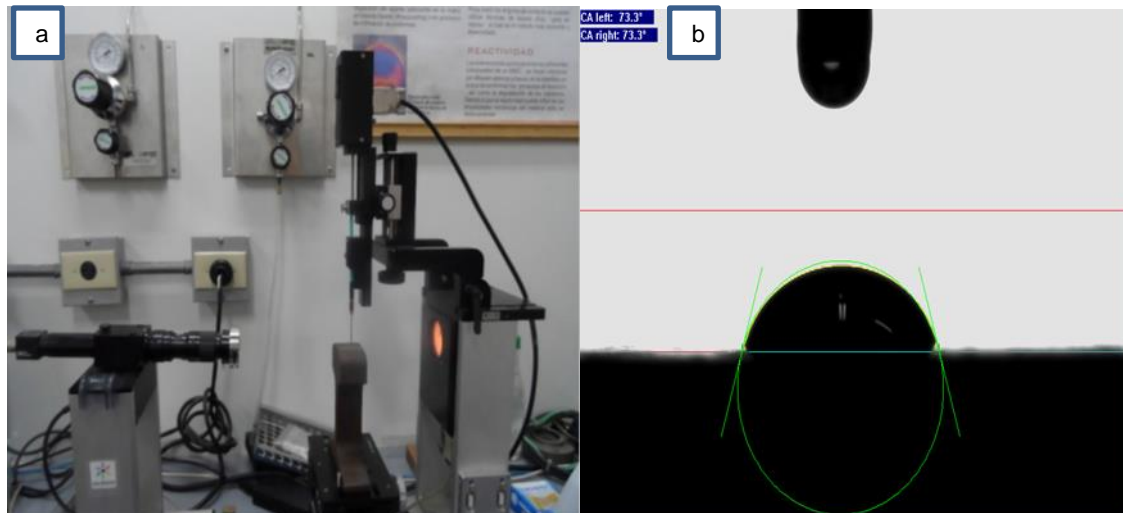


Figura 3.17 a) Dispositivo Dathaphysis OCA Number 15 usado para caracterización b) Ángulo contacto [58]

CAPITULO 4

RESULTADOS

RESULTADOS

Este capítulo presenta los resultados del trabajo, la síntesis de nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados por dopaje y ruta química, por último la caracterización MEB, espectroscopia Raman, FTIR y ángulo de contacto

4.1. SINTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO.

Una vez obtenido los nanotubos de carbono por CVD, se caracterizaron por las técnicas mencionadas en el capítulo anterior y las cuales son presentadas a continuación

4.1.1. MICROESTRUCTURA NANOTUBOS DE CARBONO (MEB)

4.1.1.1. NTC-Ni, Fe-Co, Ni-Co

En la figura 4.1 se muestran los NTC sin funcionalizar, crecidos a partir de níquel, hierro-cobalto y níquel-cobalto como catalizadores. En general, se puede observar un crecimiento no lineal de las estructuras de nanotubos crecidos sobre catalizador de Níquel (Figura 4.1a), al compararlos con hierro-cobalto (Figura 4.1b) y Níquel-cobalto (figura 4.1c), se obtiene una menor presencia de estructuras de nanotubos y se evidencia la presencia de material amorfo.

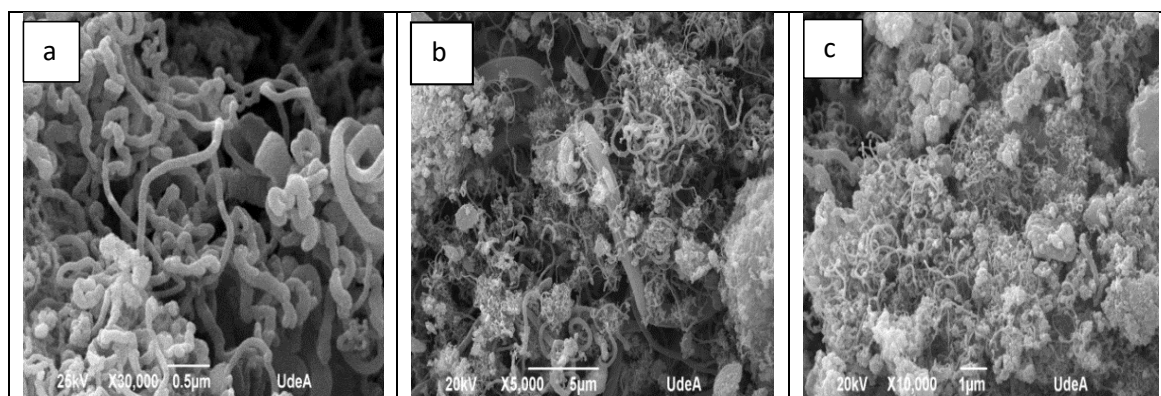


Figura 4.1. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono crecidos sobre a) NTC/Ni, b) NTC/Fe-Co y c) NTC/Ni-Co sin funcionalizar

4.1.1.2. NTC- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

En la figura 4.2 son mostrados los NTC dopados con aluminio. Se presenta un crecimiento no lineal y de estructuras enredadas, con menos acumulo de sílice para níquel (figura 4.2 a), hierro-cobalto (figura 4.2 c) y níquel-cobalto (figura 4.2 d).

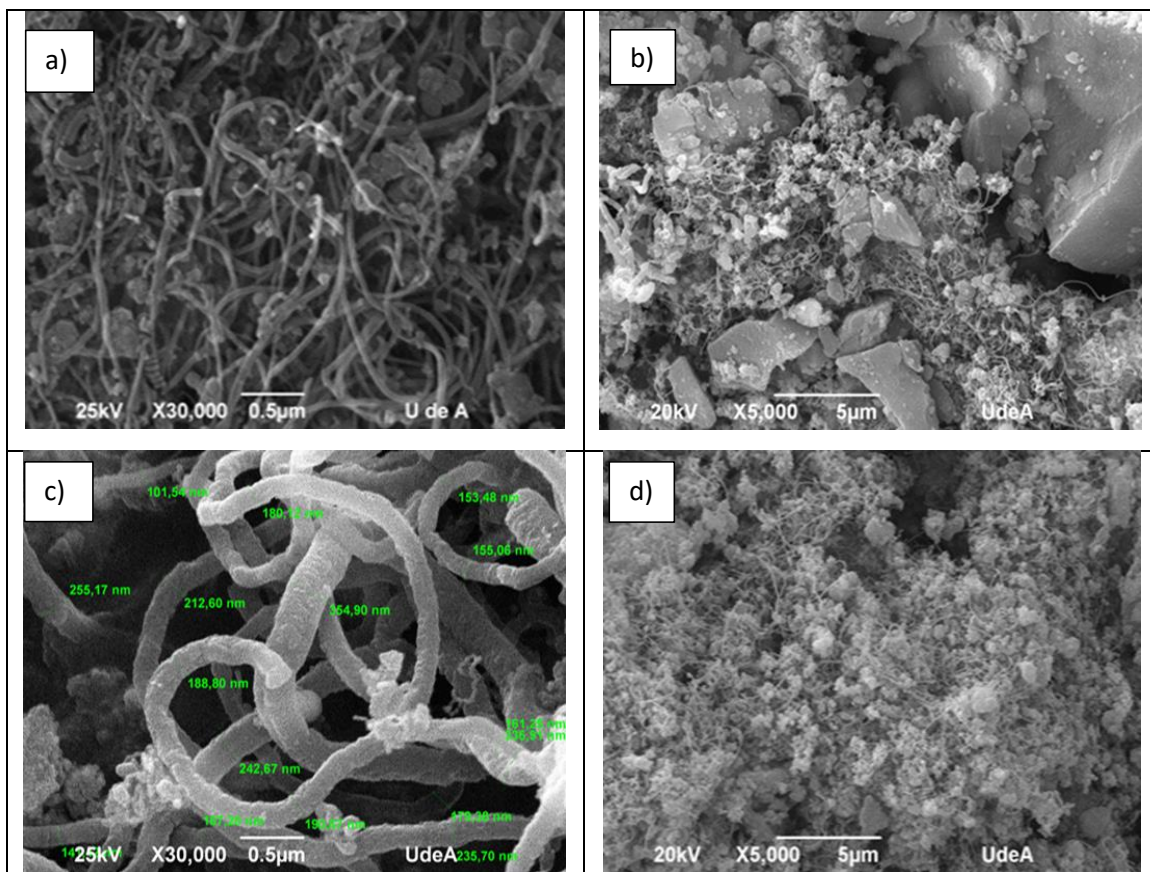


Figura 4.2. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Ni, b) NTC/Co, c) NTC/Fe-Co y d) NTC/Ni-Co

4.1.1.3. NTC - H₃ [P (Mo₃O₁₀)₄]

En la figura 4.3 se muestra NTC funcionalizados con ácido fosfomolibdico. En general, se puede observar un crecimiento no lineal de las estructuras de nanotubos crecidos sobre catalizadores de Hierro-Cobalto (Figura 4.3b), que al compararlo con el catalizador de Cobalto (Figura 4.3 a) se obtiene una menor crecimiento, se evidencia la presencia de material amorfo

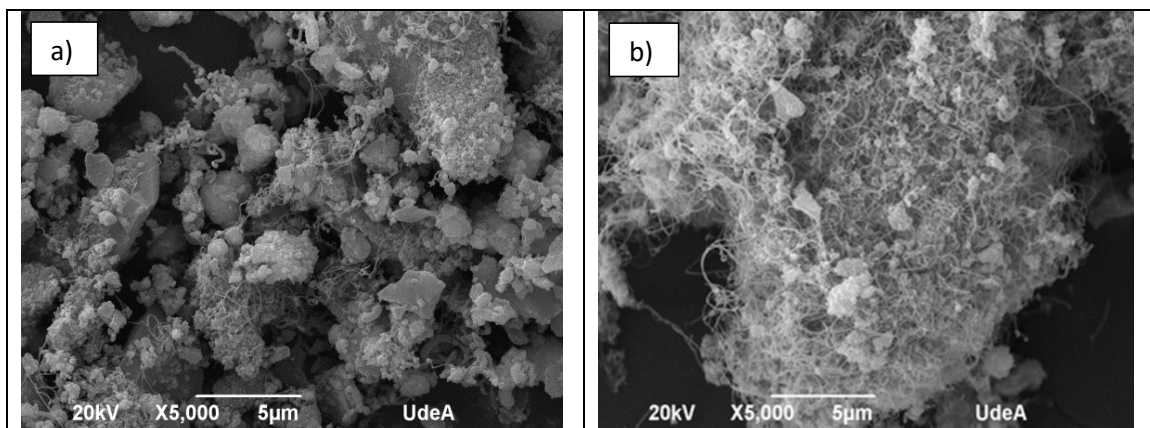


Figura 4.3. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Co y b) NTC/Fe-Co

4.1.1.4. NTC - H_3BO_3

En la figura 4.4 son mostrados los NTC dopados con ácido bórico. Se observan mayor crecimiento de estructuras enredadas para los catalizadores hierro-cobalto (figura 4.4 c) y níquel-cobalto (figura 4.4 d), que al compararlos con los catalizadores níquel (figura 4.4 a) y cobalto (figura 4.4 b, hay presencia de acúmulos de sílice.

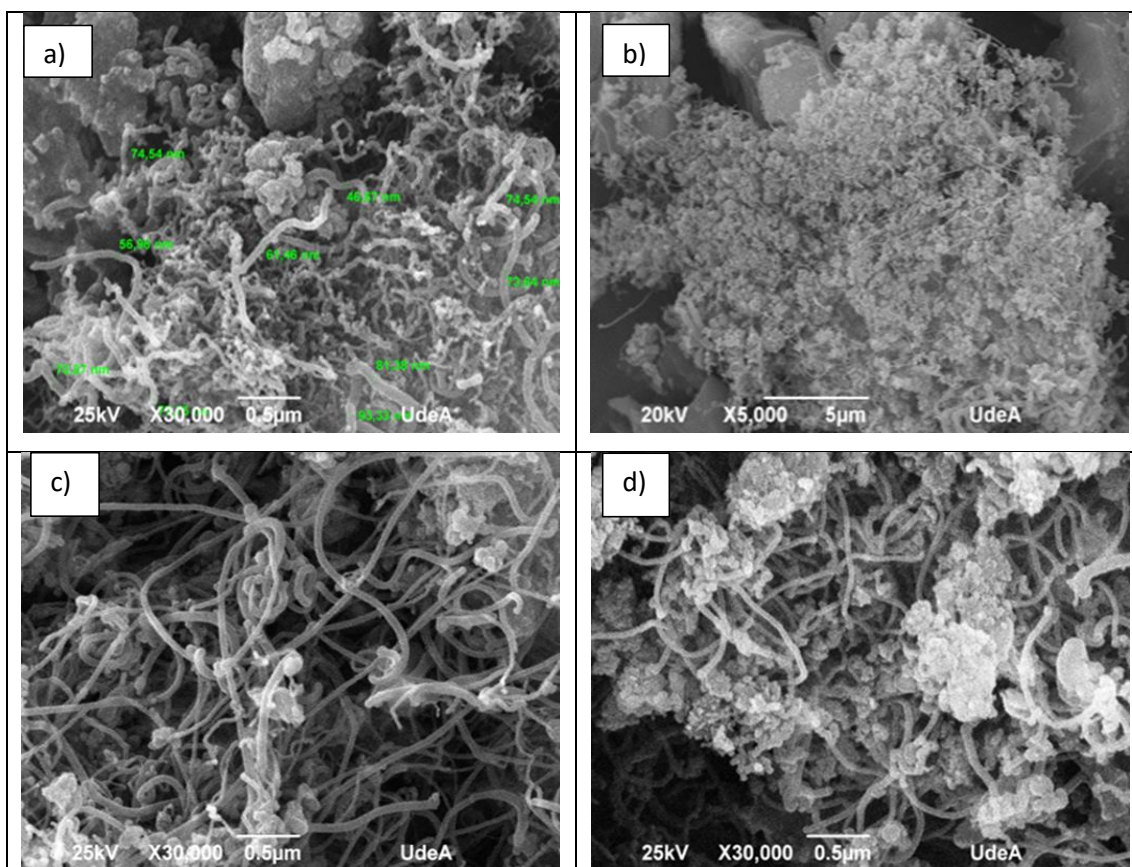


Figura 4.4 Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Ni, b) NTC/Co, c) NTC/Fe-Co y d) NTC/Ni-Co

4.1.1.5. NTC- $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$

En la figura 4.5 son mostrados NTC funcionalizados con melamina. En general, se puede observar un crecimiento no lineal de las estructuras de nanotubos crecidos sobre catalizadores de Níquel-Cobalto (Figura 5d), y Hierro-Cobalto (Figura 5c), También se puede observar que usando el catalizador de Cobalto (Figura 5b) y Níquel (figura 5a) se obtiene una menor presencia del crecimiento de estructuras en comparación de los demás catalizadores usados, se

evidencia la presencia de material amorfo. Cabe destacar que estas estructuras obtenidas no tienen un proceso de purificación que nos ayuda a eliminar el material amorfo presente en las micrografías, sin embargo el análisis Raman ayuda a confirmar la presencia de estructuras de nanotubos de carbono.

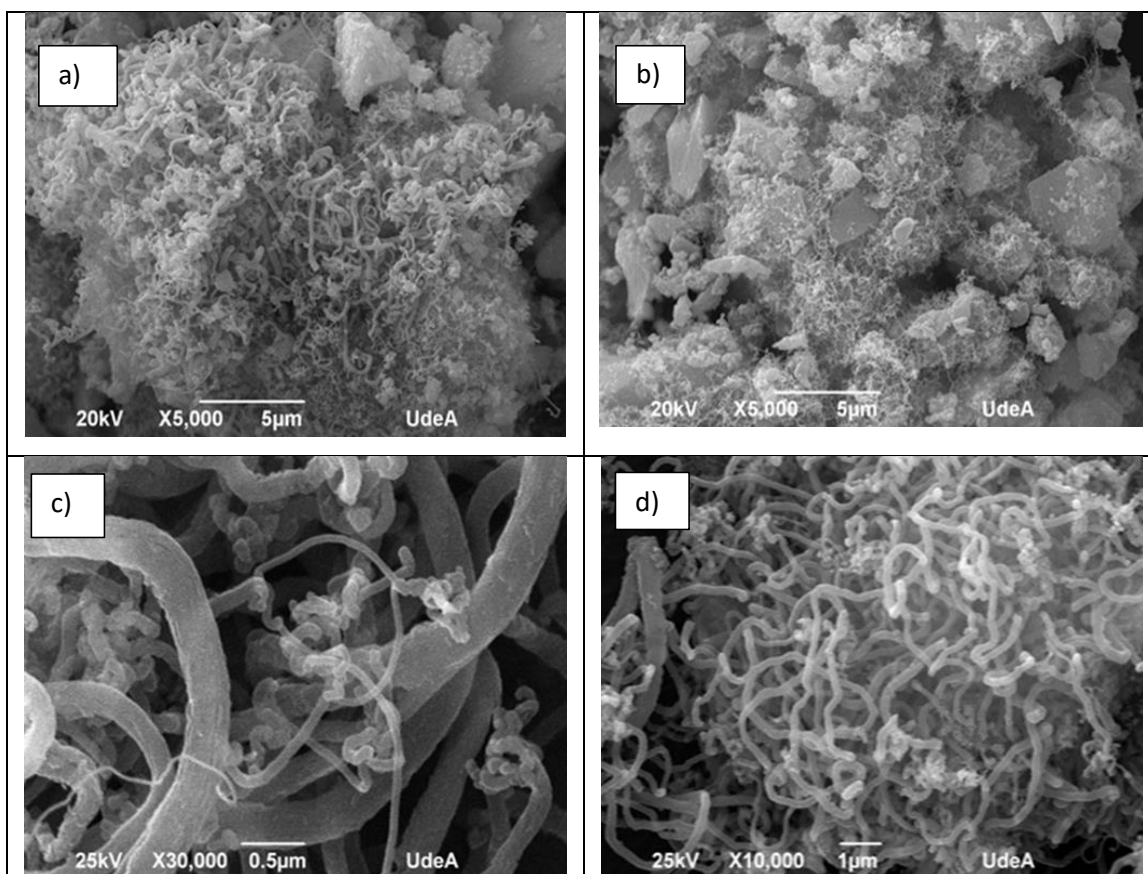


Figura 4.5 Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Ni, b) NTC/Co, c) NTC/Fe-Co y d) NTC/Ni-Co.

4.1.1.6. NTC- $C_8H_5O_4K$

En la figura 4.6 son mostrados NTC dopados con ftalato de ácido potasio, Se puede observar un crecimiento de estructuras enredadas, no lineal para los catalizadores, níquel (figura 4.6 a) y hierro-cobalto (figura 4.6 b), que al comparar con níquel-cobalto (figura 4.6 c) hay evidencia de acúmulos de sílice.

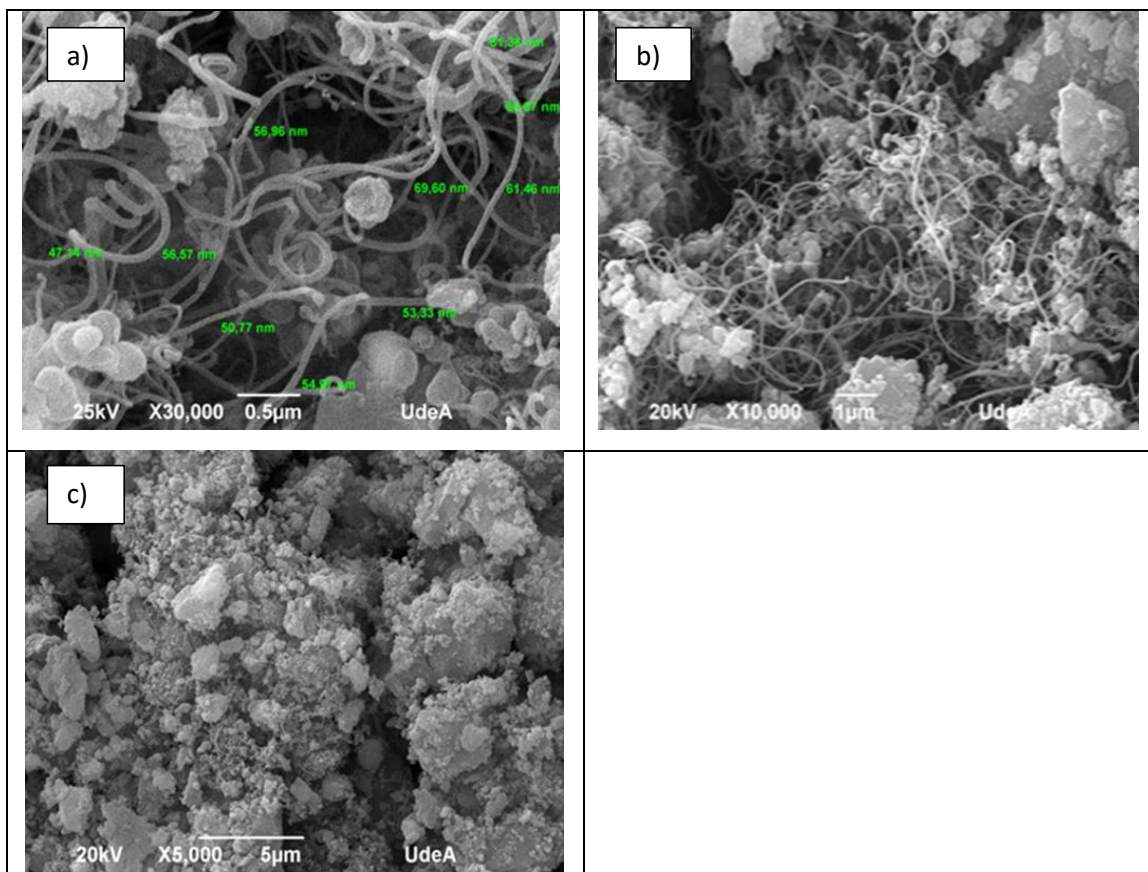
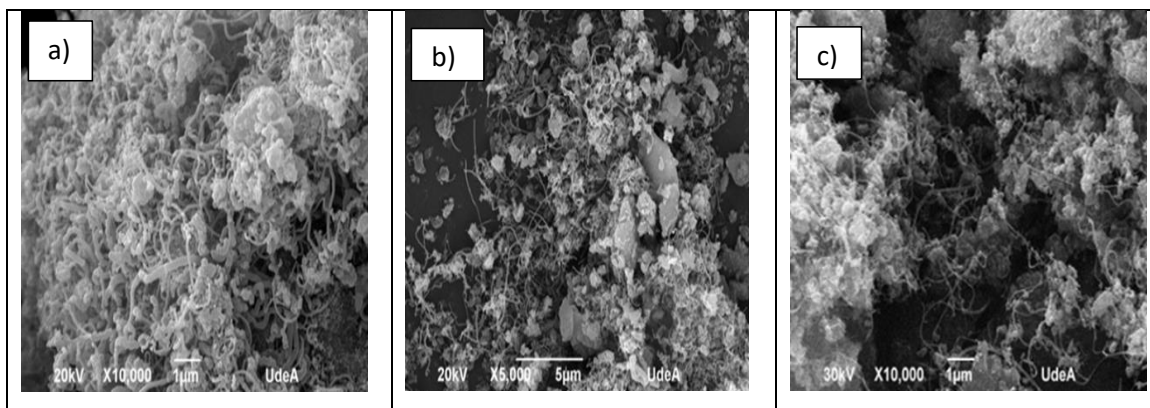


Figura 4.6. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Ni, b) NTC/Fe-Co y c) NTC/Ni-Co.

4.1.1.7. NTC -COOH

En la figura 4.7 son mostrados los NTC funcionalizados por ruta química con ácido carboxílico, se observa mayor crecimiento de estructuras enredadas, con los catalizadores níquel (figura 4.7 a), níquel-cobalto (figura 4.7 d), para los otros catalizadores cobalto (figura 4.7 b), hierro-cobalto (figura 4.7 c), cobalto-nitrógeno (figura 4.7 e) y níquel -nitrógeno (figura 4.7 f), se evidencia la presencia de material amorfo.



