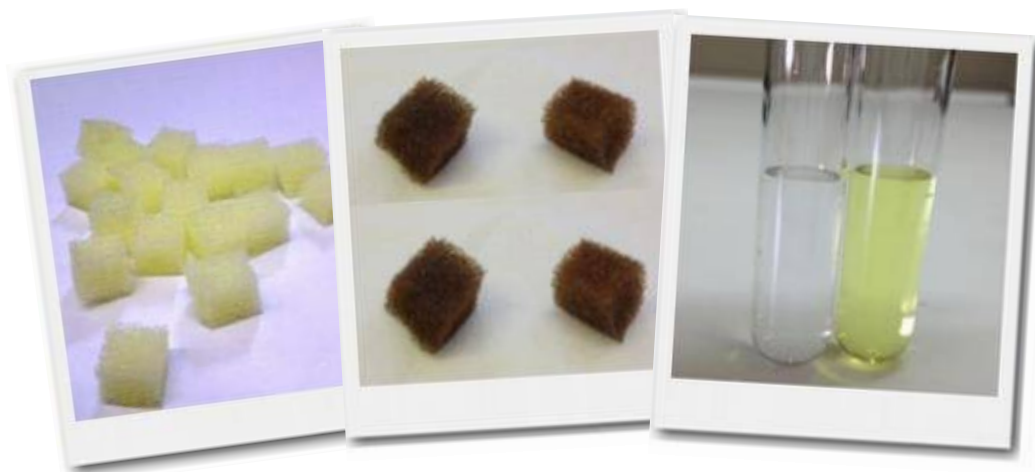


Máster en Experimentación Química
Trabajo Final de Máster

Activación de espuma de Poliuretano con nanopartículas de Ag y evaluación de sus propiedades catalíticas



Memoria presentada por
Kharla Ziegler Benitez

Dirigida por
María Muñoz Tapia Jorge Macanás Dmitri Muraviev

**Departamento de Química, Facultad de Ciencias
Universitat Autònoma de Barcelona
Bellaterra, Junio de 2013**

Memòria presentada per aspirar al títol de Màster en Experimentació en Química.

Kharla Ziegler Benitez

Llicenciada en Química

Vist i plau

María Muñoz Tapia

Professora Titular

UAB

Jorge Macanás

Professor Lector,

UPC

Dmitri Muraviev

Professor Visitant,

UAB

Bellaterra, 03 de Junio de 2013

ÍNDICE

ÍNDICE	I
AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	IV
ABREVIATURAS	V
<hr/>	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Nanotecnología y Nanomateriales	2
1.2 Nanopartículas	3
1.2.1 Métodos de síntesis	4
1.2.1.1 IMS	6
1.2.1.2 Matrices	7
1.2.1.3 Espumas de poliuretano	7
1.2.2 Antecedentes de la fabricación de nanopartículas metálicas en PUFs	8
1.2.3 Estabilidad y Toxicidad de las nanopartículas	9
1.3 Nanocompuestos (<i>NanoComposite, NC</i>)	10
1.3.1 Aplicación de los Nanocompuestos	10
1.3.1.1 Catálisis	11
2. OBJETIVOS	13
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	14
3.1 Técnicas analíticas	14
3.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier de Reflectancia Total Atenuada (<i>FTIR-ATR</i>)	14
3.1.2 Espectrometría de Masas con fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (<i>ICP-MS</i>)	14
3.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (<i>SEM</i>)	14
3.1.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (<i>TEM</i>)	15
3.1.5 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (<i>UV-Vis</i>)	16
3.2 Reactivos	17
3.3 Instrumentación	17
3.4 Caracterización de la matriz polimérica	18
3.4.1 Pretratamiento de la PUF	18
3.4.1.1 Absorción de agua (<i>Water Uptake, WU</i>)	19
3.4.1.2 Capacidad de Intercambio Iónico (<i>Ion Exchange Capacity, IEC</i>)	19
3.4.1.3 Solubilidad de la espuma	20

3.4.2 Caracterización del nanocompuesto	20
3.4.2.1 Preparación del nanocompuesto	20
3.4.2.2 Estudio de la medida de las nanopartículas	22
3.4.2.3 Estudio de la estabilidad de las AgNPs	22
3.4.2.4 Estudio de la Actividad Catalítica	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1 Caracterización de la matriz polimérica y sus pretratamientos	27
4.1.1 Determinación de la absorción de agua (<i>WU</i>)	27
4.1.2 Determinación de la <i>IEC</i> por valoración ácido-base	27
4.1.3 Solubilidad de la espuma	29
4.1.4 Caracterización por <i>FTIR-ATR</i>	29
4.2 Síntesis y Caracterización del nanocompuesto	30
4.2.1 Pruebas preliminares	30
4.2.2 Aplicación de la técnica de IMS	31
4.2.3 caracterización por <i>SEM</i>	33
4.2.4 Caracterización por <i>TEM</i>	34
4.2.5 Análisis del contenido metálico	37
4.2.6 Estudio de la estabilidad de las AgNPs	39
4.2.7 Estudio de la actividad catalítica	40
4.2.7.1 Estudio de la actividad catalítica en flujo	41
5. CONCLUSIONES	45

BIBLIOGRAFÍA	I
---------------------	----------

APÉNDICE	I
Apéndice 1	I
Apéndice 2	II
Apéndice 3	VI

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, quiero agradecer a **Dios y San Miguelito Arcángel** por acompañarme en cada paso que doy.

A mis directores, María, Jordy y Dmitri. Gracias por abrirme las puertas del mundo de las nanopartículas y confiar en mí para ser parte de vuestro grupo de investigación. Y, Jordy gracias por la dedicación y esos días del servicio MESC (Macanás En Su Coche) para Leitat.

A mi Borrellín! Amigo, compañero de vida, amor de mi vida! Este merito también es tuyo, sin ti no hubiera sido posible. Gracias! Te amo infinito bello mío.

A mis padres, a mi hermana y mi bella familia (los Ziegler, los Benítez y por supuesto los Borrell), aunque la distancia nos separe el amor es más fuerte y nos mantiene siempre unidos de pensamiento y corazón. Y aunque la tecnología nos permite mantenernos siempre al día, los extraño con locura!

Berta, Bertita, B! que hubiera sido de mí sin ti... gracias guapetona!! Por meterme de lleno con las nanos, por enseñarme y transmitirme cada conocimiento necesario para alcanzar este logro que también es tuyo!! Eres genial y lo sabes!! Te quiero mogollón!!!

A mis amigos de Venezuela, porque aún con la distancia y los Kms en medio, están siempre ahí para mí. Los quiero y extraño demasiado!

A mis compañeros de laboratorio (tanto de GTS como de GSB), por esos mojitos, risas y palabras de aliento. Gracias chic@s!

A GTS, por acobijarme y hacerme sentir en familia.

A Leitat y el Servei de Microscopia de la UAB, por sus análisis siempre a tiempo.

A la UAB, por permitirme formar parte de su campus de excelencia.

Y finalmente, a la vida. Por traerme aquí, al sitio y momento indicado.

Simplemente...

Gracias totales!