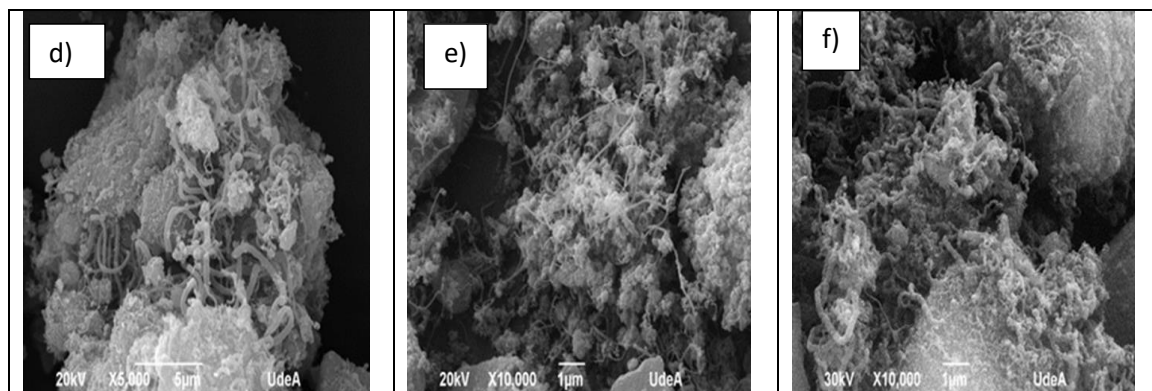
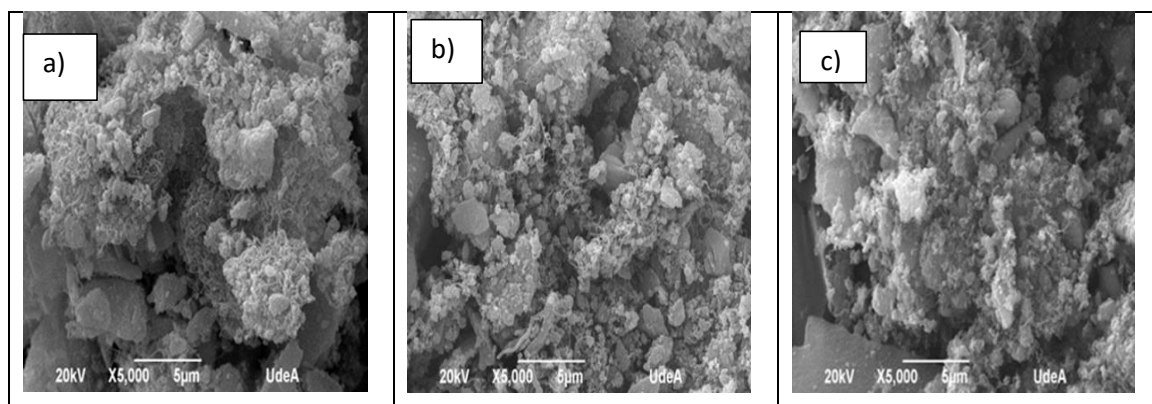


Figura 4.7. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a)NTC/Ni, b)NTC/Co, c)NTC/Fe-Co, d)NTC/Ni-Co, e)NTC/Co-N₂ y f)NTC/Ni-N₂

4.1.1.8. NTC- CH₂(R) CH (R') CH₂OPO (OH) O (CH₂)₂N (OH) (CH₃)₃.

En la figura 4.8 se observan los NTC funcionalizados con fosfatidilcolina y sintetizados a partir de catalizadores de Níquel (Figura 4.8a), Cobalto (Figura 4.8 b), hierro- Cobalto (Figura 4.8c), níquel-Cobalto (Figura 4.8d), cobalto-Nitrógeno (Figura 4.8e) y níquel Nitrógeno (Figura 4.8 f) (estas dos últimas se adicionaron solo para mirar el comportamiento al dopar con N₂ respecto a los estudiados en este trabajo) y se aprecia el crecimiento de estructuras enredadas, la cual se puede atribuir quizás al crecimiento de estructuras de NTC así como material amorfo, quizás de los restos de catalizador o carbono, excepto en los NTC catalizados con Hierro-Cobalto (Figura 4.8 7c) y cobalto-nitrógeno (Figura 4.8 e), que exhiben un mayor crecimiento no lineal de estructuras de NTC y con menos presencia de catalizador y material amorfo.



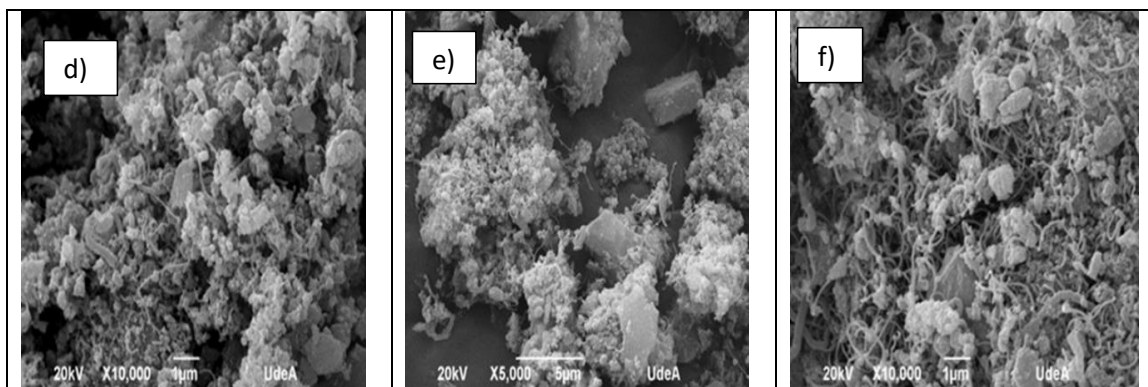


Figura 4.8. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Ni, b) NTC/Co, c) NTC/Fe-Co, d) NTC/Ni-Co, e) NTC/Co-N2 y f) NTC/Ni-N2.

4.1.1.9. NTC - $C_6H_{13}NO_5$.

En la figura 4.9 son mostrados NTC funcionalizados ruta química con glucosamina para todos los catalizadores níquel (figura 4.9 a), cobalto (figura 4.9 b), hierro-cobalto (figura 4.9 c), níquel-cobalto (figura 4.9 d), cobalto nitrógeno (figura 4.9 e), níquel nitrógeno (figura 4.9 f), se observa menor crecimiento de estructuras enredadas, con presencia de acúmulos de sílice.

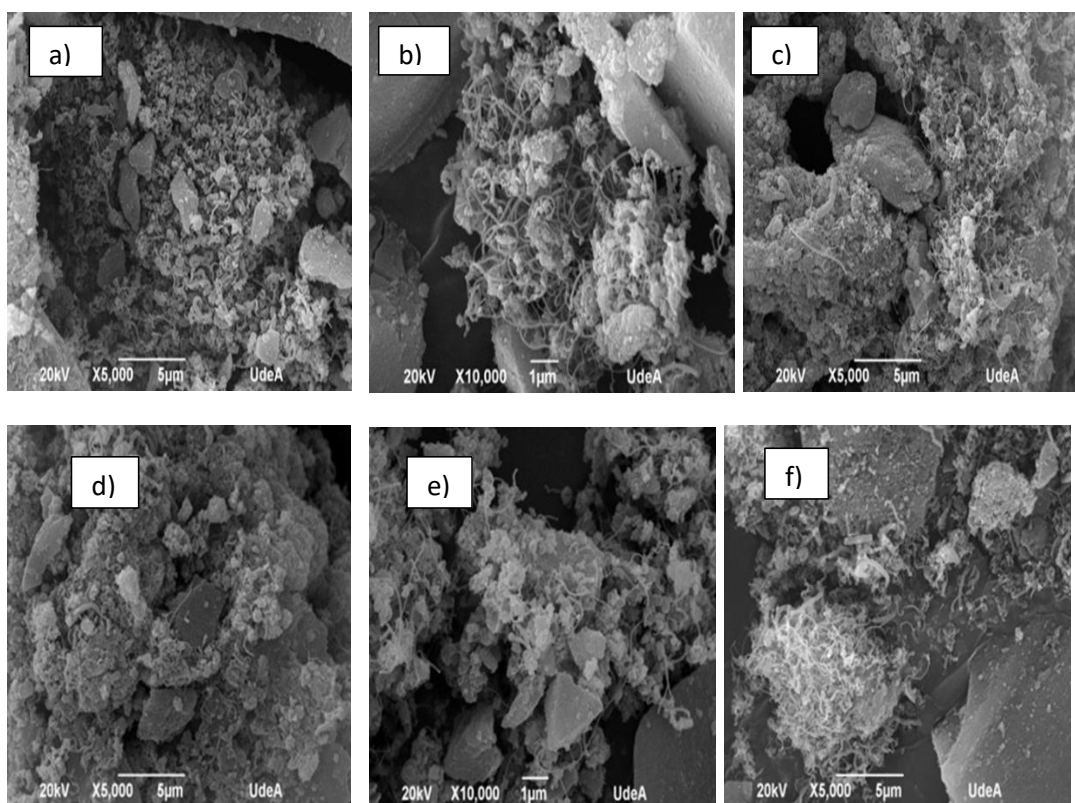


Figura 4.9. Micrografía de MEB de nanotubos de carbono sintetizados a) NTC/Ni, b) NTC/Co, c) NTC/Fe-Co, d) NTC/Ni-Co, e) NTC/Co-N2 y f) NTC/Ni-N2.

4.1.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

4.1.2.1. NTC-Ni.

En la Figura 4.10 se muestra el espectro Raman característico para la muestra de NTC. La banda de vibración G, característica de NTC está localizada 1650 cm^{-1} , mientras que la banda D se le atribuye a los defectos que pueda contener NTC, dicha banda está localizada 1350 cm^{-1} . La banda localizada en 2642 cm^{-1} corresponde al 2do orden de la banda D y al igual que la banda D y D'' se atribuye a defectos e impurezas del nanotubo. La relación de la intensidad I_D/I_G tiene un valor aproximado 0.42, lo que indica la obtención del nanotubos de carbono es buena calidad. En estudios previos realizados por Hoyos [43] se encontró la misma relación de intensidad de 0.41 lo que nos puede indicar que tiene menos defectos e impurezas.

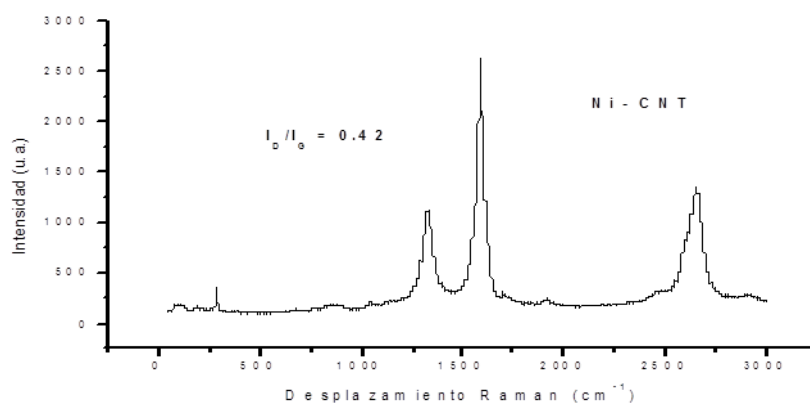


Figura 4.10. Espectroscopia Raman níquel sin funcionalizar

4.1.2.2. NTC-Fe-Co

En la Figura 4.11 se muestra la espectroscopia Raman para nanotubos de carbono crecidos sobre hierro cobalto sin funcionalizar, el cual muestran dos bandas, la primera aparece a 1340 cm^{-1} corresponde a la banda D se atribuye al carbono amorfo y a las imperfecciones estructurales gráficas del carbono. La segunda centrada 1600 cm^{-1} banda G asignada en el plano carbono-carbono de la capa gráfica indicando la formación de NTC múltiple grafitizado. La relación de la intensidad entre la banda I_D/I_G tiene un valor aproximado 0.93 indicando alto grado de grafitización por su calidad y pureza. En estudios previos realizados por Manoj Pudukudy y colaboradores [106].se encontró que relación de intensidad I_D/I_G 0.95. lo que nos puede indicar para el catalizador bimetálico tiene un alto grado grafitización por su calidad y pureza.

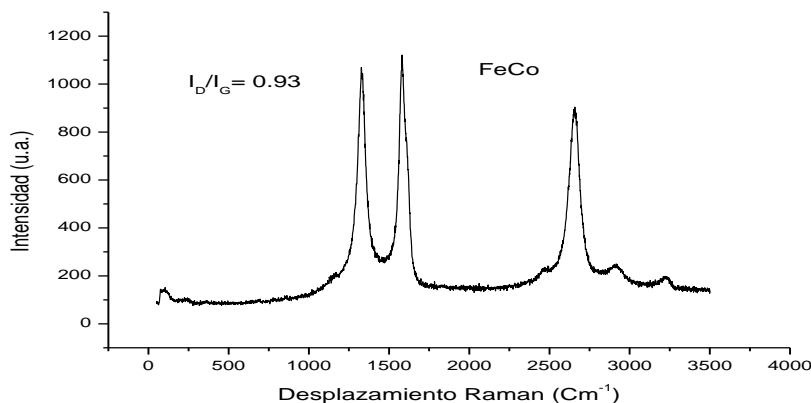


Figura 4.11. Espectroscopia Raman hierro-cobalto sin funcionalizar.

4.1.2.3 NTC-Ni-Co

En la Figura 4.12 se muestra la espectroscopia Raman para nanotubos de carbono crecidos sobre níquel-cobalto sin funcionalizar, fueron observadas dos bandas, la primera a 1340 cm^{-1} corresponde a la banda D y la segunda centrada 1600 cm^{-1} banda G indicando la formación de NTC múltiple grafitizado. La relación de la intensidad entre la banda I_D/I_G 1.00 lo que indica que NTC depositado sobre el catalizador bimetalico muestra un alto grado de grafitización. En estudios previos realizados, por Manoj Pudukudy y colaboradores [106]. Se encontró una alta relación de intensidad I_D/I_G 1.02, para catalizador bimetalico, indicando un alto grado grafitización con valores encontrados pequeños y cercanos a la unidad.

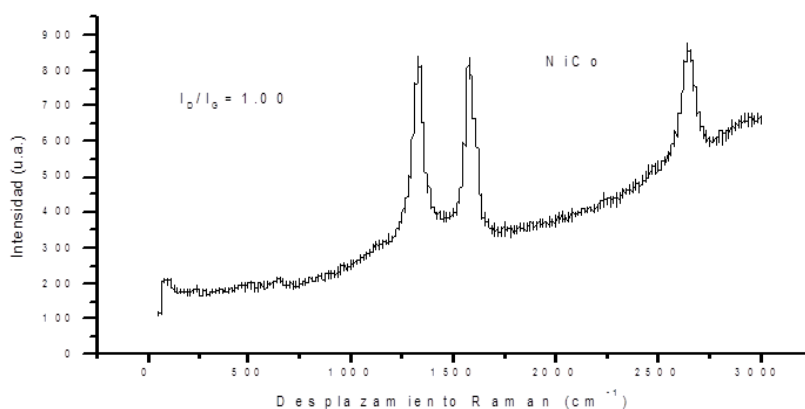


Figura 4.12. Espectroscopia Raman níquel-cobalto sin funcionalizar.

4.1.2.4 NTC-Ni- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

En la figura 4.13 se muestra la espectroscopia Raman para nanotubos carbono crecido sobre níquel funcionalizados con aluminio., el cual muestra

dos bandas, la primera corresponde a la banda D en aproximadamente 1350 cm^{-1} , lo cual indica defectos en la red del nanotubo, mientras la banda G entre 1560 cm^{-1} , es atribuible a materiales grafiticos. La relación de intensidad de la banda I_D/I_G es de 0.83, lo que indica deposición del aluminio sobre NTC. En estudios previos obtenidos por Hoyos [43], se encontró un ensanchamiento de las bandas atribuibles a defectos del material, con desplazamiento hacia frecuencias mayores.

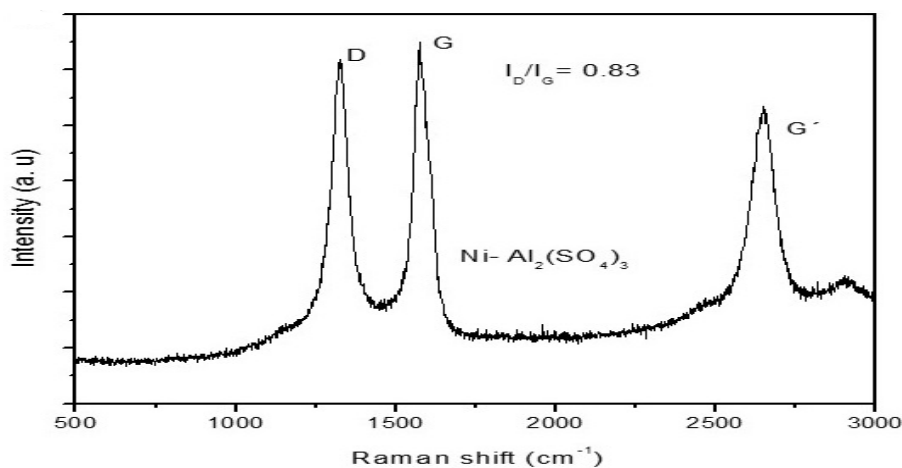


Figura 4.13. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado con aluminio.

4.1.2.5 NTC-Co- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

En la figura 4.14 se muestra el Raman para los nanotubos carbono crecido sobre cobalto funcionalizados con aluminio. La banda D que aparece a 1350 cm^{-1} , es atribuida a defectos en la red nanotubo, mientras que la banda G se localiza a 1560 cm^{-1} corresponde a la vibración fundamental primer orden. La relación de intensidad I_D/I_G es de 1.15, que al compararlo con el níquel se observa un ensanchamiento de las bandas, lo que nos indica la deposición del aluminio sobre NTC. En estudios previos realizados por Tao Peng y colaboradores [107], se encontró cambios en la relación de intensidad I_D/I_G desde 0.8 hasta 1.08 lo que indica la inserción del aluminio sobre NTC.

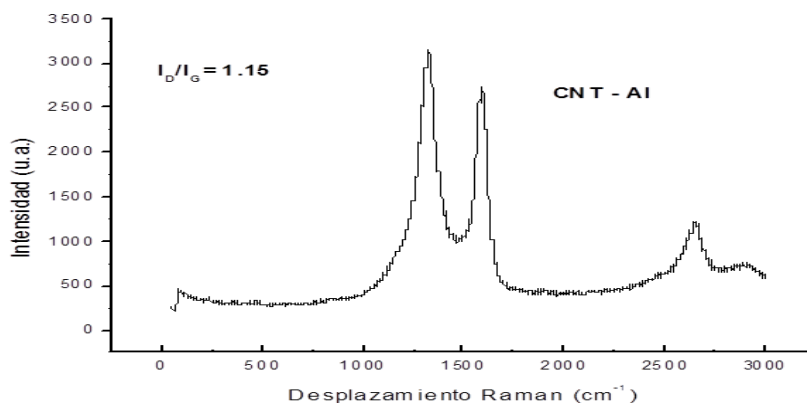


Figura 4.14. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado con aluminio.

4.1.2.6. NTC-Fe-Co- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

En la Figura 4.15 se muestra el Raman para los nanotubos carbonos crecidos sobre hierro cobalto funcionalizados con aluminio. Se observa 2 bandas, la primera es la banda D aproximadamente en 1350 cm^{-1} , lo cual indica defectos en la red del nanotubo. La Segunda es banda G entre 1560 cm^{-1} , estructura hexagonal perfecta de grafito. La relación de intensidad I_D/I_G es de 0.78 lo que indica menos deposición del aluminio sobre NTC. En estudios previos realizados A. Tailleir y colaboradores [108]. Encontraron cambios en la relación I_D/I_G inicialmente de 1.0 y aumentando a 1.2, indicando la deposición del aluminio sobre NTC.

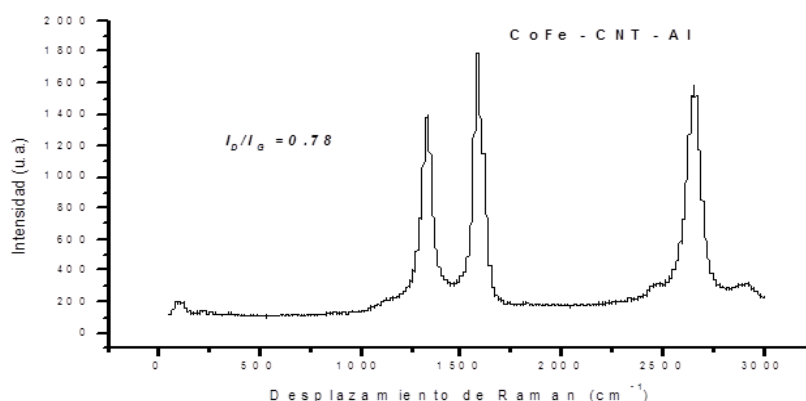


Figura 4.15. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado con aluminio.

4.1.2.7. NTC-Ni-Co- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

En la Figura 4.16 se muestra el Raman para los nanotubos carbono crecido sobre níquel cobalto funcionalizados con aluminio. Se observa una banda D aproximadamente en 1350 cm^{-1} , corresponde al carbono Sp_2/Sp_3 configura la

formación de carbono amorfo o defectos NTC, mientras la banda G que aparece aproximadamente 1560 cm^{-1} corresponde estructura hexagonal perfecta de grafito. La relación de intensidad de la banda I_D/I_G es de 1.03, lo que indica la deposición del aluminio sobre NTC. En estudios previos realizados por A. Tailleux y colaboradores [108], observaron en el crecimiento del NTC la relación I_D/I_G es 1.0, la evolución este ratio durante la deposición del aluminio incrementa hasta 1.2.

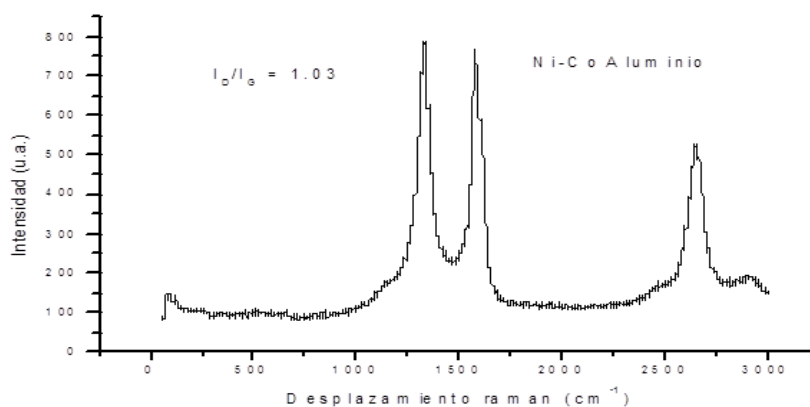


Figura 4.16. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado con aluminio.

4.1.2.8. NTC- Co- H₃[P (Mo₃O₁₀)₄]

En la figura 4.17 se muestra Raman para los nanotubos carbono utilizando catalizador cobalto funcionalizados con ácido fosfomolibdúico. Se observa dos bandas, la primera que aparece en 1350 cm^{-1} , corresponde a la banda D, lo cual indica desorden de grafito [109], la segunda banda aparece 1600 cm^{-1} , corresponde banda G que es componente vibracional de primer orden de la estructura hexagonal del grafito. La relación de intensidad de I_D/I_G 0.47 en la cual no se observa el ensanchamiento de las bandas, lo que indica menos presencia de fosfomolibdúico sobre NTC. En estudios previos realizados por Hoyos [43], que encontró menos deposición de ácido fosfomolibdúico sobre NTC

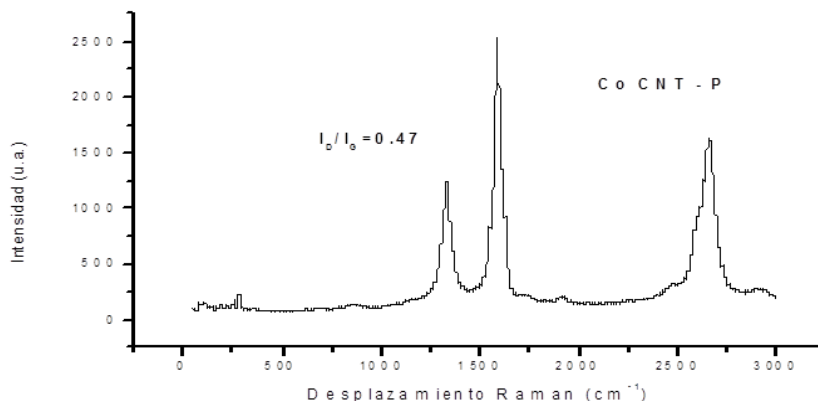


Figura 4.417. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdico.

4.1.2.9. NTC-Fe- Co- H₃ [P (Mo₃O₁₀)₄]

En la figura 4.18 se muestra Raman para los nanotubos carbono utilizando catalizador hierro cobalto funcionalizados con ácido fosfomolibdico. Se muestran dos bandas, la primera que se observa corresponde a la banda D aproximadamente en 1350 cm^{-1} , esto indica una funcionalización química en la superficie de los NTC. La segunda banda aparece 1600 cm^{-1} , corresponde banda G, que es componente vibracional de primer orden estructura hexagonal del grafito. El aumento la relación de intensidad de I_D/I_G 1.20 lo que indica ensanchamiento bandas y la presencia de fosfomolibdico sobre NTC. En estudios previos realizados por Hoyos [43], encontró cambios en la relación de intensidad I_D/I_G con el elemento dopante 1.14

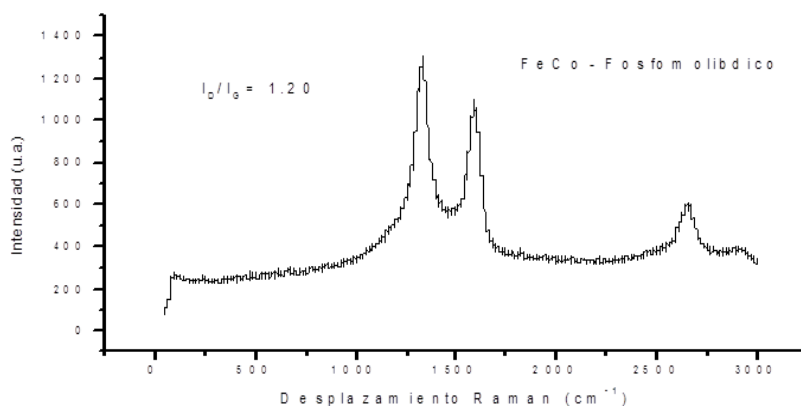


Figura 4.18. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdico.

4.1.2.10. NTC- Ni-H₃BO₃

En la Figura 4.19 Se muestra en el espectro Raman para nanotubos de carbono crecidos sobre níquel funcionalizados con ácido bórico, se muestran dos bandas, la primera banda aparece aproximadamente en 1340 cm⁻¹, corresponde a la banda D, lo cual indica desorden de grafito. La segunda banda se muestra 1587 cm⁻¹, corresponde a la banda G, lo que indica la vibración fundamental. La relación de intensidad de la banda I_D/I_G es de 1.28 lo que indica la presencia del ácido bórico en los nanotubos de carbono. Es mayor si se compara con cobalto, níquel-cobalto y hierro-cobalto.

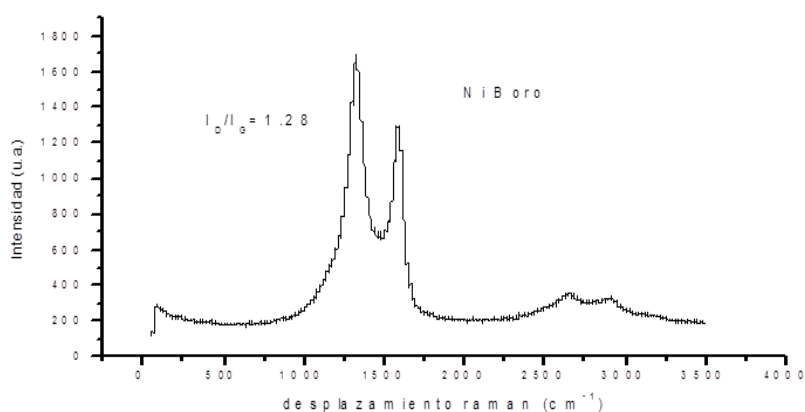


Figura 4.19. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado con ácido bórico.

4.1.2.11. NTC-Co-H₃BO₃

En la Figura 4.20 se muestra el espectro Raman de nanotubos de carbono crecidos sobre cobalto funcionalizados con ácido bórico, una banda que aparece en aproximadamente 1340 cm⁻¹, corresponde a la banda D lo cual indica desorden de grafito, la segunda banda corresponde a la G se muestra 1587 cm⁻¹, lo cual indica defectos de la red debido al dopaje con ácido bórico. La relación de intensidad I_D/I_G equivalente 1.12 lo que nos indica la presencia del ácido bórico en los nanotubos de carbono. Estudios previos realizados por Shilei Ding y colaboradores [110]. Se encontró una alta relación de intensidad 1.8 lo que indica la presencia de boro en el material del carbono.

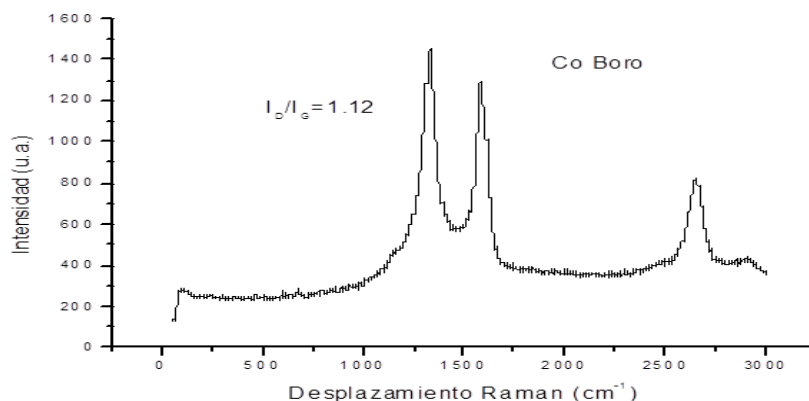


Figura 4.20. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado con ácido bórico.

4.1.2.12. NTC-Fe-Co-H₃BO₃.

En la figura 4.21 Se muestra el espectro Raman de la muestra de nanotubos de carbono crecidos sobre hierro-cobalto funcionalizados con ácido bórico, una banda que aparece en aproximadamente en 1340 cm⁻¹ lo cual indica desorden de grafito, la banda G se muestra 1587cm⁻¹corresponde al material grafítico .La relación de la intensidad de la banda I_D/I_G es 0.77 lo que nos indica la presencia del ácido bórico en los nanotubos de carbono en menor cantidad.

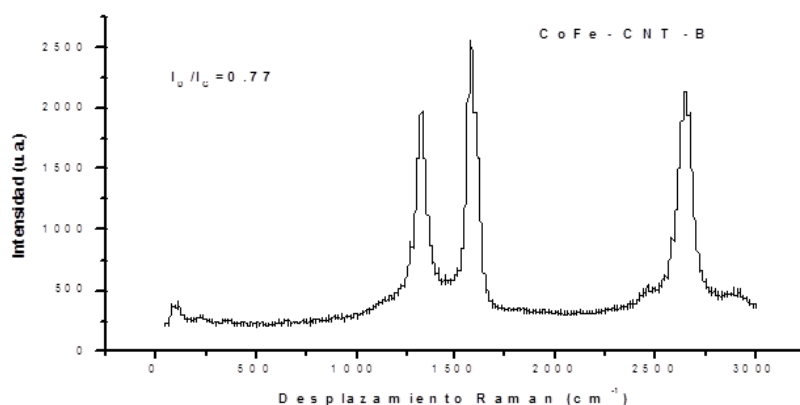


Figura 4.21. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado con ácido bórico.

4.1.2.13. NTC-Ni-Co-H₃BO₃.

En la Figura 4.22 se muestra en el espectro Raman de nanotubos de carbono crecidos sobre níquel cobalto funcionalizados con ácido bórico. El cual muestra dos bandas, la primera aparece aproximadamente en 1340 cm⁻¹ y la segunda 1587 cm⁻¹. La relación de intensidad de la banda I_D/I_G es equivalente 0.9 nos indica menor cantidad del ácido bórico en los NTC.

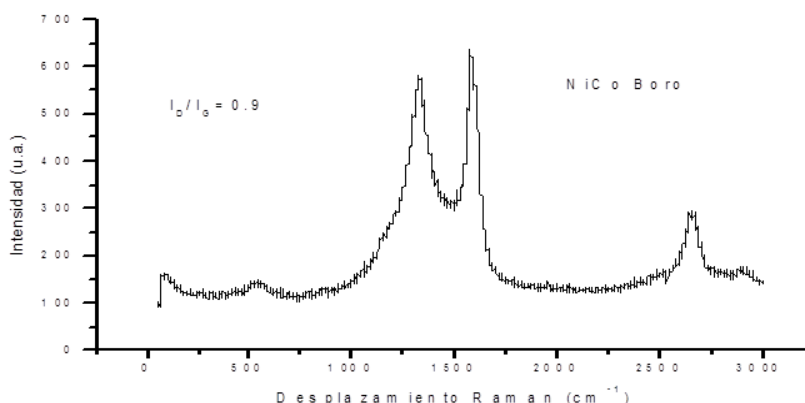


Figura 4.22. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado con ácido bórico.

4.1.2.14. NTC- Ni-C₃H₆N₆

En la figura 4.23 se muestra espectro Raman de nanotubos carbono utilizando catalizador níquel funcionalizados con melamina, se pueden apreciar las bandas características de un crecimiento de NTC. Se muestra dos bandas la primera en 1355cm^{-1} y la segunda en 1585cm^{-1} . La relación de intensidad, I_D/I_G , es de 1.0. lo que indica un ensanchamiento entre estas bandas que es más pronunciado con la melamina Estudios previos realizados por Stephen Maldonado y colaboradores [111], encontraron cambios de la relación de intensidad al aumentar la cantidad del nitrógeno sobre NTC.

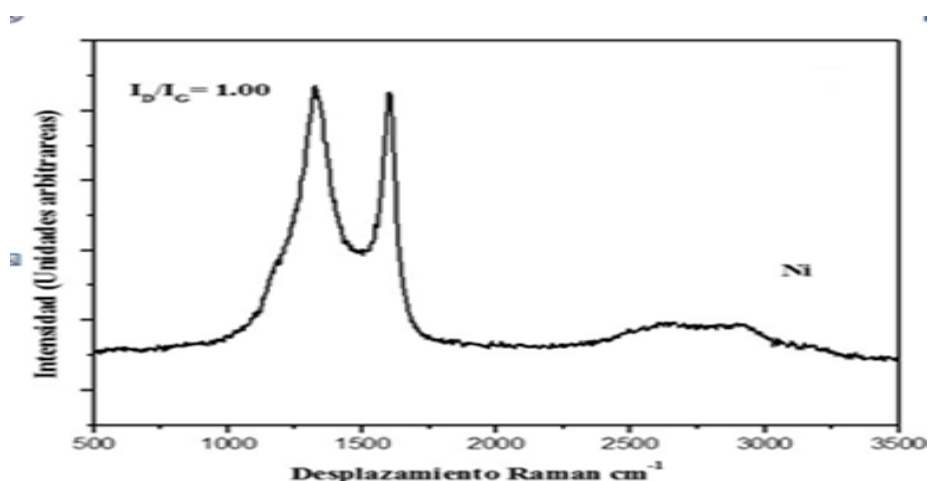


Figura 4.23. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado melamina.

4.1.2.15. NTC-Co-C₃H₆N₆

En la figura 4.24 se observa en el espectro Raman de nanotubos carbono utilizando catalizador cobalto funcionalizados con melamina se pueden apreciar las bandas características de un crecimiento de NTC. La primera banda características aparece aproximadamente en 1355cm^{-1} y la segunda

banda aparece en 1585cm^{-1} . La relación de intensidad de la banda I_D/I_G es de 1.15 lo que se observa un ensanchamiento entre estas bandas con más intensidad al compararlo con níquel, lo que indica un aumento de la melamina en NTC. Estudios previos realizados por Stephen Maldonado y colaboradores [111], encontró cambios en la relación de intensidad al aumentar la cantidad del nitrógeno sobre NTC.

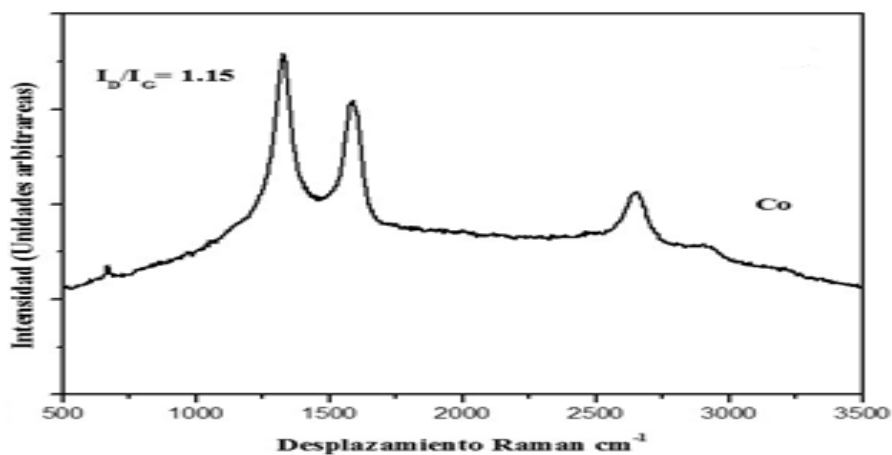


Figura 4.24. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado melamina.

4.1.2.16. NTC-Fe-Co- $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$

En la figura 4.25 se muestra el espectro Raman de nanotubos carbono utilizando catalizador hierro cobalto funcionalizados con melamina. La primera banda características aparecen entre 1355cm^{-1} y la segunda banda aparece en 1585cm^{-1} , la relación de intensidad de las bandas I_D/I_G es de 0.92 lo que nos indica menos presencia de melamina sobre NTC.

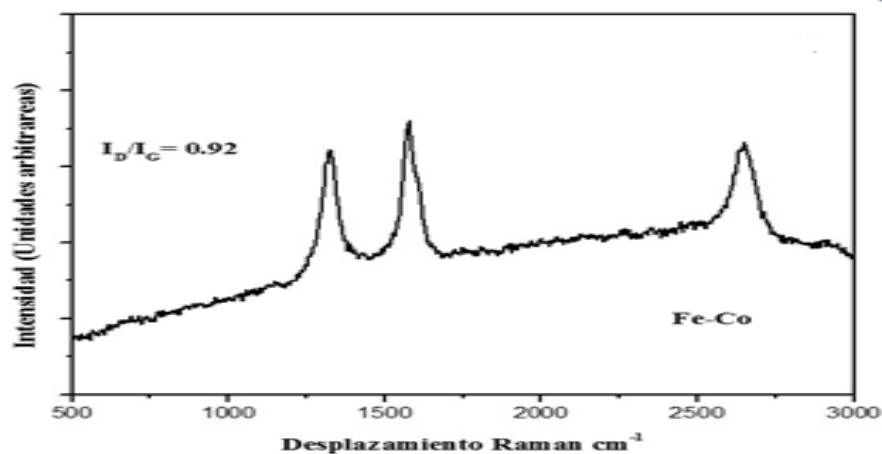


Figura 4.25. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado melamina.

4.1.2.17. NTC-Ni-Co-C₃H₆N₆

En la figura 4.26 se muestra espectro Raman de nanotubos carbono utilizando catalizador níquel cobalto funcionalizados con melamina se pueden apreciar las bandas características de crecimiento de NTC, entre 1355cm⁻¹ y otro 1585cm⁻¹. La relación de intensidad I_D/I_G 1.16 , lo que indica aumento un ensanchamiento entre estas bandas al compararlo con níquel, cobalto y hierro-cobalto.

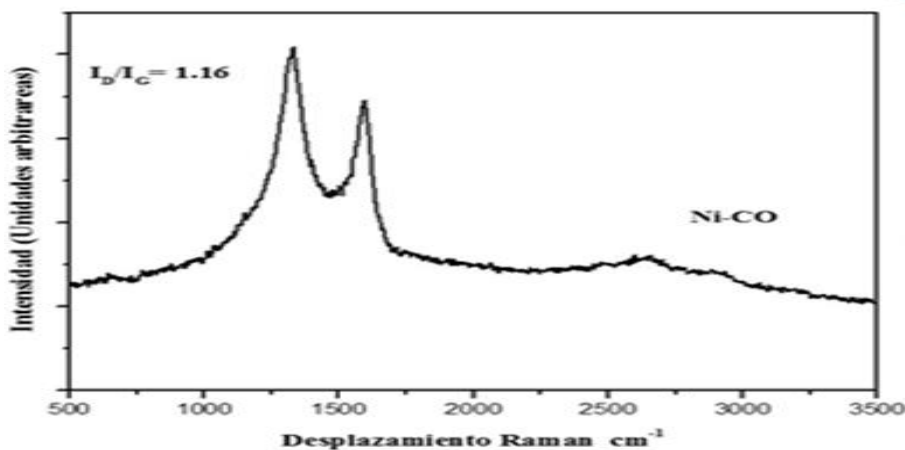


Figura 4.26. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado melamina.

4.1.2.18. NTC-Ni- C₈H₅O₄K

En la figura 4.27 muestra el Raman de nanotubos carbono utilizando catalizador níquel funcionalizados con ftalato de ácido potasio. La banda atribuible a materiales grafiticos aparece aproximadamente a 1650cm⁻¹, corresponde banda G, mientras que la banda que aparece 1350 cm⁻¹ corresponde a la banda D lo que indica defectos NTC. La relación de intensidad de las bandas I_D/I_G 1.05 lo cual se observa un aumento del ancho medios de las bandas, lo que indica funcionalización del ácido potasio sobre la superficie del NTC. Estudios previos realizados por Hoyos [43] encontraron que al comparar NTC prístinos y funcionalizados mostro un aumento del ancho medio de las bandas para D y G .Con cambios en la relación de intensidad.

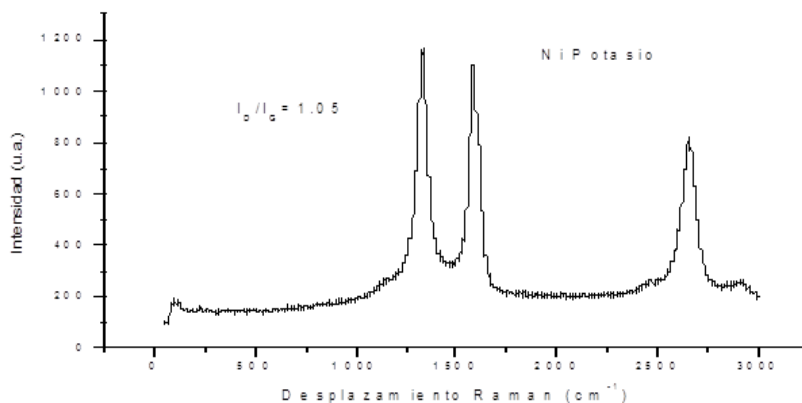


Figura 4.27. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado ftalato de ácido potásico

4.1.2.19. NTC-Fe-Co- $C_8H_5O_4K$

En la figura 4.28 se muestra el Raman de nanotubos carbono utilizando catalizador hierro cobalto funcionalizados con ftalato de ácido potasio se pueden apreciar las bandas características de un crecimiento de NTC. La primera banda D aproximadamente en 1350cm^{-1} , lo cual indica desorden de en la superficie del nanotubo dopado. La segunda banda G se encuentra 1650cm^{-1} corresponde al componente vibracional de primer orden de la estructura hexagonal del grafito. La relación de intensidad de las bandas I_D/I_G 1.81 , lo que muestra ensanchamiento de las bandas debido a un aumento en la introducción del potasio sobre la superficie del NTC .La cual es mucho mayor al compararla, níquel-cobalto y níquel. Por último un aumento banda entre 2700cm^{-1} en donde se confirma defectos de la red NTC. Estudios previos realizados por por Kyoung-Yong Chun y colaboradores [112], mostraron un ligero desplazamiento a bandas de altas frecuencias para NTC dopados con ácido potasio.

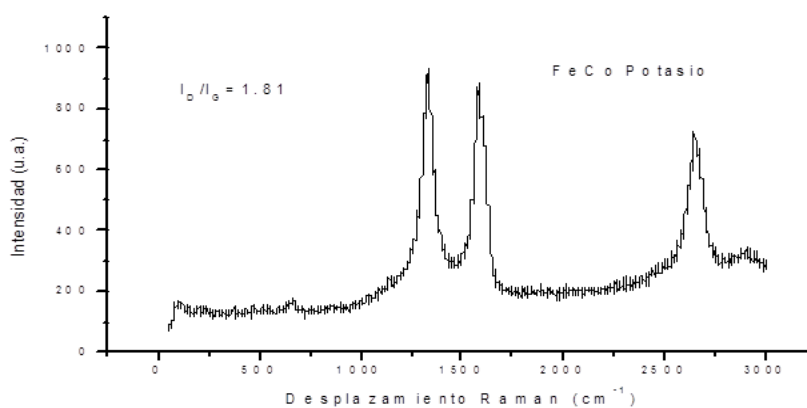


Figura 4.28. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado ftalato de ácido potásico.

4.1.2.20. NTC-Ni-Co- $C_8H_5O_4K$

En la figura 4.29 se muestra el Raman de nanotubos carbono utilizando catalizador níquel cobalto funcionalizados con ftalato de ácido potasio se pueden apreciar las bandas características de un crecimiento de NTC. La banda D aproximadamente en 1350cm^{-1} , lo cual indica desorden de en la superficie del nanotubo dopado, mientras banda G 1650cm^{-1} componente vibracional de primer orden. La relación de intensidad de las bandas I_D/I_G 1.81 1.02 que indica la introducción del ácido potasio sobre la superficie del NTC. Por último un aumento banda entre 2700cm^{-1} en donde se confirma defectos de la red NTC. Estudios previos realizados por Kyoung-Yong Chun y colaboradores [112], mostraron una alta dispersión para NTC dopados con ácido potasio.

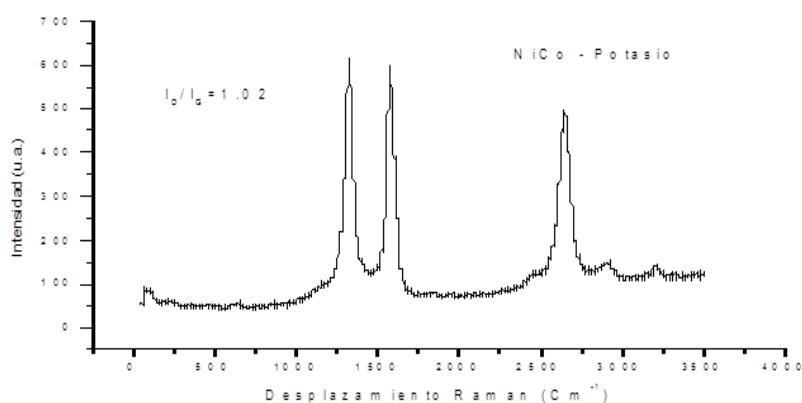


Figura 4.29. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado ftalato de ácido potásico.

4.1.2.21. NTC- Ni-COOH

En la Figura 4.30 Se muestra Raman para nanotubos de carbono crecidos sobre níquel funcionalizados con ácido carboxílico. La primera banda que aparece es la D aproximadamente 1400cm^{-1} , lo que indica desorden en la capa de grafito. Se aprecia incremento banda entre 1650cm^{-1} (banda G) correspondiente a la vibración fundamental (de primer orden). En este caso este caso aumento de la relación de intensidad I_D/I_G es de 1.16 lo que muestra ensanchamientos de las bandas, indicando dopaje del ácido carboxílico sobre NTC lo que es mayor al compararlo con cobalto y níquel-cobalto.

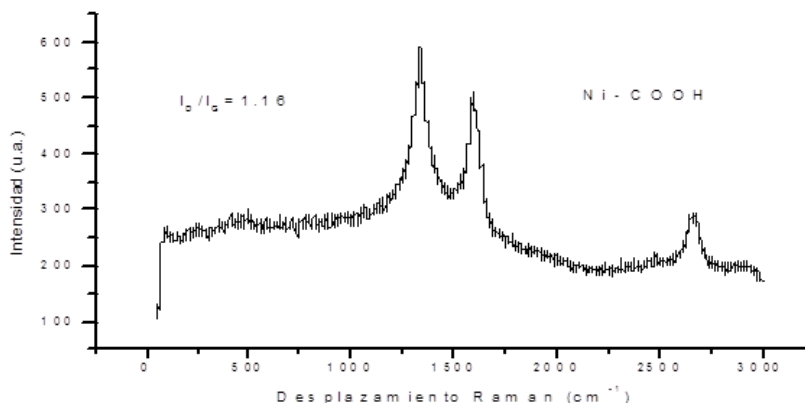


Figura 4.30. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado ácido carboxílico.

4.1.2.22. NTC- Co-COOH

En la Figura 4.31 se muestra Raman para nanotubos de carbono crecidos sobre cobalto funcionalizados con ácido carboxílico. La primera banda que aparece es la D aproximadamente 1400cm^{-1} , lo que indica desorden en la capa de grafito. Se aprecia incremento banda entre 1650cm^{-1} es la banda G de vibración fundamental (de primer orden) En este caso la alta relación de intensidad I_D/I_G es de 1.07 lo que indica dopaje del ácido carboxílico sobre NTC. Estudios previos realizados por Pradip Kar y colaboradores [113], mostraron un aumento de la relación de intensidad para NTC funcionalizados.