RESUMEN

Las nanopartículas presentan propiedades especiales, tanto físicas como químicas, siendo su gran ventaja que presentan una mayor área superficial que el correspondiente metal en forma maciza, haciéndolas atractivas en aplicaciones de catálisis, debido a que pueden mostrar la misma actividad pero con una menor cantidad de material catalítico. Sin embargo, su elevada tendencia a la agregación requiere de su estabilización e inmovilización para: 1) prevenir el crecimiento incontrolado, 2) prevenir la agregación, 3) controlar la de velocidad de crecimiento y el tamaño final de la partícula, 4) permitir que sean solubles en diferentes solventes. Entre los métodos de estabilización, el más utilizado es la síntesis de nanopartículas en solución en presencia de un agente estabilizador. Alternativamente uno de los métodos más interesantes es la síntesis de nanopartículas dentro de una matriz polimérica, de forma que la matriz no solo actúe de medio estabilizador, sino también como medio de reacción dando lugar a materiales nanocompuestos.

Para este trabajo de investigación, se elaboraron nanocompuestos con propiedades catalíticas efectivas aplicando la Síntesis Intermatrical sobre una espuma de poliuretano comercial que actúa como matriz estabilizadora y medio de reacción. En una primera aproximación se intentó modificar químicamente la espuma para aumentar la formación de nanopartículas en su interior, pero no se obtuvieron diferencias entre los tratamientos utilizados, lo que certifica la gran estabilidad de la espuma. Después se activó la espuma con nanopartículas de Ag y se evaluaron las propiedades catalíticas de los nanocompuestos obtenidos en experimentos en *batch* y en flujo. Encontrándose que las espumas muestran actividad catalítica en la reducción del p-nitrofenol con NaBH_4 , aunque es siempre necesario un tiempo de activación que dé inicio a la reacción catalítica, tanto para los experimentos en *batch* como para los experimentos con flujo. De los experimentos se deduce que la eficiencia catalítica no sólo depende de la carga de metal, sino también del diámetro de las MNPs y su distribución espacial. Para los experimentos de catálisis en flujo, fue posible realizar ciclos de catálisis (hasta 5) manteniéndose la eficiencia catalítica del material y siendo posible su reutilización. Al mismo tiempo, se observó que al aumentar el caudal de trabajo aumentaba la eficiencia y disminuía el tiempo de activación.

ABREVIATURAS

4-np	<i>p</i> -nitrofenol
AgNPs	Nanopartículas de plata (Ag <i>nanoparticles</i>)
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier de Reflectancia Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy</i>)
IEC	Capacidad de intercambio iónico (<i>Ion-Exchange Capacity</i>)
IMS	Síntesis Intermatrical (<i>Inter-Matrix Synthesis</i>)
KBr	Bromuro de potasio
MNP(s)	Nanopartícula(s) metálica(s) (<i>Metal NanoParticle(s)</i>)
NC	Nanocompuesto (<i>NanoComposite</i>)
NP(s)	Nanopartícula(s) (<i>NanoParticle</i>)
PT(s)	Pretratamiento(s)
PU	Poliuretano (<i>Polyurethane</i>)
PUF	Espuma de poliuretano (<i>Polyurethane Foam</i>)
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
T_g	Temperatura de transición vítrea (<i>Glass transition Temperature</i>)
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
WU	Absorción de agua (<i>Water Uptake</i>)

1. INTRODUCCIÓN

La palabra Nanotecnología es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala. Este término incluye el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control, la explotación de fenómenos o las propiedades de la materia a esta escala^[1].

En los próximos años se espera que la Nanotecnología desempeñe un papel fundamental en diversos ámbitos de la industria. La evolución de esta tecnología ha influido ya en un gran número de segmentos industriales y la actividad económica generada a partir de ella ha sido de gran magnitud y amplio alcance^[1].

Esta revolución tecnológica es posible gracias a que los nanomateriales presentan propiedades físicas muy distintas de las que se observan en un sólido de tamaño normal o macroscópico con la misma composición química. Estos nanomateriales presentan propiedades físicas, eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas que permiten la creación de materiales innovadores con características únicas y múltiples aplicaciones^[2-6], tal como se puede observar en la Figura 1.

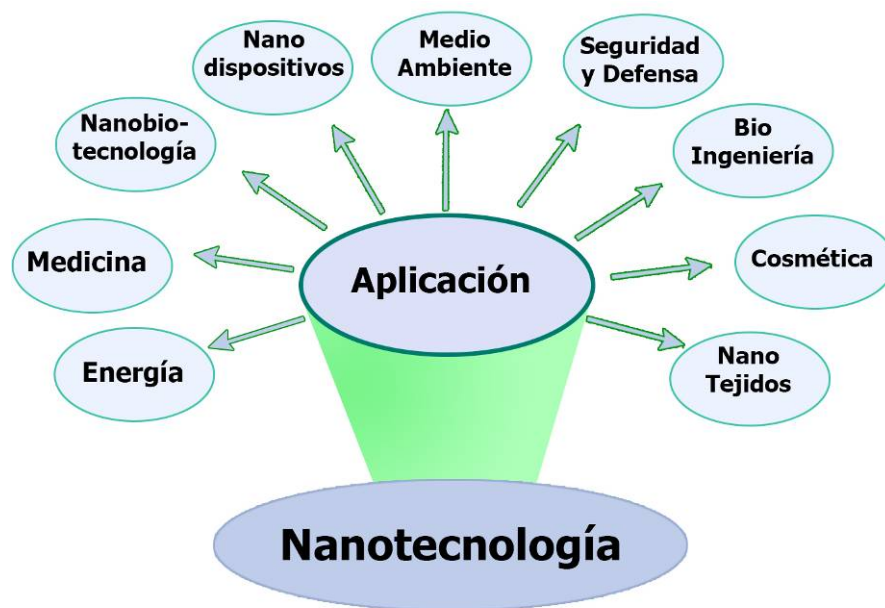


Fig. 1 Principales aplicaciones de la nanotecnología.

De acuerdo con el informe *Nanotechnology Market Forecast to 2014*^[1], las compañías del campo de la electrónica están buscando nuevas formas de incorporar la Nanotecnología en productos de consumo como los equipos de música y los teléfonos móviles, con el fin de mejorar sus capacidades de procesamiento. Del mismo modo, la Nanotecnología podría ayudar a mejorar los cosméticos cambiando sus propiedades físicas. Por otro lado, en el ámbito de seguridad y

defensa se está aplicando la Nanotecnología a sistemas de radares utilizando nanohilos magnéticos para procesar las ondas de radar, o a sistemas de detección de gases neurotóxicos a través de nanohilos. Además, esta tecnología ha revolucionado el cuidado dental, dado que disminuye el tiempo de cicatrización y mejora la integración ósea en los implantes dentales. También ha revolucionado el mundo textil, con la creación de nanofibras que permiten cambiar las propiedades de los tejidos. Pueden llegar a repeler virus, bacterias y ser lavadas más de cien veces sin perder las propiedades bactericidas.

Igualmente, se están desarrollando nuevos materiales con propiedades extraordinarias, por ejemplo materiales (como los nanotubos) más fuertes que el acero, pero con solamente el diez por ciento del peso, aplicaciones informáticas con componentes increíblemente más rápidos o sensores moleculares capaces de detectar y destruir células cancerígenas en las partes más delicadas del cuerpo humano como el cerebro, entre otras muchas aplicaciones.

Uno de los temas críticos relacionado con los nanomateriales es su toxicidad y por lo tanto, la contaminación que estos puedan generar. Siendo el término *Nanocontaminación* un nombre genérico para todos los residuos generados por nanodispositivos o nanomateriales durante su proceso de fabricación. Este tipo de residuos puede ser peligroso ya que debido a sus dimensiones pueden flotar en el aire y penetrar fácilmente en células animales y vegetales causando efectos desconocidos^[7].