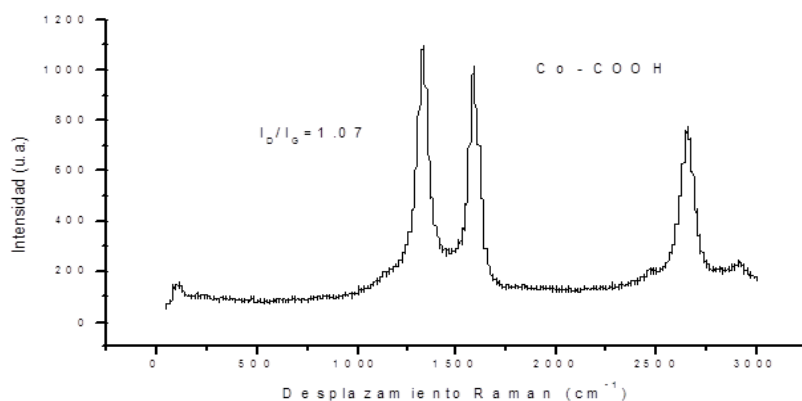


Figura 4.31. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado ácido carboxílico.

4.1.2.23. NTC-Fe- Co-COOH

En la Figura 4.32 Se muestra Raman para nanotubos de carbono crecidos sobre hierro cobalto funcionalizados con ácido carboxílico. La primera banda que aparece es la D aproximadamente 1400cm^{-1} , lo que indica desorden en la capa de grafito. Se aprecia incremento banda entre 1650cm^{-1} (banda G). En

este caso aumento de la relación de intensidad I_D/I_G es de 1.12 lo que indica introducción del ácido carboxílico sobre NTC.

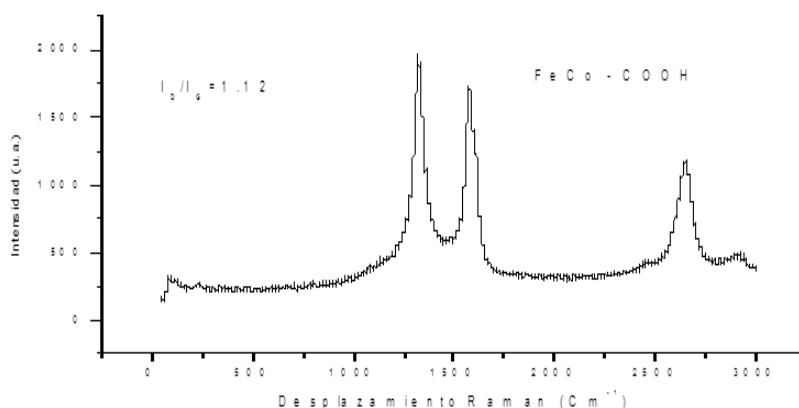


Figura 4.32. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado ácido carboxílico.

4.1.2.24. NTC-Ni- Co-COOH

En la Figura 4.33 se muestra Raman para nanotubos de carbono crecidos sobre níquel cobalto funcionalizados con ácido carboxílico, muestra 2 bandas la primera aproximadamente 1400cm^{-1} , la otra aparece a 1650cm^{-1} . En este caso relación de intensidad I_D/I_G es de 0.92 lo que indica el dopaje del ácido carboxílico sobre NTC.

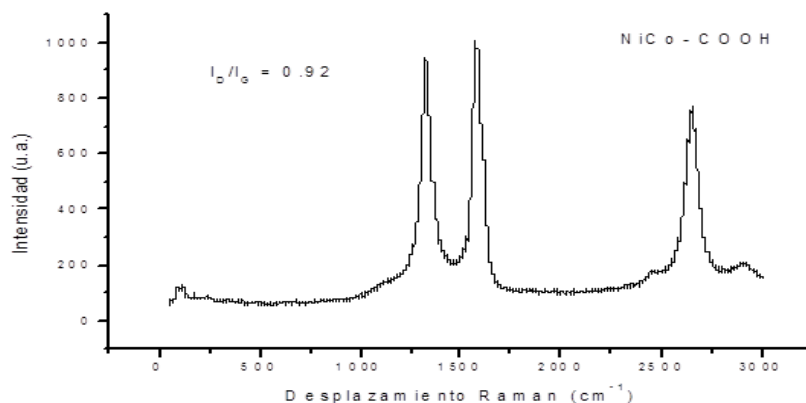


Figura 4.33. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado ácido carboxílico.

4.1.2.25. NTC- Co-N₂-COOH

En la Figura 4.34 Se muestra Raman para nanotubos de carbono crecidos sobre cobalto nitrógeno funcionalizados con ácido carboxílico. La primera banda que aparece es la D aproximadamente 1400cm^{-1} , lo que indica desorden en la capa de grafito. Se aprecia incremento banda entre 1650cm^{-1} (banda G) materiales grafiticos. En este caso este caso aumento de la relación de

intensidad I_D/I_G es de 1.06 lo que indica funcionalización del carboxílico sobre NTC.

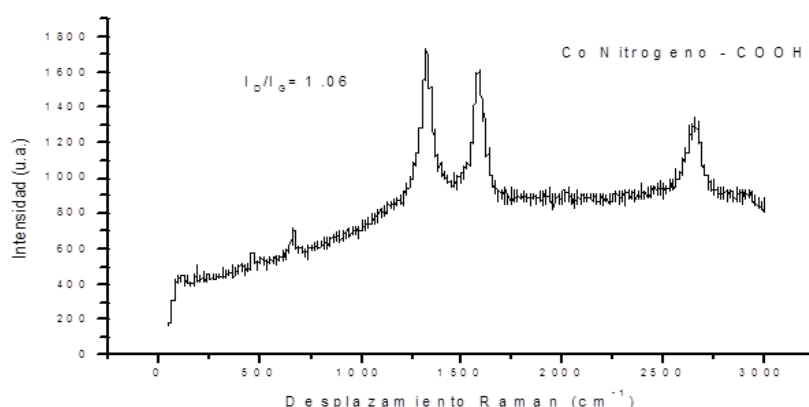


Figura 4.34. Espectroscopia Raman cobalto nitrógeno funcionalizado ácido carboxílico.

4.1.2.26. NTC-Ni-N₂-COOH

En la Figura 4.35 Se muestra Raman para nanotubos de carbono crecidos sobre níquel nitrógeno funcionalizados con ácido carboxílico, muestra 2 bandas la primera aproximadamente 1400cm^{-1} , la otra aparece a 1650cm^{-1} . En este caso este caso aumento de la relación de intensidad I_D/I_G es de 1.49 debido al ensanchamientos de las bandas lo que indica funcionalización del ácido carboxílico sobre NTC. Esta relación es más alta si se compara con cobalto, níquel, níquel- cobalto, cobalto-nitrógeno, hierro- cobalto.

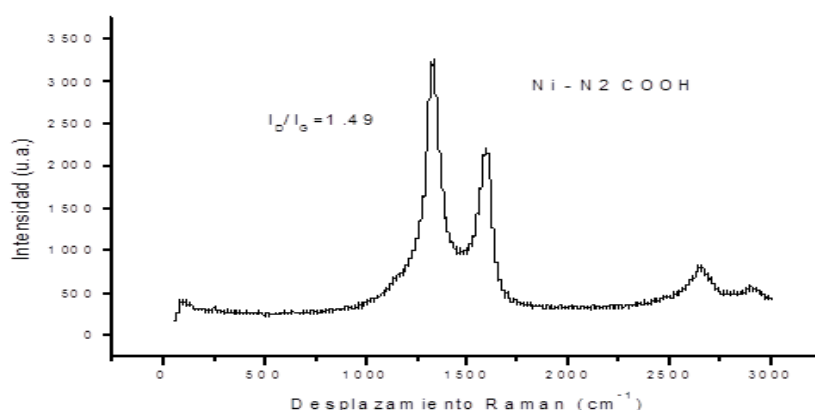


Figura 4. 35. Espectroscopia Raman níquel nitrógeno funcionalizado ácido carboxílico.

4.1.2.27. NTC-Ni- CH₂(R) CH (R') CH₂OPO (OH) O (CH₂)₂N (OH) (CH₃)₃.

En la Figura 4.36 se aprecia espectro Raman para la muestra de nanotubos de carbono crecidos sobre níquel funcionalizados con fosfatidilcolina. La primera banda D aparece aproximadamente en 1350cm^{-1} , lo cual indica desorden de

grafito. Se aprecia incremento banda G entre 1650cm^{-1} correspondiente a la vibración fundamental (de primer orden). La relación de la intensidad entre la banda I_D/I_G tiene un valor aproximado 1.18 lo que confirma la presencia de fosfatidilcolina en el nanotubo. Es mayor si se compara con cobalto, cobalto-nitrógeno. Por último un banda entre 2700cm^{-1} integridad de la estructura del carbono. Es mucho mayor si se compara con níquel-nitrógeno, cobalto-nitrógeno, cobalto, hierro-cobalto y níquel-cobalto. Estudios previos realizados por Yu Liu y colaboradores [114], mostraron un fuerte incremento en la banda G a altas frecuencias durante amortización del grafito confirmando distorsión en la red por injerto y oxidación.

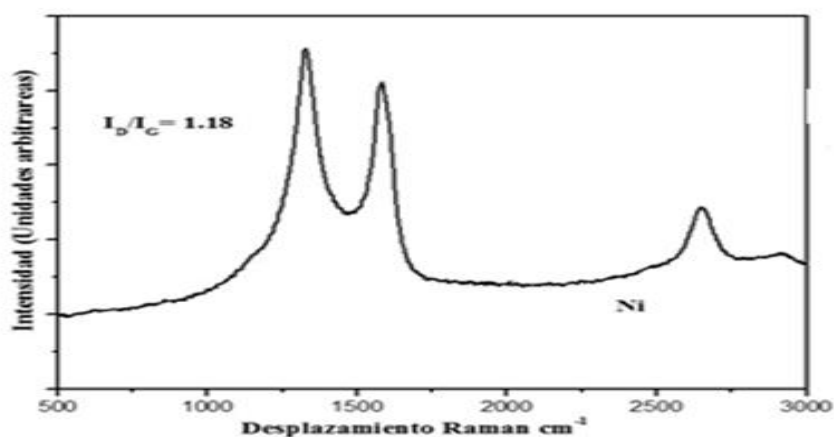


Figura 4.36. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado fosfatidilcolina.

4.1.2.28. NTC-Co- $\text{CH}_2(\text{R}) \text{CH}(\text{R}') \text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH}) \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_3$

En la Figura 4.37 se aprecia espectro Raman para la muestra de nanotubos de carbono crecidos sobre cobalto funcionalizados con fosfatidilcolina, muestra 2 bandas, la primera aproximadamente en 1350cm^{-1} y la segunda 1650cm^{-1} . La relación de la intensidad entre la banda I_D/I_G tiene un valor aproximado 1.09, lo que muestra un ensanchamiento en las bandas lo que se confirma la presencia de fosfatidilcolina. Por último un banda entre 2700cm^{-1} que indica integridad de la estructura del carbono.

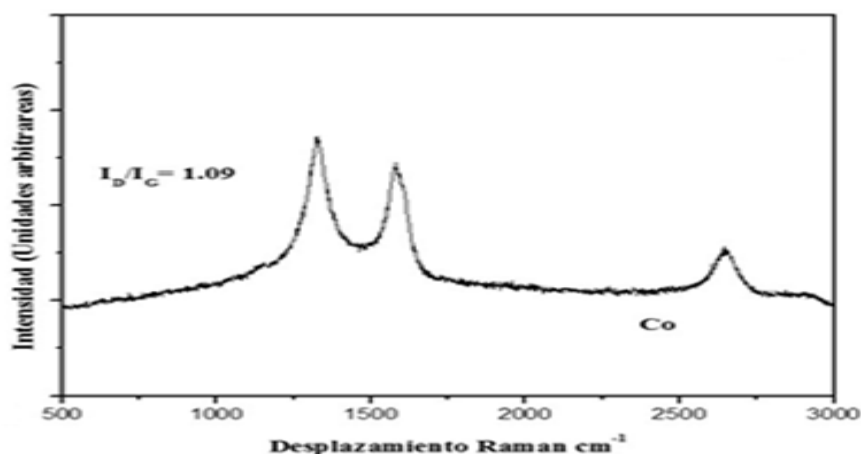


Figura 4.37. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado fosfatidilcolina.

4.1.2.29. NTC-Fe-Co-CH₂(R) CH (R') CH₂OPO (OH) O (CH₂)₂N (OH) (CH₃)₃.

En la Figura 4.38 se aprecia espectro Raman para la muestra de nanotubos de carbono crecidos sobre hierro cobalto funcionalizados con fosfatidilcolina. La primera banda D aparece aproximadamente en 1350cm⁻¹, lo cual indica desorden de grafito. Se aprecia incremento banda G entre 1650cm⁻¹ material grafitado. La relación de la intensidad entre la banda I_D/I_G tiene un valor aproximado 1.02, lo que confirma la presencia de fosfatidilcolina en el NTC.

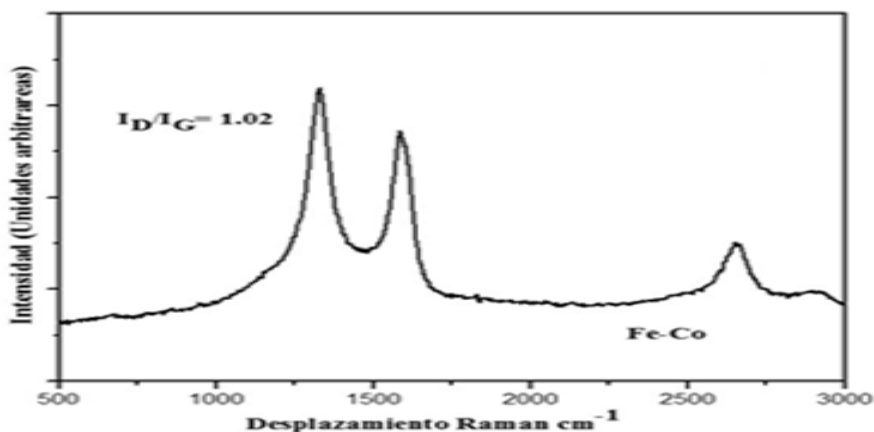


Figura 4.38. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado fosfatidilcolina.

4.1.2.30. NTC-Ni-Co- CH₂(R) CH (R') CH₂OPO (OH) O (CH₂)₂N (OH) (CH₃)₃.

En la figura 4.39 se aprecia espectro Raman para la muestra de nanotubos de carbono crecidos sobre níquel cobalto funcionalizados con fosfatidilcolina. La primera banda D aparece aproximadamente en 1350cm⁻¹, lo cual indica desorden de grafito. Se aprecia incremento banda entre 1650cm⁻¹ es vibración fundamental (de primer orden). La relación de la intensidad entre la banda I_D/I_G

tiene un valor aproximado 0.88, lo que confirma la presencia de menos fosfatidilcolina en el nanotubo.

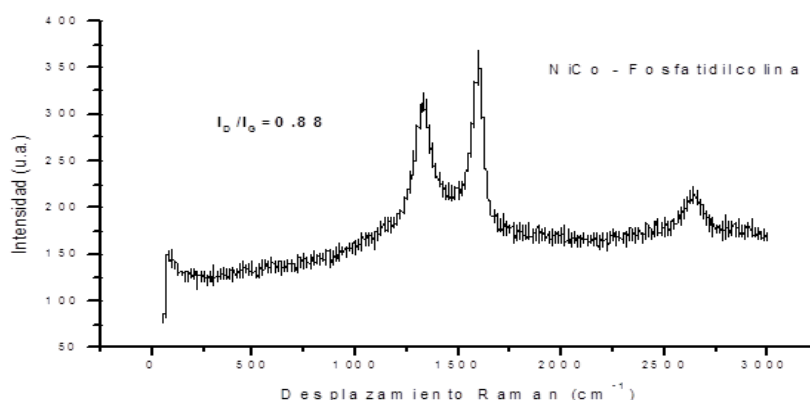


Figura 4.39. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado fosfatidilcolina.

4.1.2.31. NTC-Co-N₂-CH₂(R)CH(R')CH₂OPO(OH)O(CH₂)₂N(OH)(CH₃)₃.

En la Figura 4.40 se aprecia espectro Raman para la muestra de nanotubos de carbono crecidos sobre cobalto nitrógeno funcionalizados con fosfatidilcolina. La primera banda aparece aproximadamente en 1350cm⁻¹, lo cual indica desorden de grafito. Se aprecia incremento banda G entre 1650 cm⁻¹ dicha banda es la correspondiente a la vibración fundamental (de primer orden). La relación de la intensidad entre la banda I_D/I_G tiene un valor aproximado 1.03 lo que confirma la presencia de fosfatidilcolina en el nanotubo. Por último un aumento banda entre 2700cm⁻¹ en donde se confirma el apilamiento de las capas de grafeno.

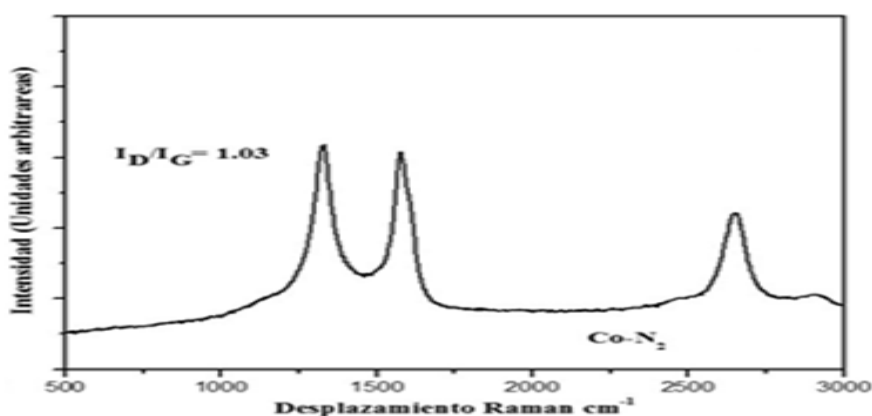


Figura 4.40. Espectroscopia Raman cobalto nitrógeno funcionalizado fosfatidilcolina.

4.1.2.32. NTC-Ni-N₂-CH₂(R)CH(R')CH₂OPO(OH)O(CH₂)₂N(OH)(CH₃)₃.

En la Figura 4.41 se aprecia espectro Raman para la muestra de nanotubos de carbono crecidos sobre níquel nitrógeno funcionalizados con fosfatidilcolina. La primera banda D aparece aproximadamente en 1350cm⁻¹, lo cual indica desorden de grafito. Se aprecia incremento banda G entre 1650cm⁻¹ dicha banda es la correspondiente a la vibración fundamental (de primer orden). La relación de la intensidad entre la banda I_D/I_G tiene un valor aproximado 1.15, lo que confirma la introducción de fosfatidilcolina en el nanotubo. Es mayor si se compara con cobalto, cobalto- hierro, níquel-cobalto.

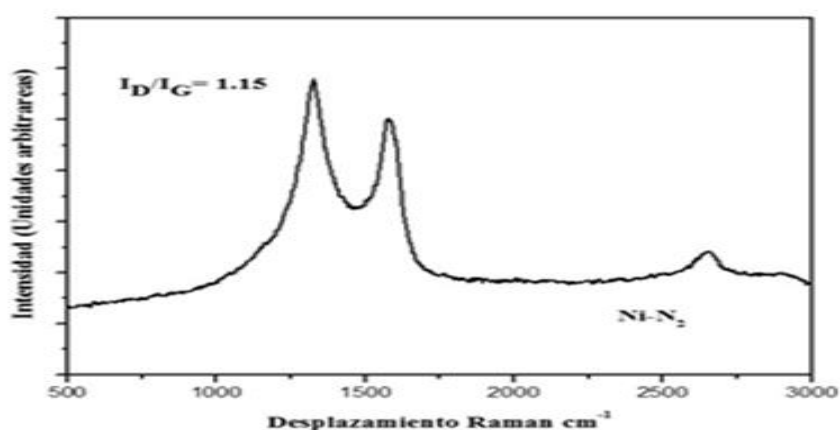


Figura 4.41. Espectroscopia Raman níquel nitrógeno funcionalizado fosfatidilcolina.

4.1.2.33. NTC-Ni-C₆H₁₃NO₅.

En la figura 4.42 se observa resultado Raman de nanotubos carbono utilizando catalizador níquel funcionalizados con glucosamina por ruta química. La primera se observa una banda D aproximadamente en 1350cm⁻¹, lo cual indica defectos de grafito, otra banda 1650cm⁻¹ (banda G) corresponde material grafitizable. Relación I_D/I_G 1.16 se confirma por ensanchamiento de las bandas la introducción de glucosamina sobre NTC.

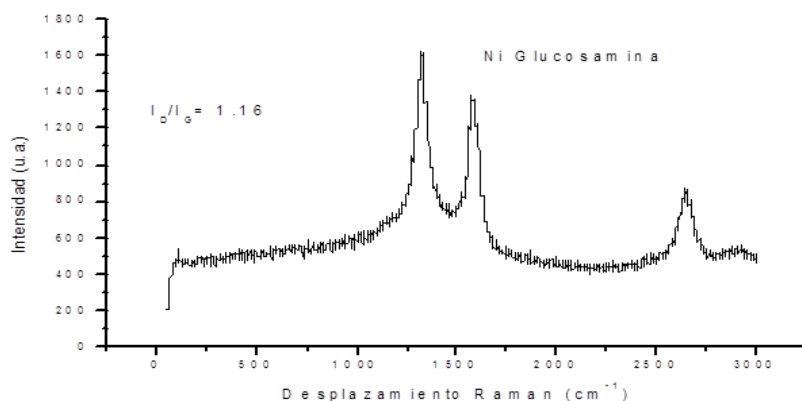


Figura 4.42. Espectroscopia Raman níquel funcionalizado glucosamina.

4.1.2.34. NTC-Co-C₆H₁₃NO₅

En la figura 4.43 se observan resultado de Raman para nanotubos carbono utilizando catalizador cobalto funcionalizados con glucosamina, muestras 2 bandas la primera D 1350cm⁻¹, otra banda 1650cm⁻¹ (banda G), El índice I_D/I_G 1.31 nos muestra ensanchamiento de las bandas por la introducción glucosamina. Esta relación de intensidad es más alta al comparar níquel-cobalto, hierro- cobalto, cobalto-nitrógeno y níquel-nitrógeno.

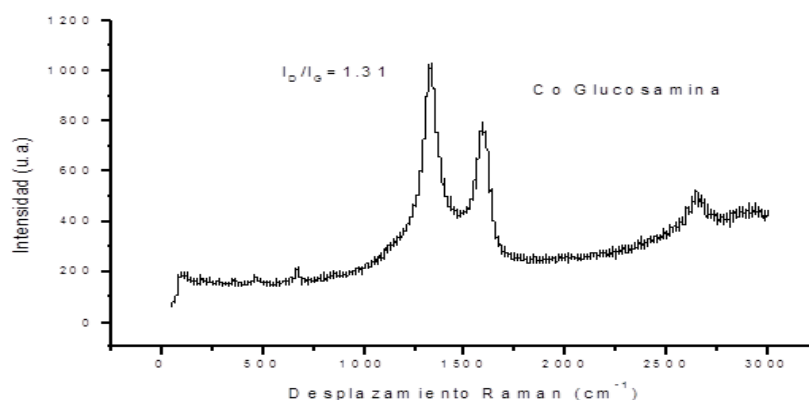


Figura 4.43. Espectroscopia Raman cobalto funcionalizado glucosamina.

4.1.2.35. NTC-Fe-Co-C₆H₁₃NO₅

En la figura 4.44 se observan resultado Raman de nanotubos carbono utilizando catalizador hierro cobalto funcionalizados con glucosamina se pueden apreciar las bandas características de un crecimiento de NTC Luego se observa una banda aproximadamente en 1324cm⁻¹, lo cual indica desorden de grafito (banda D), otra banda 1600cm⁻¹ (banda G), material grafitico. El índice I_D/I_G 1.06 nos confirma la presencia de glucosamina NTC .Por último una banda entre 2700 cm⁻¹ en donde se confirma defectos de la estructura de los NTC.

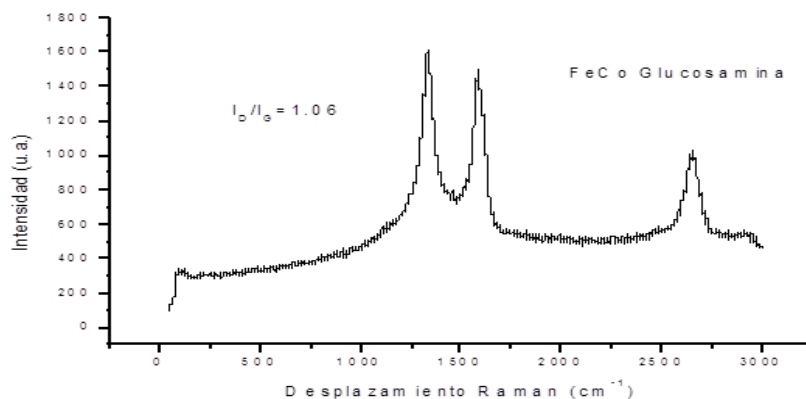


Figura 4. 44. Espectroscopia Raman hierro-cobalto funcionalizado glucosamina.