1.1 Nanotecnología y Nanomateriales

El término Nanotecnología fue usado por primera vez en 1974 por N. Tanaguchi^[8] para referirse a la capacidad de trabajar, con precisión, con materiales en escala de nanómetros. Actualmente, la nanotecnología se refiere al estudio y aplicación tecnológica que involucra el estudio de nanoobjetos^[9], siendo su esencia el tamaño y control de estos nanomateriales, lo cual hace de la Nanotecnología una rama valiosa ya que, la materia a una escala tan mínima muestra fenómenos y propiedades diferentes (de las que mostrarían a nivel macroscópico) que permiten la creación de materiales únicos.

La definición comúnmente aceptada para un nanomaterial es "un material que tiene una estructura en la que al menos una de sus fases tiene un tamaño de nanómetros en al menos una dimensión"^[10]. De acuerdo a esta definición, es posible clasificar los nanoobjetos en tres grupos:

- i. Objetos 1D de tamaño nanométrico (por ejemplo, películas finas),
- ii. Objetos 2D de tamaño nanométrico (por ejemplo, los nanocables y nanotubos),
- iii. Objetos 3D de tamaño nanométrico (por ejemplo, nanopartículas).

Estos materiales incluyen materiales porosos (con poros en el intervalo de tamaño de los nanómetros), materiales policristalinos (con cristales de tamaño nanométrico), materiales con protuberancias en su superficie separadas por distancias nanométricas, o clusters metálicos de

tamaño nanométrico. De todos estos materiales, las nanopartículas han atraído un creciente interés en los científicos y tecnólogos en la última década, debido a sus singulares propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y químicas^[4]. La sorprendente combinación de nuevas propiedades físicas detectadas en diferentes tipos de nanopartículas ha despertado una gran curiosidad investigadora debido al enorme panorama de posibles aplicaciones futuras. Las técnicas experimentales de las que se disponen hoy en día permiten fabricar, caracterizar y manipular partículas de este tamaño minúsculo que llamamos nanopartículas, NPs.

1.2 Nanopartículas

Son objetos que tienen una estructura 3D en tamaño nanométrico ($<100\text{ nm}$)^[11, 12]. Las nanopartículas (*Nanoparticles*, NPs) presentan propiedades especiales, tanto físicas como químicas, donde su gran ventaja es que presentan una mayor área superficial que el correspondiente metal en forma maciza, haciéndolas atractivas en aplicaciones de catálisis, debido a que dan lugar a una misma respuesta con una menor cantidad de material catalítico, especialmente las nanopartículas metálicas.

Las partículas metálicas de tamaño nanométrico o nanopartículas metálicas (*Metal Nanoparticles*, MNPs) pueden considerarse como una situación intermedia entre los átomos individuales y el material macroscópico.

Debido a la disminución en la escala de los materiales, su comportamiento cambia notablemente. De hecho, la reducción de los materiales en forma maciza a un tamaño nanométrico conlleva efectos dependientes del tamaño como:

- i. Aumento de la relación superficie-volumen, lo cual aumenta el área total de superficie y en la fracción de las entidades (por ejemplo átomos) en la superficie del metal, tal como se muestra en el ejemplo de la Figura. 2.
- ii. Cambios en la estructura electrónica de las entidades que forman las NPs y en la NP como conjunto.
- iii. Cambios en las asociaciones (por ejemplo, distancias interatómicas) de las entidades que forman la NP.
- iv. Efectos cuánticos debido al confinamiento de los portadores de carga en un tamaño de partícula comparable a la longitud de onda del electrón.

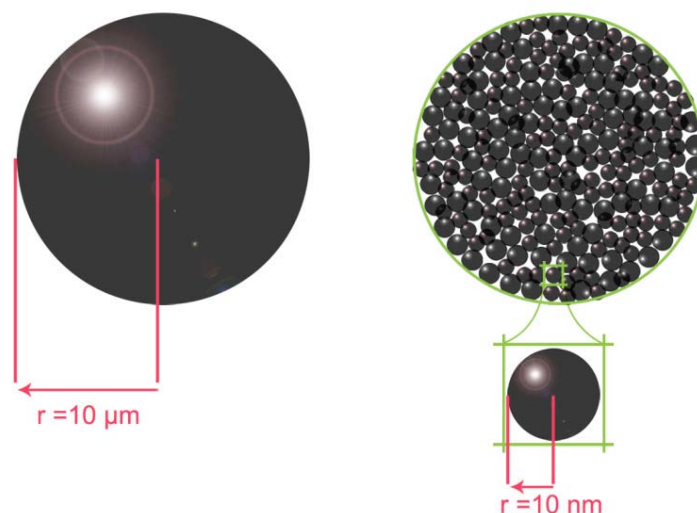


Fig. 2 Representación esquemática de la variación del radio superficie/volumen entre una microesfera masiva y la microesfera mismo compuesta por NPs^[4].

1.2.1 Métodos de síntesis de MNPs

De forma general, existen dos métodos de síntesis de NPs, *Top-Down* y *Bottom-Up*^[13] mostrados en la Figura 3.

1. *Top-Down* o descendente que consiste en la división de sólidos de tamaño superior en pequeñas porciones, es decir, reducen las partículas macroscópicas a escala nanométrica.
2. *Bottom-Up* o ascendente, consiste en la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución, obteniendo partículas pequeñas y uniformes (diferentes formas y estructuras).

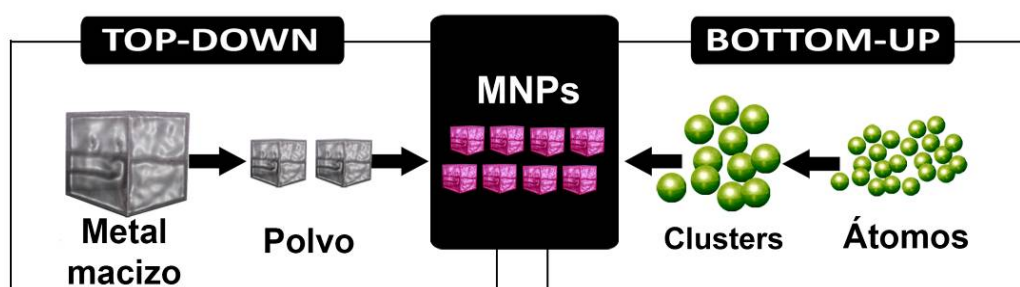


Fig 3. Esquema de los métodos de síntesis de MNPs *Top-Down* y *Bottom-Up*^[4].

Igualmente, existen métodos físicos y químicos^[4], siendo normalmente los métodos químicos (ver Tabla 1.) los más económicos debido a que no requieren la utilización de equipos tan complejos como los métodos físicos. Estos últimos se basan en la agregación de moléculas libres e iones dando lugar a clústeres. Entre ellos se encuentran la Sonoquímica (uso de ondas

sonoras en sistemas químicos), la Irradiación de Microondas (deposición de sales metálicas asistida por microondas), la Ablación Láser Pulsada (vaporización de metales y deposición en un soporte) y el Plasma (uso del plasma como método de reducción).

Los métodos químicos, en cambio están basados en la reducción de compuestos metálicos en solución y en presencia de estabilizadores, así como en síntesis electroquímica y descomposición térmica de compuestos que contienen metales.

Tabla 1. Métodos químicos para la síntesis de MNPs.