4.1.2.36. NTC-Ni-Co-C₆H₁₃NO₅

En la figura 4.45 se observan resultado de nanotubos carbono utilizando catalizador níquel cobalto funcionalizados con glucosamina se pueden apreciar las bandas características de un crecimiento de NTC. Lo primero las bandas D defectos que aparecen entre 1350cm^{-1} y otra banda G 1650cm^{-1} . Por lo que la relación intensidad I_D/I_G 1.14 confirma ensanchamiento bandas por introducción de glucosamina sobre NTC. Esta relaciones mayor al compararla con hierro-cobalto. Estudios previos realizados por Jinxue Guo y colaboradores [115]. que confirmaron la introducción de glucosamina en el NTC.

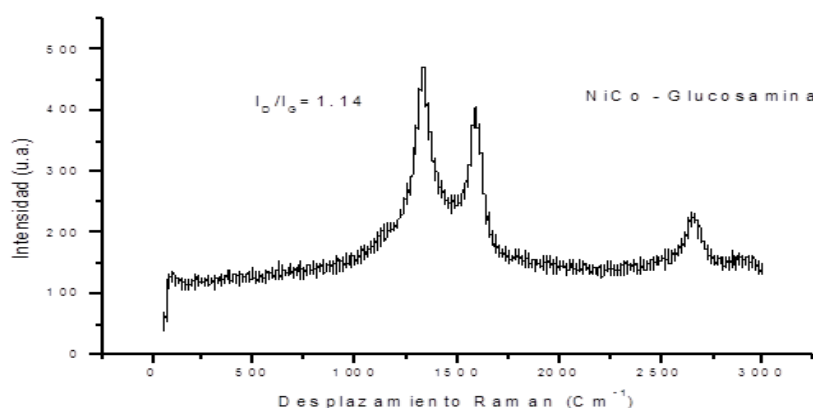


Figura 4.45. Espectroscopia Raman níquel-cobalto funcionalizado glucosamina.

4.1.2.37. NTC- Co-N₂-C₆H₁₃NO₅

En la figura 4.46 se observan resultado de Raman para nanotubos carbono utilizando catalizador cobalto nitrógeno funcionalizados con glucosamina Luego se observa una banda D aproximadamente en 1350cm^{-1} , atribuible a defectos

NTC, otra banda G 1650cm^{-1} corresponde a vibración fundamental de primer orden. El índice I_D/I_G 0.91 lo que indica la presencia de glucosamina sobre NTC.

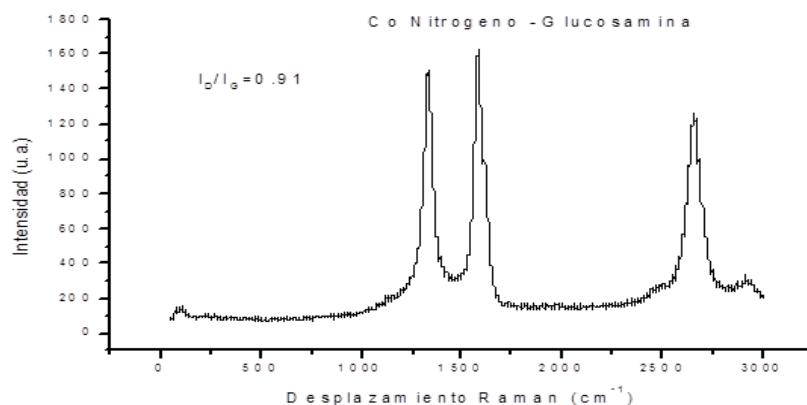


Figura 4.46. Espectroscopia Raman cobalto nitrógeno funcionalizado glucosamina.

4.1.2.38. NTC- Ni-N₂-C₆H₁₃NO₅

En la figura 4.47 se observan resultado Raman de nanotubos carbono utilizando catalizador níquel nitrógeno funcionalizados con glucosamina se pueden apreciar las bandas características de un crecimiento de NTC. La primera aparece a 1350cm^{-1} y otra 1650cm^{-1} , se observa ensanchamiento entre las bandas. La relación de intensidad para las bandas I_D/I_G 1.14 nos confirma la presencia de glucosamina sobre NTC.

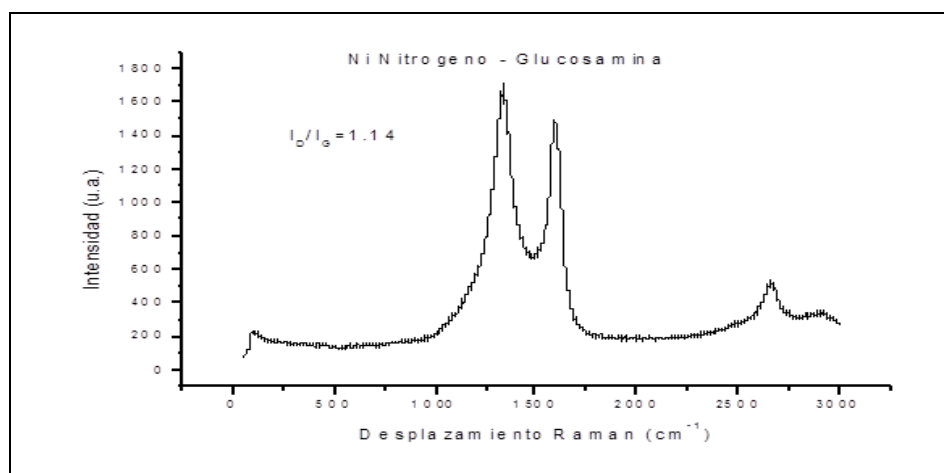


Figura 4.47. Espectroscopia Raman níquel nitrógeno funcionalizado glucosamina. En la tabla 4.1 se observa la relaciones de intensidad de las bandas I_D/I_G en el cual se puede determinar que aumentan para NTC funcionalizados para cobalto funcionalizado con aluminio, hierro-cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdúico, hierro-cobalto funcionalizado con ftalato de ácido potásico,

níquel cobalto funcionalizado con melanina, Cobalto funcionalizado con glucosamina, níquel nitrógeno funcionalizado con ácido carboxílico, níquel funcionalizado con ácido bórico, níquel funcionalizado con fosfatidilcolina, níquel nitrógeno funcionalizado con fosfatidilcolina observándose un ensanchamiento de las bandas y desplazamiento a altas frecuencias; para los NTC prístinos la relación de intensidad I_D/I_G fue menor ya que se presentó menos impurezas lo que mostro nanotubos de buena calidad.

Tabla 4.1. Raman para NTC Prístinos –Funcionalizados

NTC	Relación I_D/I_G
NTC-Ni	0.41
NTC-Fe-Co	0.93
NTC-Ni-Co	1.0
NTC-Co- $Al_2(SO_4)_3$	1.15
NTC-Fe-Co- $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$	1.2
NTC-Ni- H_3BO_3	1.28
Ni-Co-NTC- $C_3H_6N_6$	1.16
NTC-Fe-Co- $C_8H_5O_4K$	1.81
NTC-Ni- N_2-COOH	1.49
NTC-Ni-fosfatidilcolina	1.18
NTC-Ni- N_2 -fosfatidilcolina	1.15
NTC Co- $C_6H_{13}NO_5$	1.31

4.1.3. ESPRECTOSCOPIA INFRARROJA

4.1.3.1. NTC-Ni

En la figura 4.48 se logran observar las señales de estiramiento de C-H sp_3 (CH_2 y CH_3) las cuales presentan muy baja intensidad a $2922.41cm^{-1}$ y $2840.51cm^{-1}$. La señal de $3327.58cm^{-1}$ puede corresponder al estiramiento del enlace O-H asociado a un grupo silanol, lo cual se puede corroborar con el estiramiento asimétrico y simétrico Si-O-Si a $1082.03cm^{-1}$ y $793.96cm^{-1}$ respectivamente, además de la flexión Si-O-Si a $473.64cm^{-1}$. Cabe anotar que en la muestra hay presencia de agua lo que se corrobora con la banda asociada al grupo OH del agua que aparece a $1623.78cm^{-1}$ que además puede contribuir a la señal que se presenta a $3327.58cm^{-1}$.

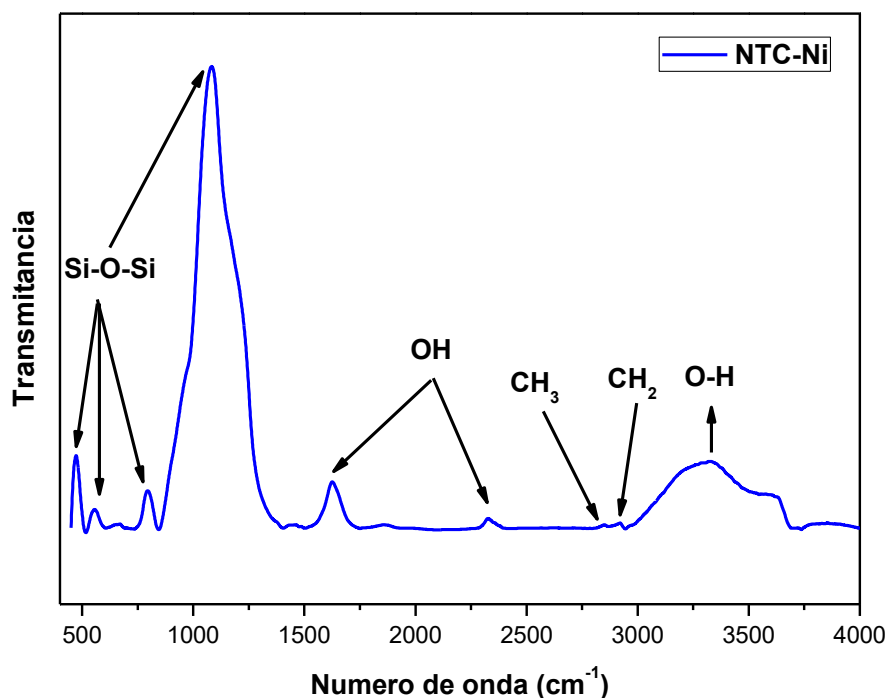


Figura 4.48. Espectro infrarrojo de níquel sin funcionalizar.

4.1.3.2. NTC-Fe-Co

En la figura 4.49 se logran observar las señales de estiramiento de C-H sp^3 (CH₂ y CH₃) las cuales presentan muy baja intensidad a 2918.10 cm^{-1} y 2844.82 cm^{-1} . La señal de 3383.62 cm^{-1} puede corresponder al estiramiento del enlace O-H asociado a un grupo silanol, lo cual se puede corroborar con la extensión asimétrica Si-O-Si a 1082.03 cm^{-1} y 793.96 cm^{-1} respectivamente además de la flexión Si-O-Si a 471.49 cm^{-1} . Cabe anotar que en la muestra hay presencia de agua lo que se corrobora con la banda asociada al grupo OH del agua que aparece a 1625.93 cm^{-1} que además puede contribuir a la señal que se presenta 3383.62 cm^{-1} . Resultado FTIR comprable al encontrado por Manoj Pudukudy y colaboradores [116], mostraron que las bandas entre 1000-1300 cm^{-1} son atribuidas a estiramiento vibración asimétrica Si-O-Si, bandas 468 cm^{-1} y 804 cm^{-1} vibración estiramiento simétrica y asimétrica de Si-O. Además banda 3000-3700 cm^{-1} vibración simétrica debido al grupo silanol.

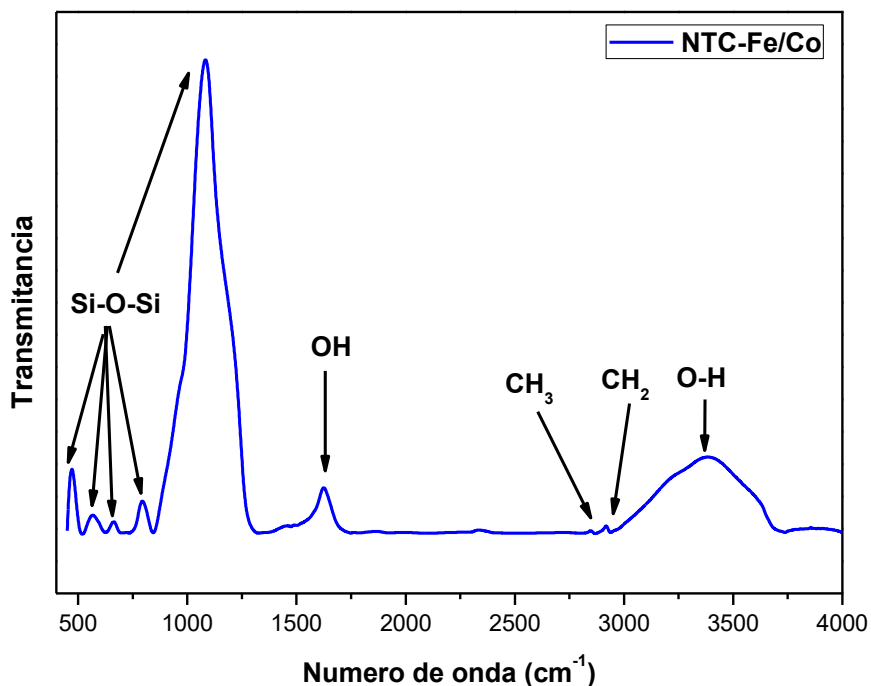


Figura 4.49. Espectro infrarrojo de hierro- cobalto sin funcionalizar.

4.1.3.3. NTC-Ni-Co

En la figura 4.50 se logran observar las señales de estiramiento de C-H sp_3 (CH_2 y CH_3) las cuales presentan muy baja intensidad a 2913.79cm^{-1} y 2844.82cm^{-1} . La señal de 3336.20cm^{-1} puede corresponder al estiramiento del enlace O-H asociado a un grupo silanol, lo cual se puede corroborar con la extensión asimétrica Si-O-Si a 1086.33cm^{-1} y 791.81cm^{-1} respectivamente además de la flexión Si-O-Si a 471.49cm^{-1} . Cabe anotar que en la muestra hay presencia de agua lo que se corrobora con la banda asociada al grupo OH del agua que aparece a 1621.63cm^{-1} que además puede contribuir a la señal que se presenta 3336.20cm^{-1} . Estudios realizados por Manoj Pudukudy y colaboradores[116], mostraron que las bandas entre $1000\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ son atribuidas a estiramiento vibración asimétrica Si-O-Si, bandas 468cm^{-1} y 804cm^{-1} vibración estiramiento asimétrica y simétrica de Si-O. Además banda $3000\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ vibración simétrica debido al grupo silanol.

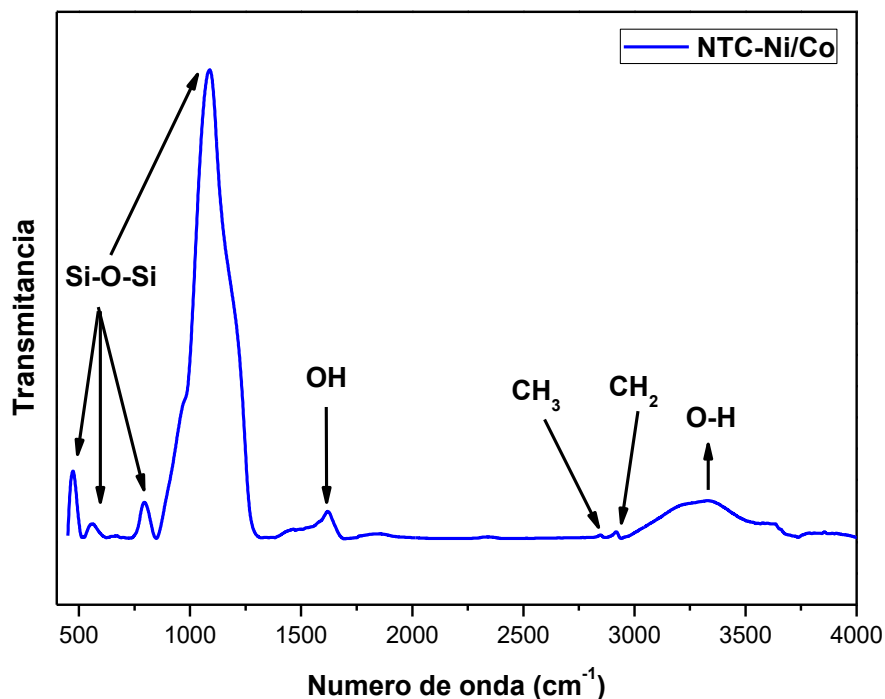


Figura 4.50. Espectro infrarrojo de níquel cobalto sin funcionalizar.

4.1.3.4. NTC- Co-COOH

En la figura 4.51 se logran observar las señales de estiramiento de C-H sp_3 (CH_2 y CH_3) las cuales presentan muy baja intensidad a 2918.10cm^{-1} y 2849.13cm^{-1} lo que se corrobora con la señal correspondiente a una flexión simétrica del modo sombrilla a 1385.15cm^{-1} del enlace C- CH_3 . La señal de 3413.79cm^{-1} puede corresponder al estiramiento del enlace O-H asociado a un grupo silanol, lo cual se puede corroborar con la extensión asimétrica Si-O-Si a 1082.03cm^{-1} y 796.11cm^{-1} respectivamente además de la extensión Si-O a 965.95cm^{-1} y la flexión Si-O-Si a 471.49cm^{-1} . Cabe anotar que en la muestra hay presencia de agua lo que se corrobora con la banda asociada al grupo OH del agua que aparece a 1634.53cm^{-1} que además puede contribuir a la señal que se presenta 3413.79cm^{-1} .

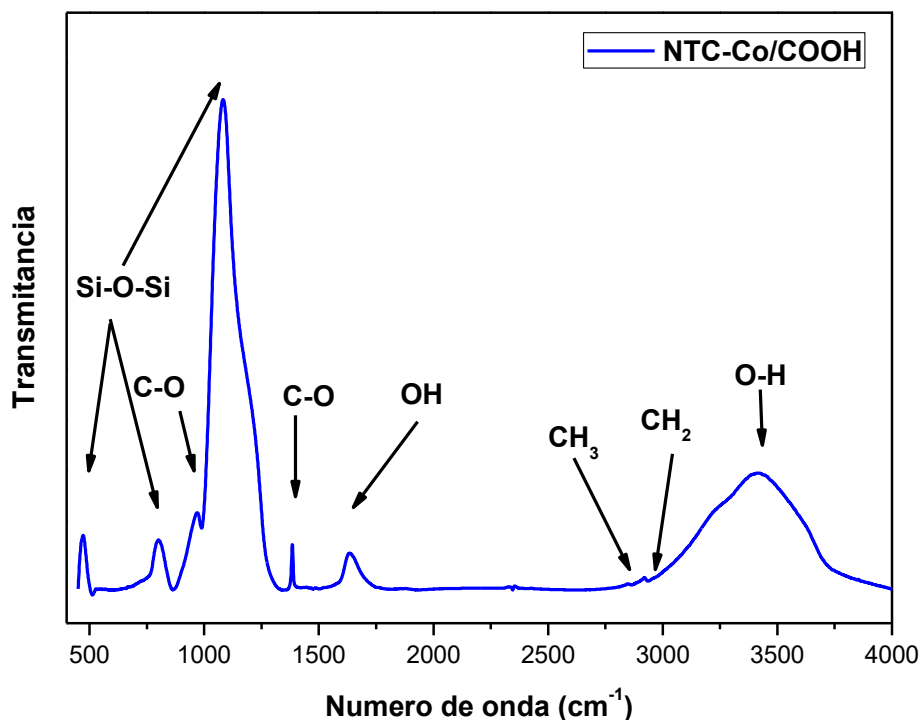


Figura 4.51. Espectro infrarrojo de cobalto funcionalizado con ácido carboxílico.

4.1.3.5. NTC-Ni-Co-Fe-Co-CH₂(R) CH (R') CH₂OPO (OH) O (CH₂)₂N (OH) (CH₃)₃.

En la figura 4.52 se observa la funcionalización de la fosfatidilcolina en presencia de catalizadores níquel, cobalto, cobalto-hierro no hubo desplazamientos de las bandas, se obtiene una doble vibración PCOCH₂ mostrando absorbancias 1100 y 1300cm⁻¹, estrecha vibración C (CH₃)₃ con absorbancia 1400cm⁻¹, estiramiento C=C con absorbancia 1600cm⁻¹, estrecha vibración con grupo carbonilo C=O con absorbancia 1800cm⁻¹, estiramiento CH₂N absorbancia 2700cm⁻¹, estrecha vibración CH con absorbancia 2900 y 3000cm⁻¹. Estudios previos realizados por Lieize Zhu y colaboradores [24]. mostraron la presencia de la fosfatidilcolina en NTC

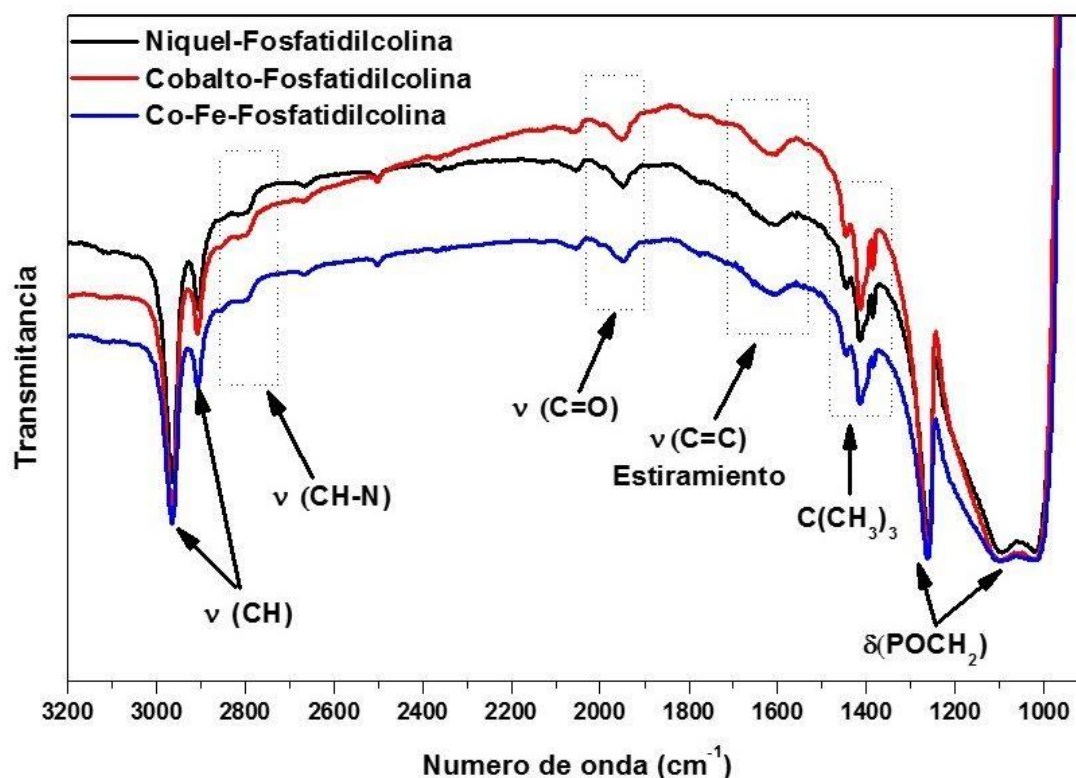


Figura 4.52. Espectro infrarrojo de níquel, cobalto, hierro-cobalto funcionalizados con fosfatidilcolina.

4.1.3.6. NTC-Co-C₆H₁₃NO₅.

En la figura 4.53 se logran observar las señales de estiramiento de C-H sp₃ (CH₂ y CH₃) las cuales presentan muy baja intensidad a 2918.10cm⁻¹ y 2840.51cm⁻¹ lo que se corrobora con la señal correspondiente a una flexión simétrica del modo sombrilla a 1383.00cm⁻¹ del enlace C-CH₃. La señal de 3461.20cm⁻¹ puede corresponder al estiramiento del enlace O-H asociado a un grupo silanol, lo cual se puede corroborar con la extensión asimétrica Si-O-Si a 1077.73cm⁻¹ y simétrica a 804.71cm⁻¹ respectivamente además de la extensión Si-O a 965.95cm⁻¹ y la flexión Si-O-Si a 471.49cm⁻¹. La señal de 3461.20cm⁻¹ podría estar superpuesta con una señal correspondiente a una amina primaria ya que esta presenta una forma ensanchada que es irregular, además a 1645.28cm⁻¹ se presenta una banda asociada posiblemente a la extensión NH₂ de una amina primaria, también podría esperarse que la extensión C-N de la amina primaria este superpuesta con la señal de 1077.73 cm⁻¹ de la sílica, por lo tanto podría esperarse que en esta muestra halla presencia del grupo funcional NH₂.

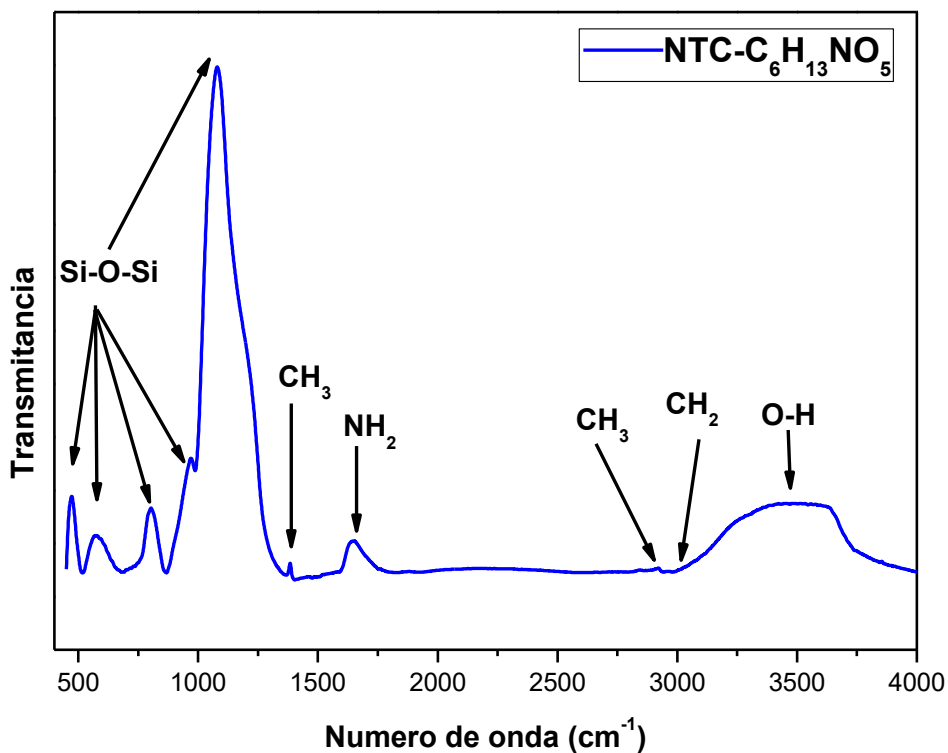


Figura 4.53. Espectro infrarrojo de cobalto, funcionalizado con glucosamina.

4.1.4. ANGULO CONTACTO (MOJABILIDAD)

Las medidas de ángulo de contacto fueron realizada para NTC sin funcionalizar y funcionalizados por dopaje, ruta química mostrando los resultados de las medidas a 9 segundos de exposición para las lipoproteínas LDL a 0, 2 y 18 horas de oxidación.

4.1.4.1. NTC-Ni

El ángulo de contacto se realizó con NTC sin funcionalizar y catalizados níquel (tabla 4.2 y figura 4.54), presentando una mojabilidad alta a 0,2 y 18h, con un ángulo 18h (39.0 °), como material sin funcionalizar no interacciona con LDL sin oxidar y oxidadas

Tabla 4.2. Ángulo de contacto de pastillas níquel sin funcionalizar a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H

Ángulo de contacto en el tiempo					
a) NTC-Ni(0H LDL)		b) NTC-Ni (2H LDL)		c) NTC-Ni (18H LDL)	
Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo(s)	Ángulo(°)	Tiempo (s)	Ángulo(°)

1	52.0	1	68.0	1	66.1
3	45.1	3	38.9	3	47.4
6	42.4	6	34.7	6	48.0
9	38.4	9	31.6	9	39.0

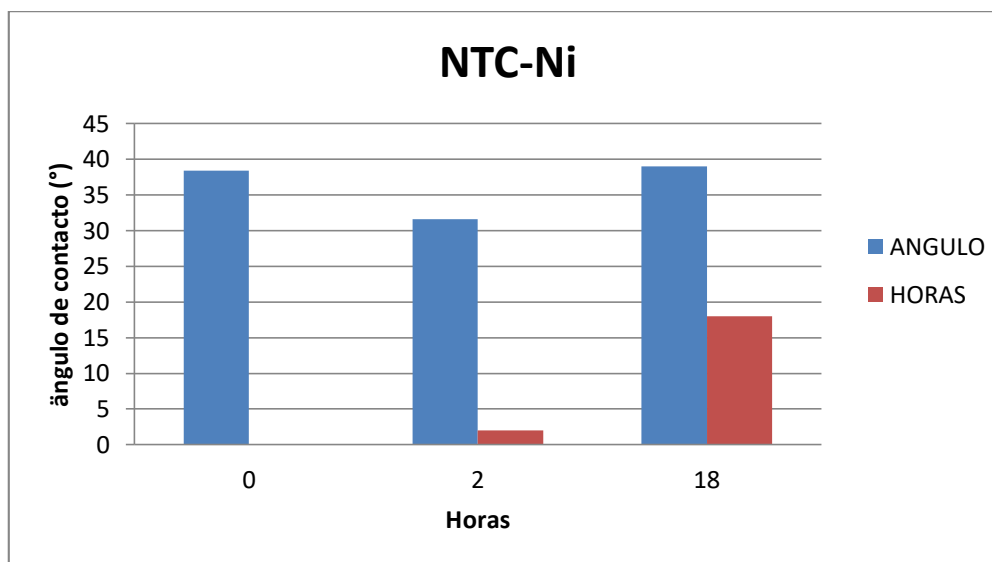


Figura 4.54. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición níquel sin funcionalizar

4.1.4.2. NTC-Ni- $Al_2(SO_4)_3$.

El ángulo de contacto se realizó con los NTC funcionalizados con aluminio y catalizados níquel (la tabla 4.3 y figura 4.55), se observa una menor fuerza de adhesión y mayor tensión superficial con un ángulo de contacto a las dos horas (179.8 °), como material de recubrimiento modifica la interacción de LDL medianamente oxidadas, evitando que lleguen las LDL a una adhesión completa al estar en contacto con los NTC modificados.

Tabla 4.3. Ángulo de contacto de pastillas níquel funcionalizado con aluminio a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.

Ángulo de contacto en el tiempo					
a) NTC- Ni - $Al_2(SO_4)_3$. (0H LDL)		b) NTC-Ni - $Al_2(SO_4)_3$ (2H LDL)		c) NTC- $Al_2(SO_4)_3$ (18H LDL)	
Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo(s)	Ángulo(°)	Tiempo (s)	Ángulo(°)
1	30.7	1	117.1	1	87.9
3	46.3	3	179.9	3	82.6
6	50.3	6	46.5	6	64.9
9	46.7	9	179.8	9	53.7

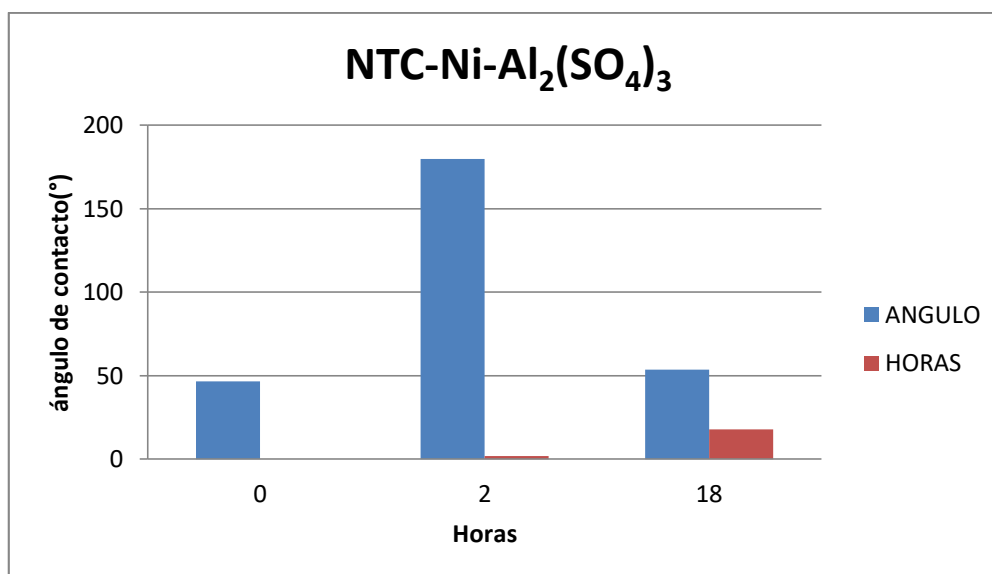


Figura 4.55. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición níquel funcionalizado con aluminio.

4.1.4.3. NTC-Co- Al₂ (SO₄)₃.

El ángulo de contacto se realizó con los NTC funcionalizados con aluminio y catalizados cobalto (la tabla 4.4 y figura 4.56), se mostró una mojabilidad completa a las 18h con un ángulo (59.9°), como material de recubrimiento no cambia el comportamiento superficial del NTC por lo que no hay interacción con LDL.

Tabla 4.4. Ángulo de contacto de pastillas cobalto funcionalizado con aluminio a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.

Ángulo de contacto en el tiempo					
a) NTC- Co - Al ₂ (SO ₄) ₃ . (0H LDL)		b) NTC- Co - Al ₂ (SO ₄) ₃ . (2H LDL)		c) NTC- Co - Al ₂ (SO ₄) ₃ . (18H LDL)	
Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo(s)	Ángulo(°)	Tiempo (S)	Ángulo(°)
1	44.9	1	179.9	1	88.6
3	39.9	3	27.8	3	73.8
6	30.2	6	20.4	6	63.8
9	18.5	9	14.3	9	59.9

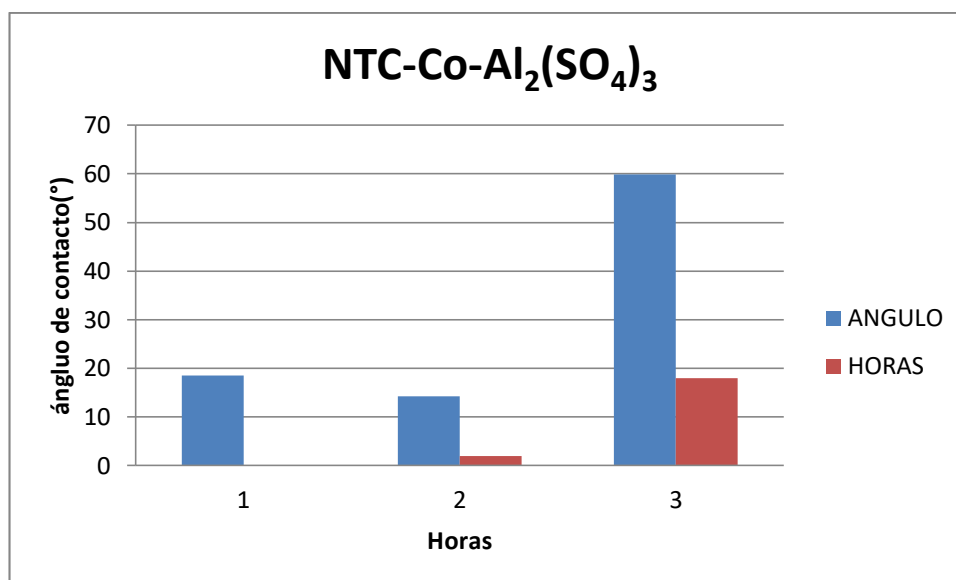


Figura 4.56. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición cobalto funcionalizado con aluminio.

4.1.4.4. NTC-Fe-Co- Al₂ (SO₄)₃.

El ángulo de contacto se realizó con los NTC funcionalizados con aluminio y catalizados hierro-cobalto (la tabla 4.5 y figura 4.57), presentándose una menor fuerza de adhesión y mayor tensión superficial a 0 horas con un ángulo (97.6°), cuando no hay oxidación de las LDL, con una mojabilidad completa a las dieciocho horas. Se observa no hay cambio en la superficie del NTC al estar contacto con lipoproteína mediana y altamente oxidada.

Tabla 4.5. Ángulo de contacto de pastillas hierro-cobalto funcionalizado con aluminio a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.

Ángulo de contacto en el tiempo					
a)NTC-Fe-Co-Al ₂ (SO ₄) ₃ (0H LDL)		b)NTC-Fe-Co-Al ₂ (SO ₄) ₃ (0H LDL)		c)NTC-Fe-Co-Al ₂ (SO ₄) ₃ (0H LDL)	
Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo(s)	Ángulo(°)	Tiempo (S)	Ángulo(°)
1	39.2	1	38.0	1	53.2
3	80.2	3	37.2	3	56.1
6	44.3	6	34.0	6	0
9	97.6	9	23.5	9	0

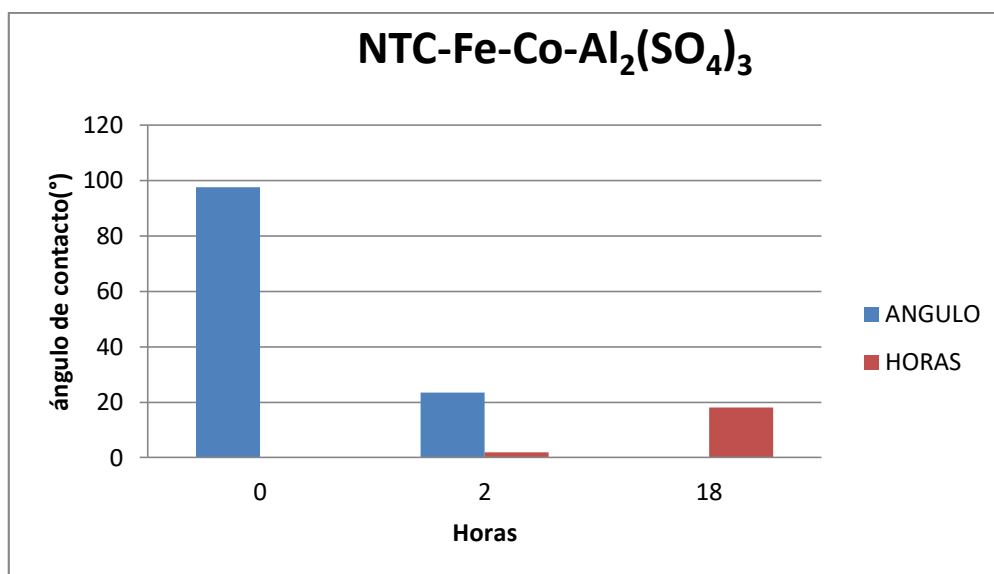


Figura 4.57. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición hierro-cobalto funcionalizado con aluminio.

4.1.4.5. NTC- Co- H₃ [P (Mo₃O₁₀)₄]

El ángulo de contacto se realizó con los NTC funcionalizados con ácido fosfomolibdúrico y catalizados cobalto (En la tabla 4.6 y figura 4.58). Observándose una mojabilidad alta a las dos y las dieciocho 18h, con un ángulo (84.9°), no hay modificación de la superficie del NTC funcionalizado al estar en contacto con las LDL presentándose mayor adhesión y menor tensión superficial.

Tabla 4.6. Ángulo de contacto de pastillas cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdúrico a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.

Ángulo de contacto en el tiempo					
a)NTC- Co- H ₃ [P (Mo ₃ O ₁₀) ₄] (0 HLDL)		b)NTC-Co-H ₃ [P (Mo ₃ O ₁₀) ₄] (2 HLDL)		c)NTC- Co- H ₃ [P (Mo ₃ O ₁₀) ₄] (18 H LDL)	
Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo (s)	Ángulo(°)
1	45.9	1	74.6	1	73
3	40.3	3	55.1	3	82.3
6	58.7	6	0	6	90.0
9	43.7	9	0	9	84.9

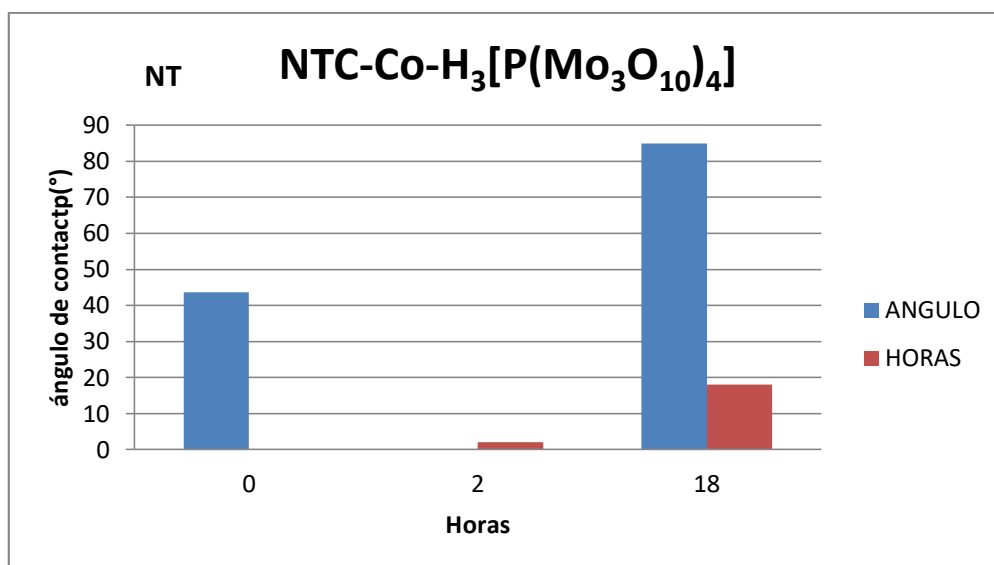


Figura 4.58. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdico.

4.1.4.6. NTC-Fe- Co- H₃ [P (Mo₃O₁₀)₄]

El ángulo de contacto se realizó con NTC funcionalizados con ácido fosfomolibdico y catalizados hierro-cobalto (la tabla 4.7 y figura 4.59), presentando una mojabilidad alta a las dos horas con un ángulo de (58.2°),no hay modificación en la superficie del NTC funcionalizado que repela las lipoproteínas.

Tabla 4.7.Ángulo de contacto de pastillas hierro-cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdico a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.

Ángulo de contacto en el tiempo					
a)NTC-Fe-Co-H ₃ [P (Mo ₃ O ₁₀) ₄] (0 HLDL)		b)NTC-Fe-Co-H ₃ [P (Mo ₃ O ₁₀) ₄] (2H LDL)		c)NTC-Fe-Co-H ₃ [P (Mo ₃ O ₁₀) ₄] (18H LDL)	
Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo(s)	Ángulo(°)	Tiempo (s)	Ángulo(°)
1	64	1	66.6	1	62.4
3	59.8	3	59.6	3	31.0
6	61.6	6	52.8	6	33.2
9	6.5	9	58.2	9	29.9

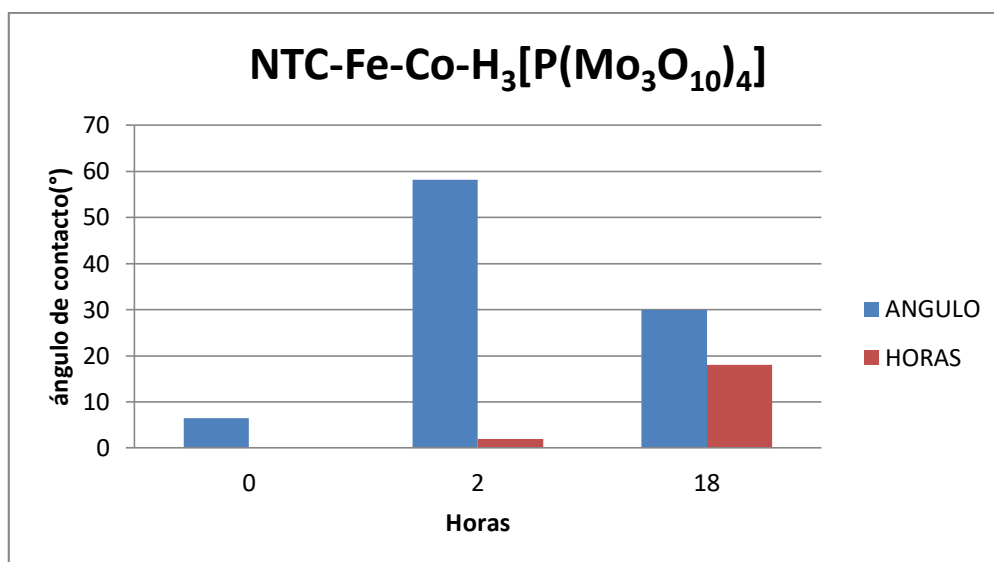


Figura 4.59. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición hierro-cobalto funcionalizado con ácido fosfomolibdico.

4.1.4.7. NTC-FeCo-H₃BO₃.

El ángulo de contacto se realizó con los NTC funcionalizados con ácido bórico y catalizados hierro-cobalto (la tabla 4.8 y figura 4.60), presentando una menor fuerza de adhesión y mayor tensión superficial a las dieciocho horas con un ángulo (134.6°), como material de recubrimiento modifica la superficie del NTC, existiendo una repulsión al contacto LDL altamente oxidadas, se debe considerar como una opción terapéutica realizando estudios previos de biocompatibilidad.

Tabla 4.8. Ángulo de contacto de pastillas hierro-cobalto funcionalizado con ácido bórico a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.

Ángulo de contacto en el tiempo					
a)NTC-FeCo-H ₃ BO ₃ (0H LDL)		b)NTC-FeCo-H ₃ BO ₃ (2H LDL)		c)NTC-FeCo-H ₃ BO ₃ (18H LDL)	
Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo(s)	Ángulo(°)	Tiempo (s)	Ángulo(°)
1	35.8	1	85.2	1	25.6
3	117.2	3	84.6	3	141.7
6	113.6	6	0	6	135.5
9	113.2	9	0	9	134.6

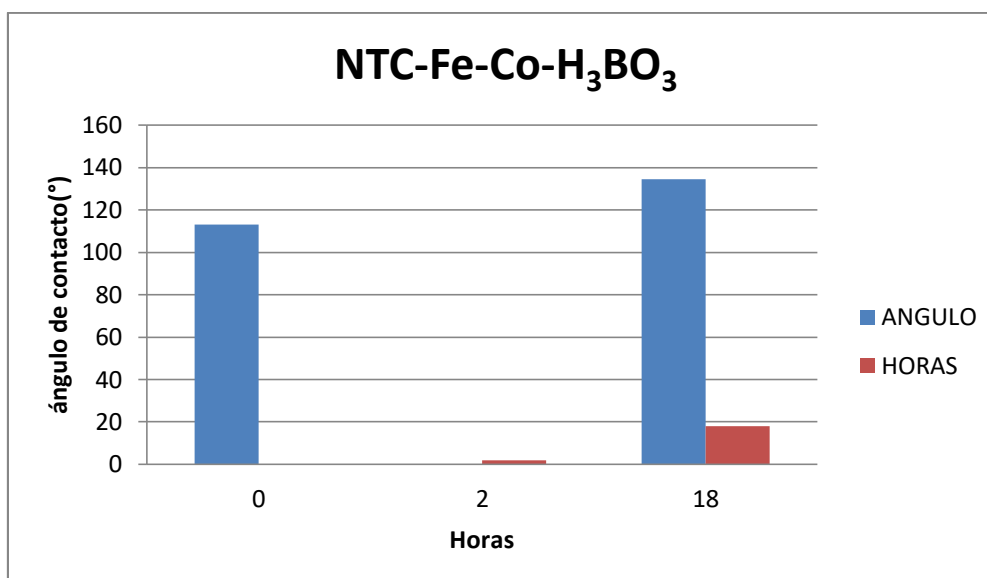


Figura 4.60. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición hierro-cobalto funcionalizado con ácido bórico.

4.1.4.8. NTC-Co-COOH

El ángulo de contacto se realizó con los NTC funcionalizados con ácido carboxílico y catalizados con cobalto (la tabla 4.9 y figura 4.61), presentaron una menor fuerza de adhesión y mayor tensión superficial a las cero horas con un ángulo (121.3 °), el ácido carboxílico como agente dopante actúa sobre la LDL nativa sin modificación estructural

Tabla 4.9. Ángulo de contacto de pastillas cobalto funcionalizado con ácido carboxílico a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.