Método	Principio	Ventajas	Desventajas
Tradicionales	Impregnación Co-precipitación Precipitación-deposición	Fácil, no requiere equipamiento especializado.	Poco control del tamaño de las NPs, aglomeración de las partículas.
Microemulsiones	Soporte sólido impregnado con una microemulsión que contiene disuelta la sal del metal precursor.	Estrecha distribución cristalina.	
Fotoquímica	Deposición fotoasistida	Seguro medioambientalmente.	Difícil control del tamaño y distribución de las NPs.
Deposición Química en fase vapor	Vaporización del metal	Controlable y reproducible. Gran variedad de soportes. Distribución del tamaño relativamente estrecha.	Limitado por la presión de vapor del precursor.
Otros	Intercambio iónico / reducción	Mejor control del crecimiento y la distribución de las NPs.	Exceso del agente reductor para asegurar una reducción completa.

Igualmente, existen otros métodos para sintetizar nanocompuestos metal-polímero: los métodos *In situ* y *Ex situ*^[14] (Figura 4). En el método *In situ* las MNPs pueden ser generadas dentro de la matriz polimérica por descomposición o por la reducción química del metal precursor dentro del polímero. Mientras que en el método *Ex situ* las NPs primero se producen por rutas químicas suaves y luego son dispersadas dentro de la matriz polimérica, presentando mayores problemas de agregación. Los métodos *In situ* son los más usados porque permiten la preparación de una variedad de nanocompuestos metal-polímero con alto control de tamaño de partículas y morfología del material así como otras propiedades.

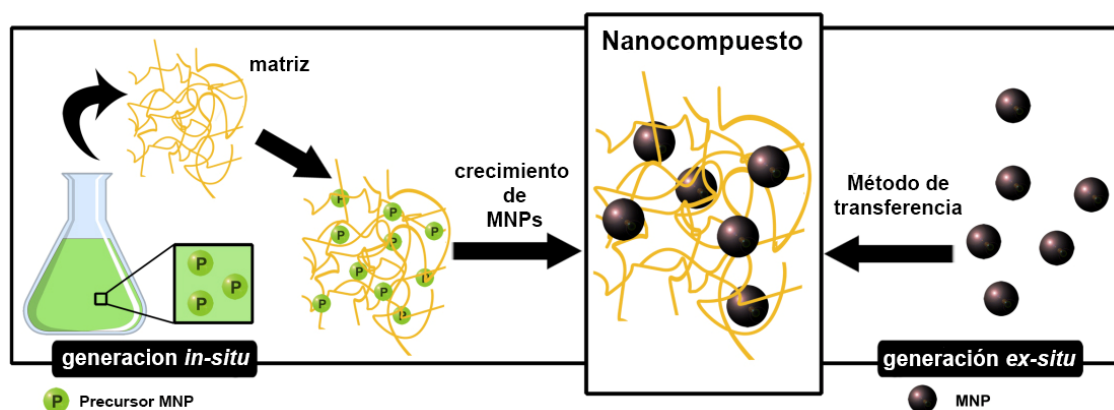


Fig. 4 Esquema comparativo de los métodos *In situ* y *Ex situ* para la síntesis de MNPs^[4].

1.2.1.1 Síntesis Intermatrical (IMS)

La síntesis de intercambio iónico de las MNPs es un método que puede incluirse dentro de la técnica de Síntesis Inter-Matrical^[12-15] (*Inter Matrix Synthesis*, IMS). La característica principal de la IMS es la función dual de la matriz que permite la estabilización de las MNPs para prevenir su crecimiento incontrolable y la agregación y proporciona un medio para la síntesis^[4].

Los principios generales de la IMS que son válidos para cualquier tipo de matriz polimérica y cualquier tipo de NPs, pueden resumirse en los siguientes puntos:

1. Las moléculas del polímero actúan como nanoreactores, es decir como un medio reducido para la síntesis (controlando así el tamaño y la distribución de tamaño de partícula) y,
2. Las moléculas del polímero estabilizan y aíslan las NPs generadas, impidiendo así su agregación.

Por otra parte, este método con frecuencia da lugar a una disposición espacial ordenada de las NPs generadas.

La IMS se basa en dos etapas principales y consecutivas: i) la inmovilización de los iones metálicos en la matriz polimérica (por ejemplo, mediante una reacción convencional de intercambio iónico) y ii) la formación de las NPs dentro de la matriz mediante reacciones tales como la precipitación o la reducción.

En el caso específico de la IMS usando matrices de intercambio iónico, los grupos funcionales que inmovilizan los iones metálicos o complejos de estos son el punto clave, ya que se distribuyen uniformemente en la matriz y se comportan como una combinación única de nanoreactores aislados.

La IMS es una técnica muy versátil ya que, teniendo en cuenta únicamente la metodología *in situ* con matrices de intercambio iónico, el amplio número de matrices disponibles (aún hablando solo de polímeros con propiedades de intercambio iónico) y los diferentes tipos de NPs que se pueden preparar, da lugar a gran variedad de nanocompuestos polímero-metal que pueden ser obtenidos mediante esta técnica.

1.2.1.2 Matrices

Muchos materiales que contienen grupos funcionales se pueden utilizar como soportes para la IMS sin tener en cuenta su forma o estado: forma granulada, fibrosa o film. En todos los casos, cuando se utiliza la técnica de IMS, es importante tener en cuenta tanto las propiedades del polímero y la aplicación final del nanocompuesto, además de ciertos requisitos necesarios para la matriz (dentro de la cual se sintetizan las MNPs)^[4].

Los requisitos principales para que un polímero pueda ser utilizado como matriz en la técnica de IMS son: tener grupos funcionales que actúen como nanoreactores, distancias adecuadas entre los centros de coordinación (para asegurar la carga de los precursores) y flexibilidad suficiente de los segmentos de la cadena de polímero (para facilitar los movimientos de los precursores iónicos)^[4]. Igualmente, se debe tener en cuenta que si la síntesis se lleva a cabo en soluciones acuosas la matriz debe ser insoluble en agua y a su vez debe prestar permeabilidad suficiente para el reactivo que aporta el metal precursor.

En este trabajo se quiere utilizar una matriz que no ha sido usada previamente: la espuma de poliuretano.

1.2.1.3 Espuma de Poliuretano (*Polyurethane Foam, PUF*)

Los poliuretanos (PU) diseñados por Otto Bayer, se preparan mediante el proceso de poliadición de diisocianato^[16]. El uretano es un grupo funcional que contiene un carbonilo cuyo átomo de carbono está unido a un grupo $-OR$ y a un grupo $-NR_2$. Como tal, el uretano tiene una estructura intermedia entre carbonato y urea^[17] (Figura 5).

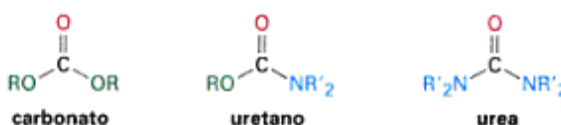


Fig. 5 Estructura química de las moléculas de carbonato, uretano y urea.

El uretano se prepara típicamente por la reacción de adición nucleofílica entre un alcohol y un isocianato ($R-N=C=O$), y el poliuretano se obtiene por la reacción entre un diol y un diisocianato (Figura 6). Por lo general, el diol es un polímero de baja masa molecular ($MM = 1000$ D) con grupos hidroxilos en los extremos; normalmente el diisocianato usado es el tolueno-2,4-diisocianato^[17].

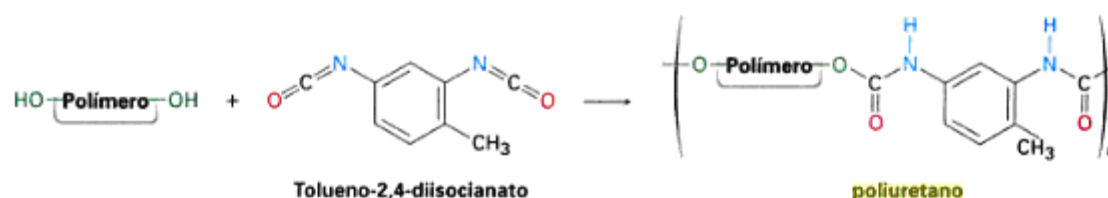


Fig. 6 Reacción ejemplo para la obtención del poliuretano.

Se producen varios tipos diferentes de poliuretano, dependiendo de la naturaleza del alcohol polimérico utilizado. Uno de los usos principales de la espuma de poliuretano es el aislamiento. El tipo espumoso resulta cuando se adiciona una pequeña cantidad de agua durante el proceso de la polimerización, lo que da un ácido carbámico intermediario que pierde espontáneamente burbujas de CO_2 (Figura 7).

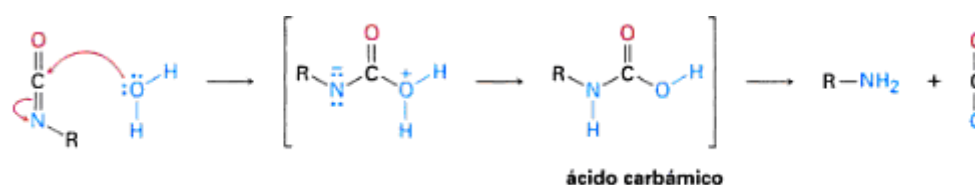


Fig. 7 Formación de CO_2 durante el proceso de polimerización del poliuretano.

El poliuretano tiene una $T_g \approx 100^\circ\text{C}$ y es un polímero termoestable, es decir se caracteriza por tener cadenas poliméricas entrecruzadas, formando una red tridimensional que no funde. La principal característica de estos polímeros, es que son de celdas abiertas y de baja densidad ($12\text{--}15\text{ kg/m}^3$), además de su elasticidad, alta resistencia a la abrasión, al desgaste, al desgarre, al oxígeno, al ozono y a la conservación de propiedades mecánicas (elasticidad) a temperaturas muy bajas^[17], tal como la espuma de poliuretano utilizada en este trabajo de investigación.

1.2.2 Antecedentes de la fabricación de MNPs en PUFs

A continuación, se presentan en la Tabla 2 algunos antecedentes de la fabricación de MNPs, principalmente de Ag, en matrices poliméricas indicando el método de síntesis de éstas, así como la aplicación del nanocompuesto elaborado.

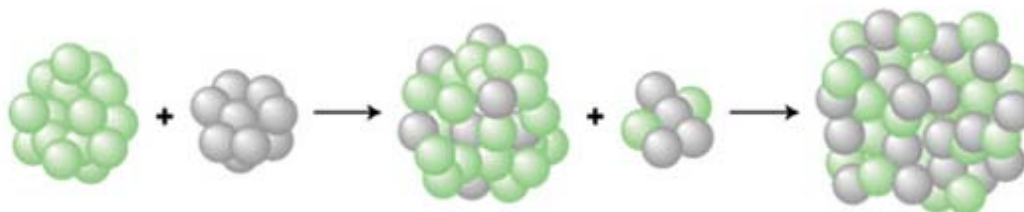
Tabla 2. Algunos antecedentes de la fabricación de MNPs en PUF.

Compuesto	Matriz	Método de Síntesis	Aplicación	Ref.
Ag	PUF	<i>Ex situ</i> + Impregnación.	Filtro antibacteriano para agua.	[19]
Ag	PU films	Suspensión de AgNPs <i>In situ</i> en la solución de PU.	Bioestabilidad.	[20]
Ag	PUF	<i>Ex situ</i> + Impregnación.	Filtro antibacteriano para agua.	[21]
Ag	PU	<i>Ex situ</i> + Impregnación.	Biomaterial Bactericida.	[22]
Ag	PUF	<i>Ex situ</i> + Impregnación <i>In Situ</i> + reducción con ác. ascórbico.	Sensores ópticos para química analítica.	[24]

La fabricación de MNPs en espuma de poliuretano es reciente dentro del mundo científico y la mayoría de estos nanocompuestos son utilizados en el tratamiento de aguas (debido a la propiedades bactericidas de la Ag). Es por esto que la elaboración de espumas NC con aplicaciones catalíticas representa en cierto modo una primicia, así como el objetivo principal de la presente investigación.

1.2.3 Estabilidad y toxicidad de las nanopartículas

La elevada área superficial de las NPs las hace muy inestables y con una elevada tendencia a la agregación. El más típico de los mecanismos de agregación es conocido como *Ostwald Ripening* o *maduración de Ostwald* (Figura 8)^[25], y se fundamenta en el crecimiento de las partículas más pequeñas al ser disueltas y consumidas por las más grandes, aumentando así el tamaño promedio de las MNPs y disminuyendo su solubilidad.

**Fig. 8** Esquema del mecanismo *Ostwald ripening*.

La estabilización de las MNPs es necesaria para: 1) prevenir el crecimiento incontrolado, 2) prevenir la agregación, 3) controlar la de velocidad de crecimiento y el tamaño final de la partícula, 4) permitir que sean solubles en diferentes solventes y, 5) terminar la reacción de crecimiento de la partícula. La incorporación de NPs en matrices poliméricas pueden llevarse a cabo teniendo en cuenta las interacciones que tienen lugar^[26], ya sean fuertes (covalentes, intercambio iónico), débiles (fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, etc) o sin la existencia de interacciones químicas.

Conociendo las fuerzas de interacción que tienen lugar entre las NPs y el polímero es posible entender el papel que ejercen los polímeros como agentes estabilizadores.

La estabilización e inmovilización de las NPs reduce su aparición en el medio ambiente. Además de la estabilidad, uno de los temas críticos vinculado con las NPs es su toxicidad y por lo tanto, la contaminación que éstas puedan generar. La mayoría de las NPs, no aparecen en la naturaleza por lo que, los organismos vivos no disponen de medios adecuados en su organismo para hacer frente a este tipo de desechos^[27], aumentando así su toxicidad, para la cual surgió el término *nanotoxicología*^[28] usado para tratar concretamente los problemas exclusivos que puedan ser causados por las NPs.

1.3 Nanocompuestos (*Nanocomposite*, NC)

Los nanocompuestos como su nombre lo dice, se refieren a compuestos con NPs. La estructura, organización y propiedades de estos no sólo dependen de la estructura química de sus componentes (NPs y matriz), sino también de la sinergia entre ellos^[29].

Los NCs obtenidos en una matriz polimérica son materiales novedosos principalmente debido a la buena resistencia que poseen.

Durante la formación de las NPs en el interior de la matriz, ésta es estable frente a las reacciones debidas a la síntesis (reducción, etc.).

1.3.1 Aplicación de los nanocompuestos

La incorporación de MNPs en una matriz polimérica permite dotar al polímero con propiedades distintivas^[12]. Entre éstas se encuentran: alta selectividad permanente, baja resistencia eléctrica, buena estabilidad mecánica, alta estabilidad química, disminución de la permeabilidad de los gases, agua e hidrocarburos, estabilidad térmica, aspecto superficial y conductividad eléctrica. Todas estas ventajas, dependen del tipo de nanocompuesto y de los procedimientos usados en su preparación.