Ángulo de contacto en el tiempo

a) NTC-Co-COOH (0H LDL)		b) NTC-Co-COOH (2H LDL)		c) NTC-Co-COOH (18H LDL)	
Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo(s)	Ángulo(°)	Tiempo (s)	Ángulo(°)
1	91.1	1	97.5	1	85.6
3	124.8	3	92.0	3	81.1
6	121.5	6	98.4	6	85.0
9	121.3	9	101.9	9	85.1

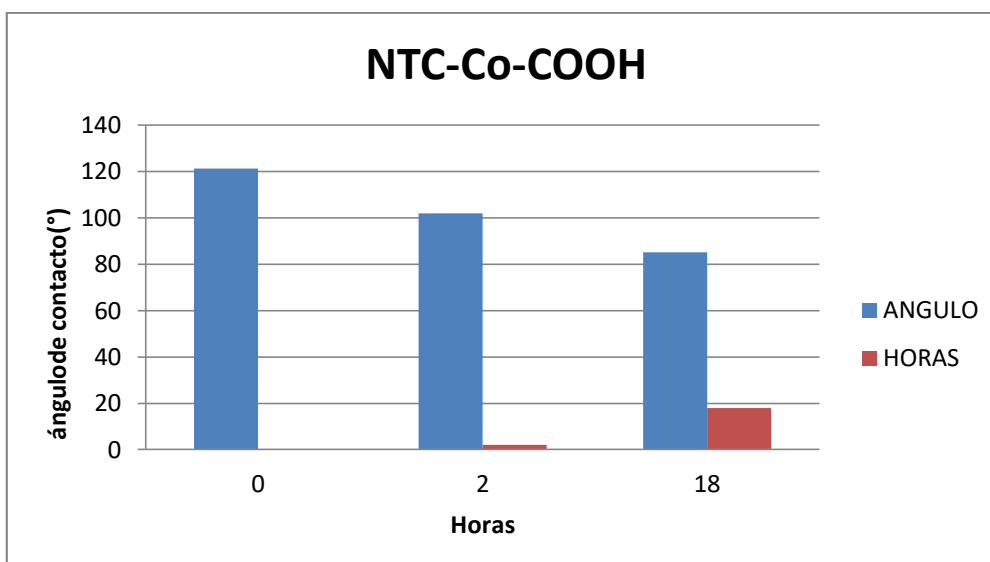


Figura 4.61. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición cobalto funcionalizado con ácido carboxílico.

4.1.4.9 NTC- Fe-Co-CH₂(R) CH (R') CH₂OPO (OH) O (CH₂)₂N (OH) (CH₃)₃.

El ángulo de contacto se realizó con los NTC funcionalizados con fosfatidilcolina y catalizados con Fe-Co a 9 segundos de exposición para LDL 0, 2 y 18 horas de oxidación.(tabla 4.10 y figura 4.62), presentando menor fuerza de adhesión y mayor tensión superficial a las cero horas con un ángulo 105.5°, además, se observan cambios en el comportamiento superficial de NTC mejorando sus propiedades, como material de recubrimiento hay repulsión a las LDL sin oxidar, lo que puede sugerir que estos biomateriales pueden ser usados en el tratamiento de la aterosclerosis.

Tabla 4.10. Ángulo de contacto de pastillas hierro-cobalto funcionalizado con fosfatidilcolina a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.

Ángulo de contacto en el tiempo					
a)NTC- Fe-Co-CH ₂ (R) CH (R') CH ₂ OPO (OH) O (CH ₂) ₂ N (OH) (CH ₃) ₃ .(0H LDL)		b)NTC- Fe-Co-CH ₂ (R) CH (R') CH ₂ OPO (OH) O (CH ₂) ₂ N (OH) (CH ₃) ₃ .(2H LDL)		c)NTC- Fe-Co-CH ₂ (R) CH (R') CH ₂ OPO (OH) O (CH ₂) ₂ N (OH) (CH ₃) ₃ .(18H LDL)	
Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo(s)	Ángulo(°)	Tiempo (s)	Ángulo(°)
1	10.5	1	34.8	1	76.8
3	105.7	3	96.7	3	69.3
6	102.0	6	86.3	6	66.3
9	105.5	9	82.0	9	62.8

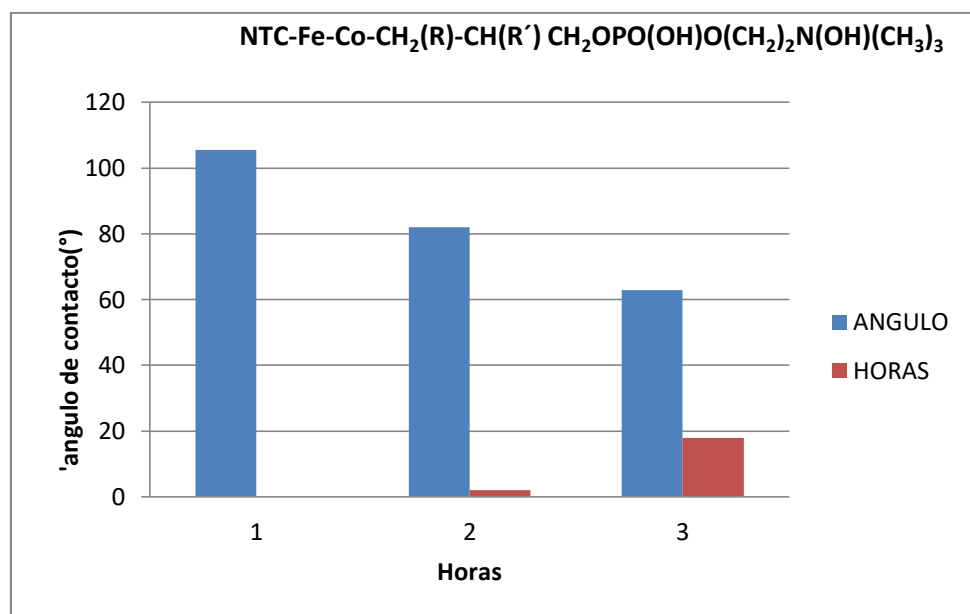


Figura 4.62. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición hierro-cobalto funcionalizado con fosfatidilcolina.

4.1.4.10. NTC- Ni-Co-CH₂(R) CH (R') CH₂OPO (OH) O (CH₂)₂N (OH) (CH₃)₃.

El ángulo de contacto se realizó con los NTC funcionalizados con fosfatidilcolina y catalizados con Ni-Co (la tabla 4.11 y Figura 4.63), presentando una alta mojabilidad en los estados de oxidación de las lipoproteínas, no hay cambio en la estructura superficial del NTC s, sobre las LDL sin oxidar y oxidadas.

Tabla 4.11. Ángulo de contacto de pastillas níquel-cobalto funcionalizado con fosfatidilcolina a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.

Ángulo de contacto en el tiempo					
a) NTC- Ni-Co-CH ₂ (R) CH (R') CH ₂ OPO (OH) O (CH ₂) ₂ N (OH) (CH ₃) ₃ .(0H LDL)		b) NTC- Ni-Co-CH ₂ (R) CH (R') CH ₂ OPO (OH) O (CH ₂) ₂ N (OH) (CH ₃) ₃ .(2H LDL)		c) NTC- Ni-Co-CH ₂ (R) CH (R') CH ₂ OPO (OH) O (CH ₂) ₂ N (OH) (CH ₃) ₃ .(18H LDL)	
Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo(s)	Ángulo(°)	Tiempo (s)	Ángulo(°)
1	87.3	1	36.6	1	0
3	0	3	0	3	0
6	0	6	0	6	0
9	0	9	0	9	0

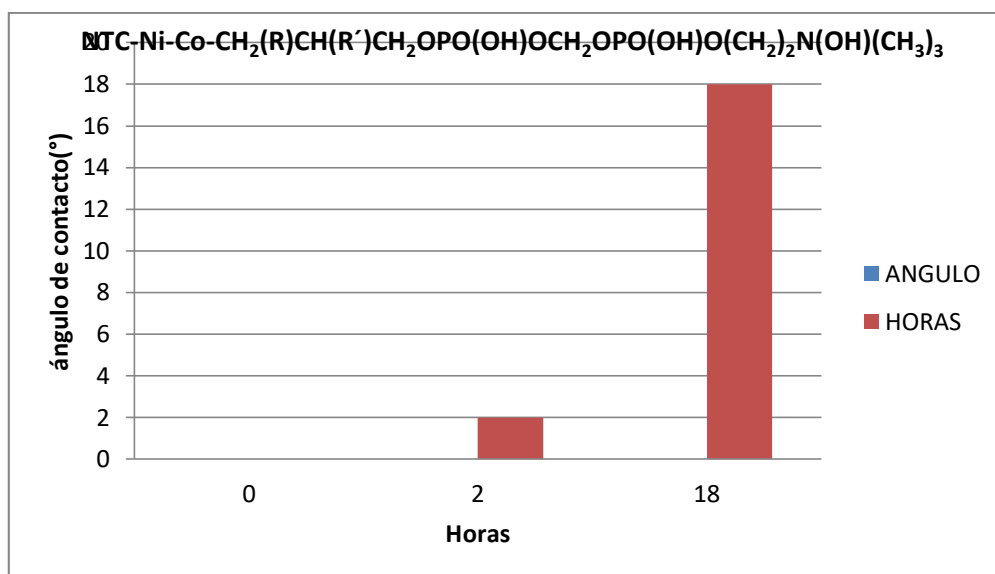


Figura 4.63 Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición níquel-cobalto funcionalizado con fosfatidilcolina.

4.1.4.11. NTC-Ni-C₆H₁₃NO₅

El ángulo de contacto se realizó con los NTC funcionalizados con glucosamina y catalizados con níquel (tabla 4.12 y Figura 4.64), presentando una mojabilidad baja las dos horas con un ángulo de (115.6°), además se observan modificación de la superficie del NTC funcionalizado por alto grado de sulfatación aumentando la densidad de carga incrementando la unión a las LDL

Tabla 4.12. Ángulo de contacto de pastillas níquel funcionalizado con glucosamina a diferentes tiempos a) 0H b) 2H c) 18H.

Ángulo de contacto en el tiempo					
a)NTC-Ni-C ₆ H ₁₃ NO ₅ (0H LDL)		b)NTC-Ni-C ₆ H ₁₃ NO ₅ (2H LDL)		c)NTC-Ni-C ₆ H ₁₃ NO ₅ (18H LDL)	
Tiempo (s)	Ángulo(°)	Tiempo(s)	Ángulo(°)	Tiempo (s)	Ángulo(°)
1	65.3	1	110	1	57.5
3	69.3	3	111	3	103.1
6	63.1	6	118.8	6	88.5
9	65.5	9	115.6	9	96.7

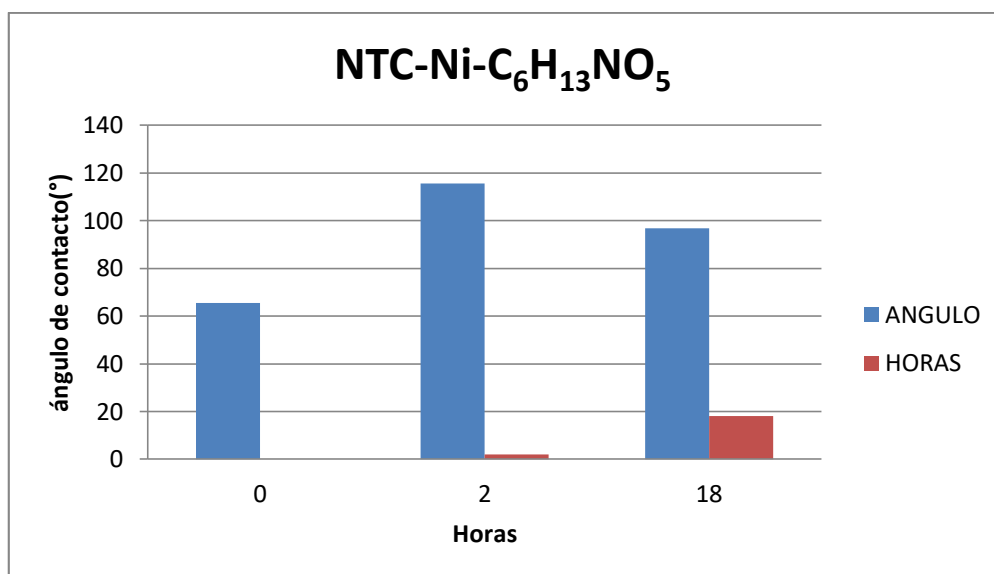


Figura 4.64. Ángulo de contacto a 9 segundos de exposición cobalto funcionalizado con glucosamina.

Figura 4.65 son mostrados los ángulo de contacto a 0h de LDL a 9 segundos de exposición para los diferentes NTC prístinos y funcionalizados, presentando menor fuerza de adhesión y mayor tensión superficial con un ángulo (121.3°) para los NTC crecidos sobre cobalto y funcionalizados con ácido carboxílico, con mojabilidad baja hierro-cobalto con ácido bórico, hierro-cobalto con fosfatidilcolina, hierro-cobalto con aluminio, no mostraron cambios en la superficie para los demás NTC prístinos y funcionalizados en la cual la mojabilidad fue alta.

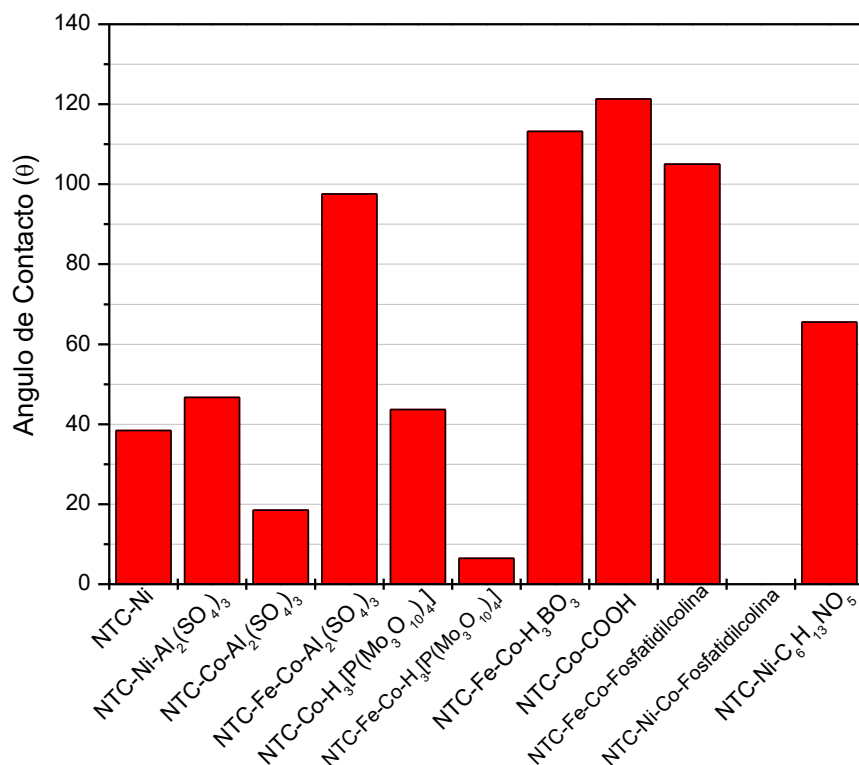


Figura 4.65 ángulos de contacto a 9 segundos exposición a 0H de oxidación NTC prístinos y funcionalizados.

Figura 4.66, son mostrados los ángulos de contacto a las 2 h de oxidación de LDL a 9 segundos exposición para los diferentes NTC prístinos y funcionalizados, presentando una menor fuerza de adhesión y mayor tensión superficial con ángulo (179.8°) para los NTC crecidos sobre níquel funcionalizados con aluminio, mostraron una mojabilidad baja, para níquel funcionalizado con glucosamina, cobalto funcionalizado con ácido carboxílico. Por el contrario los demás NTC prístinos y funcionalizados mostraron mojabilidad alta.

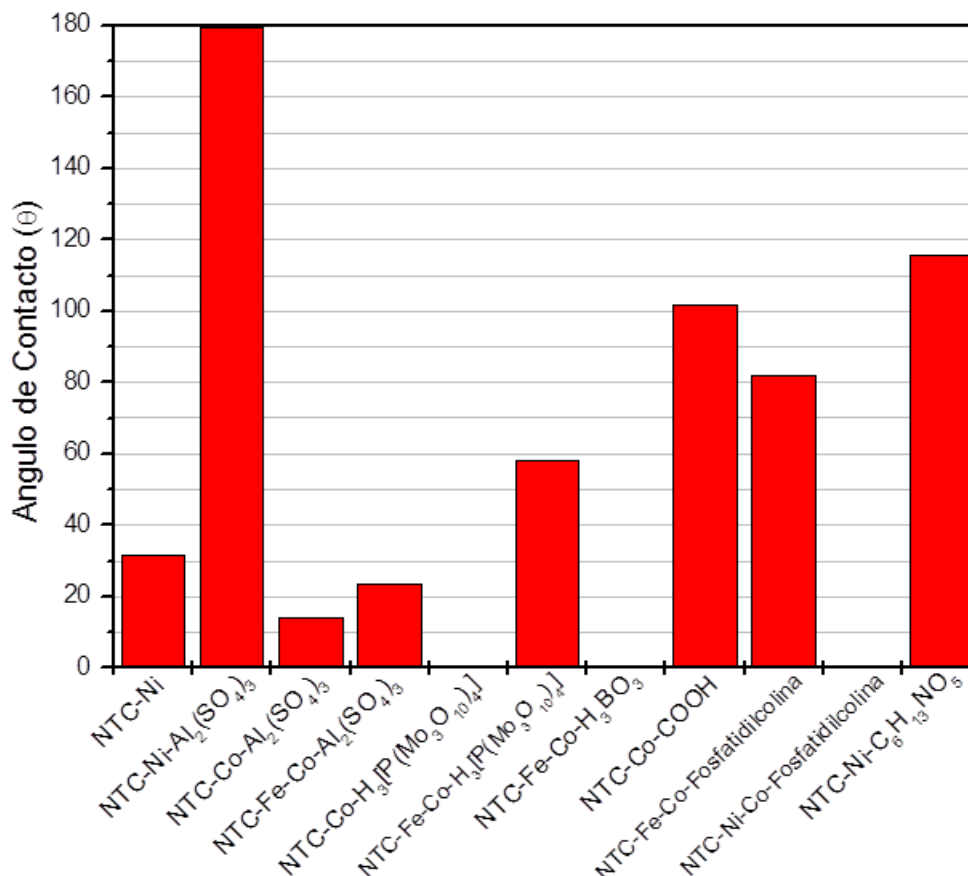


Figura 4.66 ángulos de contacto a 9 segundos exposición a 2H de oxidación NTC prístinos y funcionalizados.

Figura 4.67, son mostrados los ángulos de contacto a 18 h de oxidación de LDL a 9 segundos de exposición para los diferentes NTC prístinos y funcionalizados, presentaron una menor fuerza de adhesión y mayor tensión superficial con un ángulo (134.6°), para los NTC crecidos sobre hierro-cobalto funcionalizados con ácido bórico, con mojabilidad baja para níquel funcionalizado con glucosamina. Los demás NTC prístinos y funcionalizados presentaron mojabilidad alta.

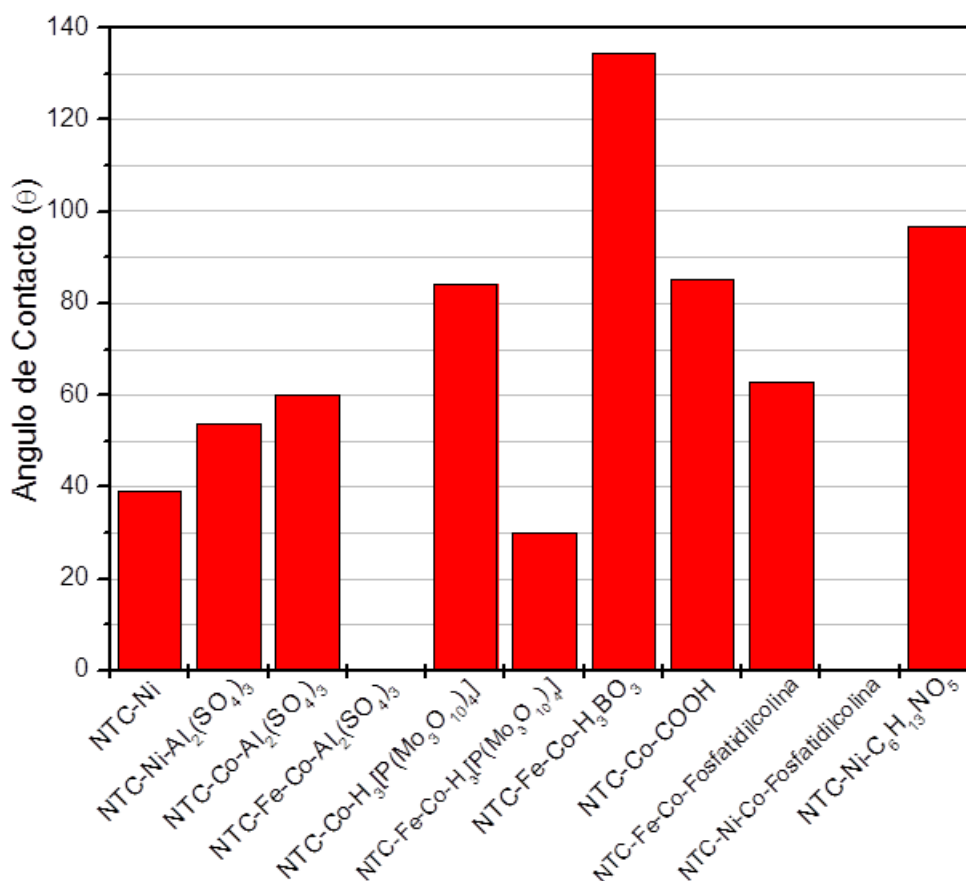


Figura 4.67 ángulos de contacto a 9 segundos exposición a 18H de oxidación NTC prístinos y funcionalizados.

En la tabla 4.13 son mostrados los ángulos de contacto a 9 segundos de exposición para NTC prístinos y funcionalizados a los 2h y 18 de oxidación de lipoproteínas LDL. Las cuales el níquel funcionalizado con aluminio, níquel funcionalizado con glucosamina, cobalto funcionalizado con ácido carboxílico moléculas electronegativas que mostraron ángulo de contacto con una mojabilidad baja a las 2h de oxidación LDL. Los grupos sulfato y carboxílico exhiben aumento de la densidad de la carga y cooperatividad de la carga en la unión de péptidos ricos en lisina-arginina LDL. Estudios previos realizados por Evangelina Chnari y colaboradores[14],determinaron que los grupos sulfato y carboxílico se unen residuos de lisina –arginina en la superficie de la ApoB100 de las LDL mediamente oxidadas, para NTC hierro-cobalto funcionalizado con ácido bórico, níquel funcionalizado con glucosamina moléculas electronegativas mostraron menor fuerza de adhesión y mayor tensión superficial a las 18h con alto grado de oxidación, encontramos

interacción residuos de lisina-arginina de la estructura alterada ApoB 100 de las LDL.

Los NTC níquel funcionalizado con glucosamina presentaron Mojabilidad baja con ángulo de contacto a las 2h y 18h como molécula electronegativas por su radical sulfato aumenta la densidad de la carga y cooperatividad de la carga interacciona con residuos de lisina- arginina de la ApoB 100 mediamente y altamente oxidadas LDL, el cual nos podría sugerir su uso como tratamiento de la aterosclerosis, evitando la acumulación de lipoproteínas y crecimiento de la lesión aterosclerótica .Estudios previos realizados por Evangelina Chnari y colaboradores [14], encontraron que los nanotransportadores aniónicos actúan LDL sin modificar y mediadamente oxidadas.

Tabla 4.13. ángulo contacto a 9 segundos de exposición a 2H y 18H para NTC funcionalizados.