El uso de nanomateriales para ensamblar arquitecturas de tamaño, composición y orientación definida permite a los investigadores utilizar las propiedades eléctricas, ópticas, catalíticas y magnéticas particulares que ofrecen estos materiales para la creación de materiales funcionales, dispositivos y sistemas mediante el control de la materia a escala nanométrica y, el beneficio de los nuevos fenómenos y propiedades a esa escala^[4].

De hecho, las propiedades de las NPs se utilizan para desarrollo de nuevos productos^[30, 31] tales como pinturas (donde se utilizan para descomponer el olor de las sustancias) en los instrumentos quirúrgicos (con el fin de mantenerlos estériles) son altamente eficaces en las cremas solares, los productos farmacéuticos de liberación lenta y muchos otros.

En este sentido, a continuación se muestra la aplicación que fue dada a los nanocompuestos elaborados en este trabajo de investigación.

1.3.1.1 Catálisis

La catálisis es el cambio de velocidad de una reacción química debido a la contribución de una sustancia denominada catalizador que permite la aceleración de la reacción sin consumirse dicho catalizador^[32].

En general, los catalizadores reaccionan con uno o más reactivos para formar productos intermedios que, luego aportarán el producto final de reacción en el proceso de regeneración del catalizador.

Existen diversos tipos de catalizadores. La naturaleza química de estos es muy amplia ya que, pueden ser enzimas (empleadas en biocatálisis), sólidos multifuncionales catalíticamente activos como es el caso de las zeolitas, alúmina, grafito, nanopartículas y materiales masivos. De entre estos, se destacan los catalizadores basados en metales de transición que frecuentemente se emplean para catalizar reacciones redox y a menudo se utilizan en procesos catalíticos en síntesis orgánica (por ejemplo, Pt, Au, Rh e Ir)^[28]. En general los catalizadores se pueden clasificar según el tipo de catálisis en la que actúen: catálisis homogénea (el catalizador se encuentra en la misma fase que reactivos y productos)^[33] y catálisis heterogénea (el catalizador y el sustrato se encuentran en diferente fase)^[34].

La catálisis heterogénea, que se beneficia de una fácil separación del catalizador y que permite el uso de altas temperaturas, ha estado caracterizada durante muchos años por la falta de selectividad y de comprensión de los aspectos mecanísticos que son indispensables para la mejora de sus parámetros. Muchas reacciones químicas industriales tienen lugar en presencia de catalizadores sólidos y de aquí vienen la gran importancia de este tipo de catálisis a lo largo de la historia. La catálisis heterogénea es en realidad un fenómeno de interfase en el que los reactivos propagan a la superficie del catalizador y se adsorben mediante la formación de enlaces químicos (quimisorción). Para catalizadores heterogéneos sólidos, la superficie de éste es fundamental ya que determina la disponibilidad de lugares catalíticos y por lo tanto, la maximización de la superficie catalítica llevará a un aumento de la efectividad de la reacción catalítica. Actualmente, y gracias a la revolución que han supuesto la Nanociencia y la Nanotecnología, se investiga el uso de NPs como catalizadores, debido a la elevada relación área/volumen que estas presentan lo que implica una relación directa de la superficie catalítica.

Por otro lado, a pesar de ser muy eficiente y selectiva, la catálisis homogénea es empleada en pocos procesos industriales porque tiene la dificultad de la recuperación del catalizador del medio de reacción además de su limitada estabilización térmica^[29].

Hoy en día, los conceptos de Química Verde y Catálisis Verde se están imponiendo y requiriendo de un uso de catalizadores más respetuosos con el medio ambiente, que permitan una fácil separación del catalizador del medio de reacción y la posibilidad de reutilizarlo sin perder su

eficiencia catalítica^[35]. Estas condiciones llevan hacia a la investigación para el desarrollo de catalizadores que trabajen en la interfase entre catálisis homogénea y heterogénea.

El uso de MNPs de metales transición en la catálisis, es un tema de gran actualidad científica, tal como se refleja en el gran número de publicaciones científicas que se derivan^[10, 12, 14]. Siendo un campo que se encuentra en la frontera entre catálisis homogénea y heterogénea ("semi-catálisis heterogénea") que aporta la selectividad y eficiencia necesaria a la catálisis heterogénea.

2. OBJETIVOS

Con este estudio se pretende fabricar espuma de poliuretano activada con nanopartículas de plata (AgNPs) mediante la aplicación de la Síntesis Intermatricular y comprobar su eficiencia catalítica en una reacción modelo: la reducción catalítica del 4-nitrofenol con NaBH_4 . Además se pretende estudiar cómo afectan algunos pretratamientos (PTs) a las espumas y a la síntesis de AgNPs. Con la finalidad de realizar este estudio, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar el efecto de diferentes pretratamientos sobre las propiedades físico-químicas de la matriz.
- Caracterizar la capacidad de intercambio iónico (IEC) de las PUFs.
- Sintetizar AgNPs en las PUFs mediante la técnica de IMS.
- Caracterizar nanocompuestos mediante técnicas instrumentales.
- Estudiar la actividad catalítica de las PUFs nanocompuesto.
- Estudiar la estabilidad de las AgNPs en la matriz polimérica.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Técnicas analíticas

A lo largo de este trabajo de investigación se han utilizado distintas técnicas analíticas y de caracterización con el objetivo de caracterizar los materiales obtenidos. A continuación se describen dichas técnicas.

3.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier de Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es un método muy fiable y reconocido que permite caracterizar, identificar y en algunos casos cuantificar gran variedad de sustancias^[36]. En los espectros obtenidos se muestra la absorción a diferentes números de onda de los grupos funcionales presentes en la muestra y dichas absorciones permiten identificar distintos grupos funcionales. La técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR) ha revolucionado el análisis de muestras sólidas y líquidas, ya que no es necesaria la preparación de muestras, pues la muestra se coloca directamente sin formar pastilla de KBr. Gracias a esta técnica, se pudo analizar el polímero antes y después del pretratamiento y antes y después de la carga de AgNPs para observar cambios en los espectros. Para esta técnica se utilizó un equipo de FTIR-ATR modelo Perkin Elmer Spectrum GX.

3.1.2 Espectrometría de Masas con fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS)

La ICP-MS es un tipo de espectrometría de masas muy sensible, capaz de detectar metales, y gran parte de no metales, presentes en una disolución acuosa en concentraciones muy bajas (del orden de las ppb). Se fundamenta en la generación de iones con un plasma acoplado por inducción y el uso de un espectrómetro de masas como método de separación y detección de los iones generados^[36].

Para el análisis, las muestras del nanocompuesto fueron digeridas en 1 mL de HNO₃ concentrado durante 24 h. Después, fueron diluidas a un volumen conocido y se filtraron (con filtros de jeringa Millipore 0,22 µm), para eliminar restos de PUF que pudieran estar presentes en la solución.

En nuestro caso, los análisis correspondientes a esta técnica se realizaron en el Centro Tecnológico Leitat en Terrasa con un equipo modelo Agilent 7500.

3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para la microscopía electrónica de barrido, se utilizó un microscopio que emplea un haz de electrones enfocado con precisión sobre la muestra para revelar características detallada sobre su superficie (topografía) y aportar información referente a su estructura tridimensional.

Cuando el haz de electrones se enfoca sobre la superficie de la muestra tienen lugar diferentes interacciones entre las que destaca la emisión de electrones secundarios y de electrones primarios rechazados. La amplificación de estos electrones recogidos por un tubo catódico permite la digitalización de la imagen^[37, 38].

Para que la muestra ofrezca imágenes con una resolución adecuada es necesario prepararla convenientemente. En nuestro caso, la preparación de la muestra consistió en realizar un corte transversal de la espuma nanocompuesto y se colocó sobre un soporte metálico (de un material conductor), recubierto por una superficie de carbono sobre la cual fue colocada la muestra, tal como se muestra en la Figura 9, se introdujo en el microscopio y se llevó a cabo el análisis utilizando el microscopio para SEM modelo Zeiss Merlin FE-SEM del Servei de Microscopia (SM) de la UAB.

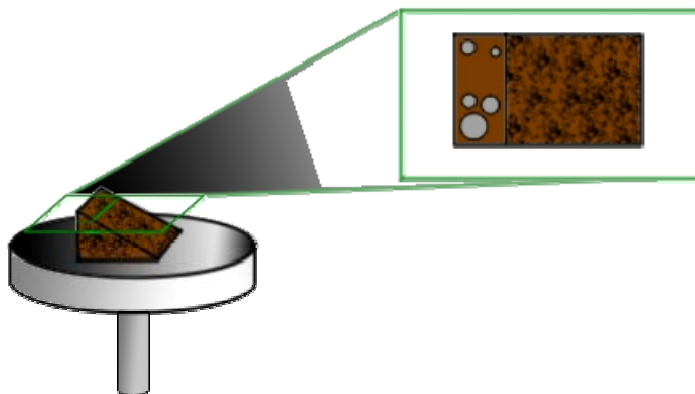


Fig. 9 Esquema de preparación de la muestra para SEM.

3.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica se basa en la generación de un haz de electrones puntual a partir de un filamento delgado de tungsteno sometido a una elevada diferencia de potencial. El haz de electrones irradia la muestra y la imagen se genera a partir de la dispersión elástica e inelástica de los electrones que atraviesan la muestra^[4]. Para trabajar con esta técnica se requieren unas condiciones de alto vacío, así como una muestra ultrafina de manera que el haz de electrones pueda atravesarla. En la Figura 10, se observan las partes del microscopio electrónico utilizado para TEM.

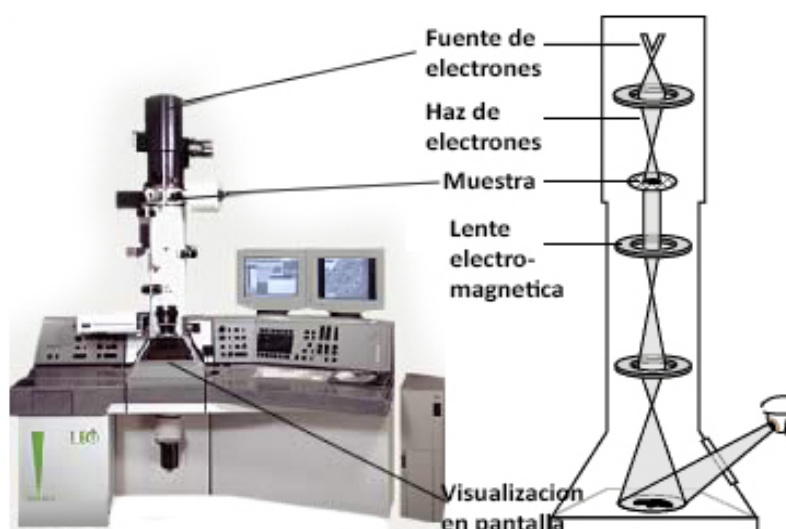


Fig. 10 Esquema de un microscopio de transmisión electrónica.

Para esta investigación, se preparó la muestra por corte en films ultrafinos, tal como se muestra en la Figura 11. Se preparó una base de plástico duro donde se colocó encima la muestra y se cubrió con pegamento de contacto, finalmente se cubrió con el mismo material de la base. Se cortó con un ultramicrotomo y los cortes se depositaron en una rejilla de cobre para TEM que fue llevada al microscopio donde se procedió a realizar el análisis en el equipo para TEM modelo JEOL JEM-2011, HR TEM del SM-UAB.

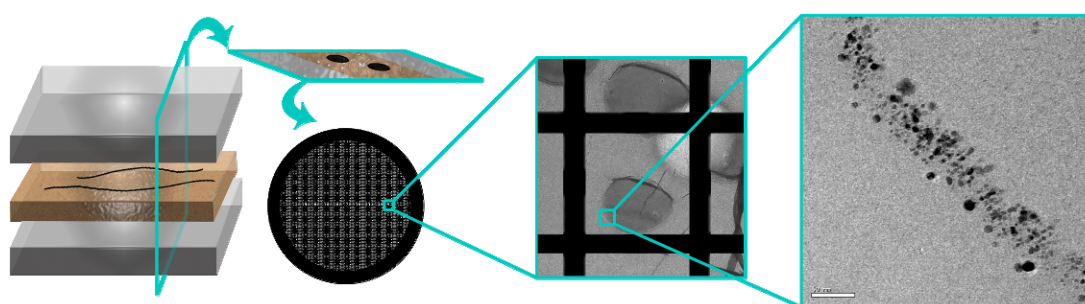


Fig. 11 Esquema de preparación de la muestra para TEM ^[4].

3.1.5 Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectrofotometría UV-Vis es una espectroscopia de absorción en la región del espectro electromagnético de la luz visible y adyacentes (UV, IR), siendo la zona del espectro donde las moléculas interaccionan con la radiación y se producen transiciones electrónicas, entre el estado fundamental y el estado excitado. La cantidad de radiación implicada se puede relacionar con la cantidad de moléculas existentes en la muestras. Así aplicando la Ley de Beer-Lambert (ec. 1) se puede determinar la concentración de una especie que absorbe en esta región ^[39].

$$A^{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad \text{ec. 1}$$

donde A^{λ} es la absorbancia medida a una determinada longitud de onda (λ), I_0 es la intensidad de la luz incidente, I es la intensidad de la luz que llega al detector después de pasar por la muestra, b es la longitud del camino óptico o el espesor de la muestra y c es la concentración de la especie absorbente. Para cada especie y longitud de onda (λ), ε es una constante, conocida como la absorptividad molar o coeficiente de extinción molar.

De acuerdo a esta técnica, se midieron los valores de absorbancia de la solución con el 4-np, para evaluar las propiedades catalíticas de las PUFs nanocompuesto.

3.2 Reactivos

Todos los reactivos empleados son del tipo "reactivo analítico" y todas las soluciones acuosas han sido preparadas con agua desionizada (miliQ). La espuma de poliuretano (PUF) es espuma comercial adquirida en Comercial del Caucho (España). Los compuestos (4-np, NaOH, NaBH_4 , AgNO_3 , ØHK), así como los solventes orgánicos (acetona, DMF, THF, N-metilpirrolidina, CH_3Cl , CH_2Cl_2 , DMSO, dicloroetano, tolueno, acetato de etilo, dietil éter) se compraron a Panreac S.A (Castellar del Vallés, España). El peróxido de hidrógeno y los ácidos (HCl , H_2SO_4 y HNO_3) se compraron a Fischer Scientific España.

3.3 Instrumentación

Los equipos y aparatos utilizados en las diferentes técnicas analíticas y de caracterización, se resumen en la Tabla 3. donde se especifica la marca y modelo del equipo así como, su ubicación.