TIPO NTC	2 HORAS	18 HORAS
Ni-NTC- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Mojabilidad baja	Mojabilidad alta
Fe-Co-NTC- H_3BO_3	Mojabilidad alta	Mojabilidad baja
Co-NTC-COOH	Mojabilidad baja	Mojabilidad alta
Ni -NTC- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$	Mojabilidad baja	Mojabilidad baja

CAPÍTULO 5

**CONCLUSIONES Y
TRABAJOS FUTUROS**

CONCLUSIONES

1. Se logró obtener nanotubos de carbono de pared múltiple mediante la técnica CVD, bajo las condiciones de síntesis descritas en la sección de metodología.
2. Los que utilizaron catalizadores bimetálicos cobalto-hierro, níquel cobalto y funcionalizados, con aluminio, ácido fosfomolibdico, melamina, ácido bórico en la micrografía MEB presentaron mayor crecimiento de estructuras enredadas y con menos presencia de catalizador. Para el ftalato ácido potasio el crecimiento de estructura fue mayor para el catalizador hierro cobalto y cobalto.
3. Los ángulos de contacto obtenidos para níquel funcionalizados con aluminio, níquel funcionalizados con glucosamina, cobalto funcionalizados con ácido carboxílico moléculas electronegativas que mostraron ángulo de contacto con una mojabilidad baja a las 2h de oxidación LDL, debido a que los grupos sulfato y carboxílico exhiben aumento de la densidad de la carga y cooperatividad de la carga en la unión de péptidos ricos en lisina-arginina LDL.
4. Para NTC hierro-cobalto funcionalizados con ácido bórico, níquel funcionalizados con glucosamina moléculas electronegativas mostraron menor fuerza de adhesión y mayor tensión superficial a las 18h alto grado de oxidación, encontramos interacción residuos de lisina-arginina de la estructura alterada ApoB 100 de las LDL.
5. Los NTC níquel funcionalizados con glucosamina presentaron una mojabilidad baja con ángulo de contacto a las 2h y 18h como molécula electronegativa debido a su radical sulfato aumenta la densidad de la carga y cooperatividad de la carga interacciona con residuos de lisina-arginina de la ApoB 100 mediamente y altamente oxidadas LDL, el cual nos podría sugerir su uso como tratamiento de la aterosclerosis, evitando la acumulación de lipoproteínas y crecimiento de la lesión ateroesclerótica

TRABAJOS A FUTURO Y LOGROS OBTENIDOS

La siguiente propuesta versa sobre funcionalización de nanotubos de carbono donde se pretende realizar una investigación multidisciplinaria, análisis de citotoxicidad y biocompatibilidad llegando a experimentación in vivo, evaluar directamente el comportamiento del nanotubo de carbono funcionalizados con las lipoproteínas LDL y la placa aterosclerótica.

Se obtuvo la publicación de 2 artículos: a) Sierra JEB, Cornelio JAC, García AG, Osorno JB, Palacio LMH (2016). Modification of Carbon Nanotubes with Electronegativity Molecules to control the Adhesion of Low Density Lipoproteins. *Biochem Physiol* 5:203, doi:10.4172/2168.9652.1000203. y b) Sierra, J. E. B., Cornelio, J. A. C., Palacio, L. M. H., & Osorno, J. B. (2016). INTERACCIÓN DE LIPOPROTEÍNAS DE BAJA DENSIDAD CON NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS Y FUNCIONALIZADOS. *Revista Colombiana de Materiales*, (8), 61-78.

REFERENCIAS

- [1] Cassiani, C. A., & Cabrera, A. G. (2009). Síndromes coronarios agudos: epidemiología y diagnóstico. *Salud Uninorte*, 25(1).
- [2] Mendis, S., Thygesen, K., Kuulasmaa, K., Giampaoli, S., Mähönen, M., Blackett, K. N., & Lisheng, L. (2011). World Health Organization definition of myocardial infarction: 2008–09 revision. *International journal of epidemiology*, 40(1), 139-146.
- [3] Mendoza Beltrán, F. C., Isaza Restrepo, D., Beltrán Pineda, R., Jaramillo Villegas, C., Beltrán Bohórquez, J. R., & Herrera Bertel, M. A. (2008). Guías Colombianas de Cardiología. Síndrome coronario agudo sin elevación del ST (Angina inestable e infarto agudo del miocardio sin elevación del ST). *Rev Colomb Cardiol*, 15(3), 141-232.
- [4] Carmena, R., Duriez, P., & Fruchart, J. C. (2004). Atherogenic lipoprotein particles in atherosclerosis. *Circulation*, 109(23 suppl 1), III-2.
- [5] Nakajima, K., Nakano, T., & Tanaka, A. (2006). The oxidative modification hypothesis of atherosclerosis: the comparison of atherogenic effects on oxidized LDL and remnant lipoproteins in plasma. *Clinica Chimica Acta*, 367(1), 36-47.
- [6] Stocker, R., & Keaney, J. F. (2004). Role of oxidative modifications in atherosclerosis. *Physiological reviews*, 84(4), 1381-1478.
- [7] Balaguer-Malfagón, J. R., Pomar-Domingo, F., Vilar-Herrero, J. V., Planas-del Viejo, A. M., & Pérez-Fernández, E. (2006). Trombosis del stent en la era moderna: incidencia, consecuencias y factores predictores. *Revista española de cardiología*, 59(8), 842-845.
- [8] Kiemeneij, F., Serruys, P. W., Macaya, C., Rutsch, W., Heyndrickx, G., Albertsson, P., ... & Sigwart, U. (2001). Continued benefit of coronary stenting versus balloon angioplasty: five-year clinical follow-up of Benestent-I trial. *Journal of the American College of Cardiology*, 37(6), 1598-1603.

-
- [9] Echeverri, D. (2010). Efectos biológicos de los stents medicados en la circulación coronaria. *Revista Colombiana de Cardiología*, 17(2), 47-55.
- [10] Morice, M. C., Colombo, A., Meier, B., Serruys, P., Tamburino, C., Guagliumi, G., ... & REALITY Trial Investigators. (2006). Sirolimus-vs paclitaxel-eluting stents in de novo coronary artery lesions: the REALITY trial: a randomized controlled trial. *Jama*, 295(8), 895-904..
- [11] Stettler, C., Wandel, S., Allemann, S., Kastrati, A., Morice, M. C., Schömig, A., . & Goy, J. J. (2007). Outcomes associated with drug-eluting and bare-metal stents: a collaborative network meta-analysis. *The Lancet*, 370(9591), 937-948.
- [12] Nebeker, J. R., Virmani, R., Bennett, C. L., Hoffman, J. M., Samore, M. H., Alvarez, J., ... & Yarnold, P. R. (2006). Hypersensitivity cases associated with drug-eluting coronary stents: a review of available cases from the Research on Adverse Drug Events and Reports (RADAR) project. *Journal of the American College of Cardiology*, 47(1), 175-181.
- [13] Aksha, R. (2010). Research paper based on pathology lecture at Medlink and Vet-medlink.
- [14] Chnari, E., Lari, H. B., Tian, L., Uhrich, K. E., & Moghe, P. V. (2005). Nanoscale anionic macromolecules for selective retention of low-density lipoproteins. *Biomaterials*, 26(17), 3749-3758.
- [15] Pakatip Ruenraroengsak, J. M. (2010). Nanosystem Drug Targeting Facing up to Complex realities. *Journal of controlled Release* , 141, 265-276.
- [16] M. Capaldi, V. k. (2011). Research Article Interactions of Carbon nanotubes with Lipid Bilayer Membranes. *Journal of Nanomaterials* (Article ID 830436), 6 pages.
- [17] Gharib. e. (Mar 8,2012). Patent No. US 2012/0058170A1. United States.
- [18] Daniel R. Lewis, K. K. (july/august 2011). Polymer Based Therapeutics Nanoassemblies and Nanoparticles for management of Atherosclerosis.
- [19] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348), 56-58.

-
- [20]Paradise, M., & Goswami, T. (2007). Carbon nanotubes–production and industrial applications. *Materials & Design*, 28(5), 1477-1489.
- [21] Meng, L., Fu, C., & Lu, Q. (2009). Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. *Progress in Natural Science*, 19(7), 801-810.
- [22]Adriana Albini, P. V. (2010). Interactions of single-walled carbon nanotubes with endothelial cells. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* , 6, 277-288.
- [23]Marshall, M. P.-N. (2006). Measurement of functionalized carbon nanotubes carboxylic acid groups using a simple chemical process. *Carbon* , 44 (7), 1137-1141.
- [24]Leize Zhu, Q. J. (2009). Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorlycholine) Functionalized Multi-walled carbon nanotubes:Preparation, Characterization, Solubility and Effects on Blood Coagulation. *Journal of Applied Polymer science* , 113, 351-357.
- [25] Mendis, S., Thygesen, K., Kuulasmaa, K., Giampaoli, S., Mähönen, M., Blackett, K. N., & Lisheng, L. (2011). World Health Organization definition of myocardial infarction: 2008–09 revision. *International journal of epidemiology*, 40(1), 139-146.
- [26]Huayu Tian., Z. T. (2012). Biodegradable Synthetic Polymers:Preparation, Functionalization and Biomedical application. *Progress in Polymer Science* , 37, 237-280.
- [27] Gibbons, G. F. (1990). Assembly and secretion of hepatic very-low-density lipoprotein. *Biochemical Journal*, 268(1), 1-13.
- [28] Brown, M. S., & Goldstein, J. L. (1986). A receptor-mediated pathway for cholesterol homeostasis. *Science*, 232(4746), 34-47.
- [29] Hamilton, C. A. (1997). Low-density lipoprotein and oxidised low-density lipoprotein: their role in the development of atherosclerosis. *Pharmacology & therapeutics*, 74(1), 55-72.

-
- [30] Sotirios Tsimikas, M. Z. (2010). Oxidation-Specific Biomarkers, Lipoprotein(a), and Risk of fatal and Nonfatal Coronary Events. *Journal of the American College of Cardiology* , 56 (12), 946-955.
- [31] de la Peña-Díaz, A., Izaguirre-Avila, R., & Anglés-Cano, E. (2000). Lipoprotein Lp (a) and atherothrombotic disease. *Archives of medical research*, 31(4), 353-359.
- [32] Calvert, G. D., & Abbey, M. (1985). Plasma lipoproteins, apolipoproteins, and proteins concerned with lipid metabolism. *Advances in clinical chemistry*, 24, 217-298.
- [33] Llorente, V., & Badimon, L. (1998). Bases celulares y moleculares de la acumulación de colesterol en la pared vascular y su contribución a la progresión de la lesión aterosclerótica. *Revista Española de Cardiología*, 51(8),
- [34] Marin Garcia Jose., G. M. (2007). Chapter 8 Molecular basis of lipoprotein disorders. Atherogenic and Tromosis. In *Post-Genomic Cardiology* (pp. 211-260). 33-641.
- [35] Braunwald., I. e. Harrison Principios de Medicina Interna Parte 15 Endocrinología y Metabolismo. Sección 3 cardiovascular (17 ed.). USA: interamericana Mac Graw- Hill.
- [36] Pate Mariah., D. V. (2010). Endothelial cell biology: Role in the inflammatory response. *Advance Clinical Chemistry* , 52, 109-125.
- [37] Vaquero, C. (2006). *Procedimientos Endovasculares (Vol. 1)*. Vayadolid: Guidant.
- [38] Psarros, C., Lee, R., Margaritis, M., & Antoniades, C. (2012). Nanomedicine for the prevention, treatment and imaging of atherosclerosis. *Maturitas*, 73(1), 52-60.
- [39] Kiemeneij, F., Serruys, P. W., Macaya, C., Rutsch, W., Heyndrickx, G., Albertsson, P., & Sigwart, U. (2001). Continued benefit of coronary stenting versus balloon angioplasty: five-year clinical follow-up of Benestent-I trial. *Journal of the American College of Cardiology*, 37(6), 1598-1603.

-
- [40]Nebeker, J. R., Virmani, R., Bennett, C. L., Hoffman, J. M., Samore, M. H., Alvarez, J., & Yarnold, P. R. (2006). Hypersensitivity cases associated with drug-eluting coronary stents: a review of available cases from the Research on Adverse Drug Events and Reports (RADAR) project. *Journal of the American College of Cardiology*, 47(1), 175-181.
- [41]Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C. (1996). *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Academic press.
- [42]Mionic, M. e. (2008). Influence of the Catalyst drying process and Catalyst support particle size on the carbon nanotubes produced by CCVD. *Physica Status Solidi* , 245 (10), 1915-1918.
- [43]Hoyos L.M.. (2010). Efectos de los catalizadores Fe, Co, Ni, Mo y sus mezclas soportadas sobre silice sol-gel, para la sintesis de nanotubos de carbono mediante CVD. Tesis de Doctorado Universidad Pontificia Bolivariana . Medellin.
- [44] Homma, Y., Kobayashi, Y., Ogino, T., Takagi, D., Ito, R., Jung, Y. J., & Ajayan, P. M. (2003). Role of transition metal catalysts in single-walled carbon nanotube growth in chemical vapor deposition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(44), 12161-12164.
- [45] Magrez, A.S., Jin Won; Smajda, Rita; Mionić, Marijana; Forró, László, Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth. *Materials*, 2010. 3(11): p. 4871-4891.
- [46]Kakihana, M. (1996). Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 6(1), 7-55.
- [47]Clayton, W. (1926). *Capillary and colloid chemistry*. By Prof. H. Freundlich. Translated by H. Stafford Hatfield, B. Sc., Ph. D. pp. xv+ 883. London: Methuen and Co., Ltd., 1926. Price: 50s. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 45(44), 797-798.

-
- [48]Wiegmann, J. (1980). The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. Von RALPH K. ILLER. New York/Chichester/Brisbane/Toronto: John Wiley & Sons 1979. XXIV, 866 S., Lwd.,£ 39.50. Acta Polymerica, 31(6), 406-406.
- [49] Klein, L. C. (1985). Sol-gel processing of silicates. Annual Review of Materials Science, 15(1), 227-248.
- [50]Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (2012). Chemistry of the Elements. Elsevier.
- [51]Imelik, B., & Viedrine, J. C. (Eds.). (2013). Catalyst characterization: physical techniques for solid materials. Springer Science & Business Media.
- [52]Phillips, M. J. (1988). Proc. 9th Int. Congr. On Catalysis. Calgary.
- [53]Karajanagi, S. S., Yang, H., Asuri, P., Sellitto, E., Dordick, J. S., & Kane, R. S. (2006). Protein-assisted solubilization of single-walled carbon nanotubes. Langmuir, 22(4), 1392-1395.
- [54] Pastor, J. M., Jawhari, T., & Merino, J. C. (2003). Caracterización de materiales polímeros mediante la utilización de la microespectroscopía vibracional (Raman, FTIR y FT-Raman). Revista Iberoamericana de Polímeros, 4(3).
- [55]Oberlin, A., Endo, M., & Koyama, T. (1976). High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers. Carbon, 14(2), 133-135.
- [56]Goldstein, J., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig Jr, A. D., Lyman, C. E., ... & Lifshin, E. (2012). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. Springer Science & Business Media.
- [57]Liu, M., & Cowley, J. M. (1994). Structures of carbon nanotubes studied by HRTEM and nanodiffraction. Ultramicroscopy, 53(4), 333-342.
- [58]Córdoba, E. Z., & Universidad Nacional de Colombia (Medellín). Facultad de Minas. Escuela de Procesos y Energía. (2001). Humectabilidad. Universidad Nacional de Colombia.

-
- [59].Materials Characterization, American Society for Metals (ASM International) (9th ed., Vol. 10). (1986).
- [60]Baudot, C., Tan, C. M., & Kong, J. C. (2010). FTIR spectroscopy as a tool for nano-material characterization. *Infrared Physics & Technology*, 53(6), 434-438
- [61]Jiuling Chen., Q. C. (2012). Influence of surface functionalization via Chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes. *Journal of colloid and Interface Science* , 370, 32-38.
- [62]Yaser Shirazi., M. A. (2011). Effects of different carbon precursors on synthesis of multiwall carbon nanotubes:Purification and functionalization. *Applied Surface Science* , 57, 7357-7367.
- [63]Michael Bradley PhD., F. I. Carbon black Analysis. Thermo Scientific Corporation, Madison,WI,USA
- [64]Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., & Prato, M. (2006). Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical reviews*, 106(3), 1105-1136.
- [65]Marcus, B., Fayette, L., Mermoux, M., Abello, L., & Lucazeau, G. (1994). Analysis of the structure of multi- component carbon films by resonant Raman scattering. *Journal of applied physics*, 76(6), 34
- [66]Pócsik, I., Hundhausen, M., Koós, M., & Ley, L. (1998). Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227, 1083-1086. 63-3470.
- [67]Zhao, X., Ando, Y., Qin, L. C., Kataura, H., Maniwa, Y., & Saito, R. (2002). Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 361(1), 169-174.
- [68]Jorio, A., Souza Filho, A. G., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Saito, R., Hafner, J. H.,... & Pimenta, M. A. (2001). Joint density of electronic states for one isolated single-wall carbon nanotube studied by resonant Raman scattering. *Physical Review B*, 63(24), 245416.

-
- [69]Kataura, H., Kumazawa, Y., Maniwa, Y., Umezue, I., Suzuki, S., Ohtsuka, Y., & Achiba, Y. (1999). Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic metals*, 103(1), 2555-2558.
- [70] Brown, S. D. M., Jorio, A., Corio, P., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Kneipp, K. (2001). Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 63(15), 155414.
- [71]Myers, A. B., & Mathies, R. A. (1987). *Biological Applications of Raman Spectroscopy*: Volume 2: Resonance Raman Spectra of Polyenes and Aromatics, Spiro, TG ed.
- [72]DiLeo, R. A., Landi, B. J., & Raffaele, R. P. (2007). Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Journal of applied physics*, 101(6), 064307.
- [73]Zdrojek, M., Gebicki, W., Jastrzebski, C., Melin, T., & Huczko, A. (2004). Studies of multiwall carbon nanotubes using Raman spectroscopy and atomic force microscopy. In *Solid State Phenomena* (Vol. 99, pp. 265-268). Trans Tech Publications.
- [74]Jorio, A., Souza Filho, A. G., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Swan, A. K., Ünlü, M. S., ... & Saito, R. (2002). G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 65(15), 155412.
- [75]Zhang, Y., Bai, Y., & Yan, B. (2010). Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications. *Drug discovery today*, 15(11), 428-435.
- [76]Mercuri, F., & Sgamellotti, A. (2007). Theoretical investigations on the functionalization of carbon nanotubes. *Inorganica chimica acta*, 360(3), 785-793.
- [77]Liu, X., Chu, P. K., & Ding, C. (2010). Surface nano-functionalization of biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 70(3), 275-302.

-
- [78]Tian, H., Tang, Z., Zhuang, X., Chen, X., & Jing, X. (2012). Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*, 37(2), 237-280.
- [79]Karajanagi, S. S., Yang, H., Asuri, P., Sellitto, E., Dordick, J. S., & Kane, R. S. (2006). Protein-assisted solubilization of single-walled carbon nanotubes. *Langmuir*, 22(4), 1392-1395.
- [80]Meng, L., Fu, C., & Lu, Q. (2009). Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. *Progress in Natural Science*, 19(7), 801-810.
- [81]Davis, J. J., Coleman, K. S., Azamian, B. R., Bagshaw, C. B., & Green, M. L. (2003). Chemical and biochemical sensing with modified single walled carbon nanotubes. *Chemistry—A European Journal*, 9(16), 3732-3739
- [82]Poenitzsch, V. Z., Winters, D. C., Xie, H., Dieckmann, G. R., Dalton, A. B., & Musselman, I. H. (2007). Effect of electron-donating and electron-withdrawing groups on peptide/single-walled carbon nanotube interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 129(47), 14724-14732.
- [83]Numata, M., Asai, M., Kaneko, K., Bae, A. H., Hasegawa, T., Sakurai, K., & Shinkai, S. (2005). Inclusion of cut and as-grown single-walled carbon nanotubes in the helical superstructure of schizophyllan and curdlan (β -1, 3-glucans). *Journal of the American Chemical Society*, 127(16), 5875-5884.
- [84]Chambers, G., Carroll, C., Farrell, G. F., Dalton, A. B., McNamara, M., in het Panhuis, M., & Byrne, H. J. (2003). Characterization of the interaction of gamma cyclodextrin with single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3(6), 843-846.
- [85]Bandyopadhyaya, R., Nativ-Roth, E., Regev, O., & Yerushalmi-Rozen, R. (2002). Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions. *Nano letters*, 2(1), 25-28.
- [86]Nakayama-Ratchford, N., Bangsaruntip, S., Sun, X., Welsher, K., & Dai, H. (2007). Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by fluorescein-polyethylene glycol: supramolecular conjugates with pH-dependent absorbance and fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 129(9), 2448-2449.

[87]Li HP., M. R. (2004). Single-walled carbon nanotubes tethered with porphyrins: Synthesis and photophysical properties. *Adv Mater* , 16 (11), 896-900.

[88]Zhu WH., M. N. (2003). Fluorescent chromophore functionalized single-wall carbon nanotubes with minimal alteration to their characteristic one-dimensional electronic states. *J Mater Chem* , 13 (9), 2196-201

[89]Han L., W. W. (2004). A direct route toward assembly of nanoparticle-carbon nanotube composite materials. *Langmuir* , 20 (14), 6019-25.

[90]Li HP., M. R. (2004). Single-walled carbon nanotubes tethered with porphyrins: Synthesis and photophysical properties. *Adv Mater* , 16 (11), 896-900.

[91]Terrones, M. (2013). Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International materials reviews*.

[92]Ewels, C. P., & Glerup, M. (2005). Nitrogen doping in carbon nanotubes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5(9), 1345-1363.

[93]Zha, J. and H. Roggendorf, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound—ISBN 0-12-134970-5. *Advanced Materials*, 1991. 3(10): p. 522-522

[94]Harutyunyan, A.R., The catalyst for growing single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition method. *Journal of Nanoscience and nanotechnology*, 2009. 9: p. 2480-2495

[95]Garcia-Garcia, A., *Obtención y caracterización teórica y experimental de nanotubos de carbono dopados con diferentes elementos.*, 2010, Centro de Investigacion y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional: Santiago de Querétaro, Qro. p. 230

-
- [96] Magrez, A.S., Jin Won; Smajda, Rita; Mionić, Marijana; Forró, László, Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth. *Materials*, 2010. 3(11): p. 4871-4891.
- [97] Flahaut, E., et al., Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions. *Chemical Physics Letters*, 1999. 300(1–2): p. 236-242.
- [98] Robert Seidel, G.S.D., Eugen Unger, Andrew P. Graham, Maik Liebau, and F. Kreupl, Chemical Vapor Deposition Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes at 600 °C and a Simple Growth Model. *J. Phys. Chem*, 2004. 108: p. 1888-1893.
- [99] Magrez, A., et al., Growth of Carbon Nanotubes with Alkaline Earth Carbonate as Support. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109(20): p. 10087-10091
- [100] Shuanglin Zhan., Y. T. (2007). Effect of process conditions on the synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane. *China Particuology* , 5, 213-219.
- [101] S. Porro, S. M. (2007). Optimization of a thermal-CVD system for carbon nanotube growth. *Physica* .
- [102] S. Musso, S. M. (2007). Modification of MWNTs obtained by thermal-CVD. *Diamond & Related Materials* , 16, 1183-1187.
- [103] McMurry, J., *Química Orgánica* 2012: Cengage Learning.
- [104] Pease, R. F. W., & Nixon, W. C. (1965). High resolution scanning electron microscopy. *Journal of Scientific Instruments*, 42(2), 81.
- [105] Olsen, E. D. (1990). *Métodos ópticos de análisis*. Reverté.
- [106] Pudukudy, M., Yaakob, Z., & Akmal, Z. S. (2015). Direct decomposition of methane over SBA-15 supported Ni, Co and Fe based bimetallic catalysts. *Applied Surface Science*, 330, 418-430.

-
- [107]Tao Peng, I. C. (2004). Mechanical Alloying of Multi walled carbon nanotubes reinforced Aluminum composite. *Powder Technology*, 7-15.
- [108]A. Tallilleur, A. M. (2012). PECVD low temperature Synthesis of Carbon Nnaotubes Coated with Aluminum Nitride. *Surface &Coatings Technology*, 211, 18-23.
- [109]Zuzana Mitroova., N. T. (2010). Preparation and characterization of carbon nanotubes functionalized by magnetite nanoparticles. 12-14.
- [110] . Ding, S., Zheng, S., Xie, M., Peng, L., Guo, X., & Ding, W. (2011). One-pot synthesis of boron-doped mesoporous carbon with boric acid as a multifunction reagent. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2), 609-613.
- [111]Sthepen Maldonado, S. M. (2006). Structure, Composition and Chemical Reactivity of carbon nanotube by Selective Nitrogen Doping. *Carbon* 44, 1429-1437.
- [112]Kyoung Yong Chun, S. K. (2006). Highly Dispersed Multi-Walled carbon nanotube in Ethanol Using Potassium Doping. *Carbon* 44, 1491-1495.
- [113]Pradip Kar, A. C. (2013). Carboxylic acid Functionalized multiwalled carbon nanotubes Polyaniline for Chloroform Sensors. *Sensors and Actuators B*, 183, 25-33.
- [114]Liu, Y., Zhang, Y., Zhang, T., Jiang, Y., & Liu, X. (2014). Synthesis, characterization and cytotoxicity of phosphorylcholine oligomer grafted graphene oxide. *Carbon*, 71, 166-175.
- [115]Jinxue Guo; X. Z. (2007). Biodistribution of functionalized Multiwall Carbon nanotubes in Mice. *Nuclear Medicine and Biology*(34), 579-583.
- [116]Pudukudy, M., Yaakob, Z., & Akmal, Z. S. (2015). Direct decomposition of methane over SBA-15 supported Ni, Co and Fe based bimetallic catalysts. *Applied Surface Science*, 330, 418-430.