Tabla 3. Resumen de las principales Técnicas y equipos utilizados.

Técnica	Equipo	Ubicación
FTIR-ATR	Perkin Elmer Spectrum GX	SAQ
ICP-MS	Agilent 7500	Leitat
TEM	JEOL JEM-2011, HR TEM	SM
SEM	Zeiss Merlin FE-SEM	SM
UV-Vis	Pharmacia LKB Novaspec II	GTS
Gravimetría	Balanza analítica BEL ULTRA MARK 205A	GTS
Secado	Estufa MERMMERT ULM 400	GTS
Agitación	Optic Ivymen System AG-200-B	GTS
Ultrasonido	BRANSON 1200	GTS

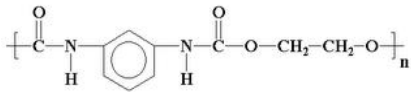

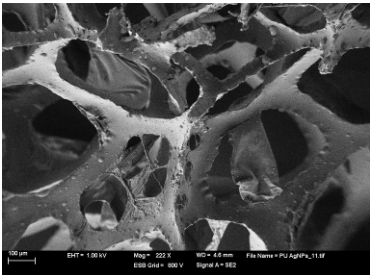
* SAQ= Servicio de Análisis Químico (UAB), SM= Servicio de Microscopía (UAB), GTS = Grupo de Técnicas de Separación (UAB), Leitat Centro Tecnológico, Terrassa.

3.4 Caracterización de la matriz polimérica

3.4.1 Pretratamiento de la PUF

Primero que nada, es importante conocer la estructura química de la matriz polimérica (Tabla 4).

Tabla 4. Características químicas y físicas del Poliuretano.

Estructura	Aspecto Físico ¹	Aspecto microscópico (SEM) ²
 $\left[\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$		

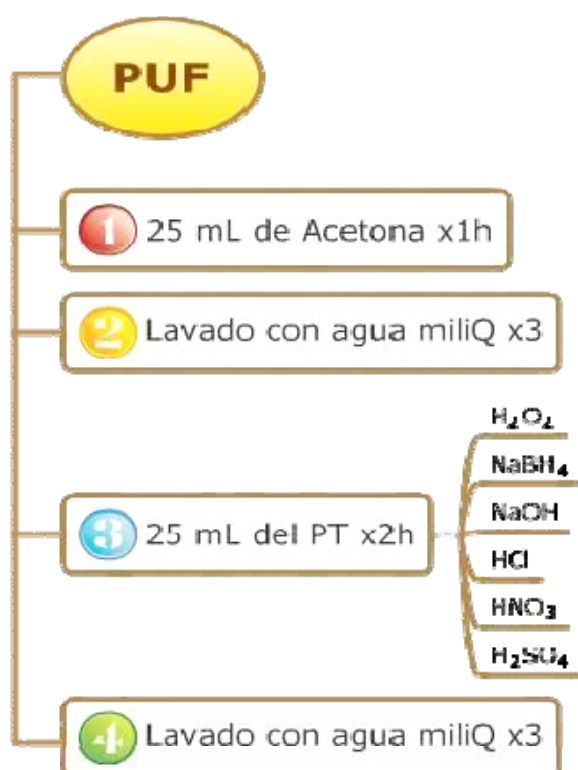
¹ Imagen de una muestra de espuma de poliuretano sin activar. ² Imagen de SEM de una muestra de espuma de poliuretano con AgNPs a 222 aumentos.

Con el fin de aplicar la técnica de IMS que hasta ahora solo ha sido aplicada a polímeros que tienen grupos funcionales ionógenos que retienen los iones precursores de las MNPs^[11, 42, 43], se consideró esencial activar el material de soporte con diversos pretratamientos para obtener un valor aceptable de IEC. Y así, las moléculas del polímero podrían estabilizar y aislar las NPs generadas, impidiendo su agregación. Dando lugar, a una disposición espacial ordenada de las NPs.

Primero, la espuma fue lavada con acetona^[24] durante 1 h y luego 3 veces con agua miliQ, para eliminar residuos o productos del tratamiento comercial aplicado al material, así como para abrir los poros de la espuma^[40]. Después, 1 cm³ de PUF fue sumergido en 25 mL de la solución del agente pretratante (Tabla 5) durante 2 h y con agitación, y posteriormente lavado 3 veces con agua MiliQ y secado con papel de filtro común. Se utilizaron estos agentes pretratantes para evaluar las propiedades reductoras, ácidas y básicas de los mismos sobre la espuma de poliuretano y observar algún cambio provocado sobre el material. Además son los reactivos más comunes y disponibles. Este procedimiento experimental se muestra a continuación en la Figura 12.

Tabla 5. Agentes utilizados en el pretratamiento de la espuma.

Agente pretratante	Concentración usada
H ₂ O ₂	5%, 10% y 20 %
NaBH ₄	0,5 M
NaOH	0,01M, 0,05M, 0,1M, 1M y 3M
HCl	1M, 3M y 6M
HNO ₃	1M y 3M
H ₂ SO ₄	0,01M, 0,05M y 0,1M

**Fig. 12** Esquema experimental para el proceso de pretratamiento de la espuma.

Una vez pretratadas las espumas, se procedió a analizar los posibles efectos de los PTs aplicados sobre la estructura química de la muestra, así como su capacidad de absorción de agua (WU) y su capacidad de intercambio iónico (IEC).

3.4.1.1 Absorción de agua (*Water Uptake, WU*)

Para conocer la capacidad de absorción de agua de las PUF, se tomó una porción de la muestra (de 1 cm³) se sumergió en 25mL de agua por 24h, se pesó (W_w , *Weight wet*) y secó en la estufa a 85 °C por 72h y se volvió a pesar (W_d , *Weight dry*), este procedimiento se realizó por triplicado.

El cálculo del porcentaje de WU se realizó a través de la siguiente ecuación:

$$\% \text{WU} = \left(\frac{W_w - W_d}{W_w} \right) * 100 \quad \text{ec. 2}$$

3.4.1.2 Capacidad de Intercambio Iónico (Ion Exchange Capacity, IEC)

La capacidad de intercambio iónico se calcula para conocer el número de posiciones intercambiables de iones en la matriz polimérica y así optimizar el proceso de carga de la NPs.

Existen varios métodos para determinar la IEC^[4, 41, 42]. En este trabajo se utilizó un método que consiste en determinar los grupos funcionales ácidos y básicos presentes en la PUF a través de una valoración ácido-base. Para la determinación de los grupos ácidos se tomó una muestra de PUF de 1 cm³ y se dejó en contacto con 100 mL de una solución de NaOH 0,1 M por 48h a 25 °C y agitación; tiempo suficiente para asegurar la neutralización de los grupos ácidos. Pasadas las 48 horas se retiró la muestra, y se realizaron 3 valoraciones ácido-base con alícuotas de 10 mL cada una usando HCl 0,1 M estandarizado con ftalato ácido de potasio (ØHK).

Para la determinación de los grupos básicos se siguió un procedimiento similar al descrito para grupos ácidos, pero esta vez valorando con una solución básica. Para esto, 1 cm³ de la muestra se dejó en contacto con 100 mL de una solución de HCl 0,1 M por 48 h a 25 °C y agitación, pasadas las 48 horas se tomaron 3 alícuotas del líquido de 10 mL cada una y se valoraron con NaOH 0.1 M estandarizado con ftalato ácido de potasio (ØHK). En ambos casos, se utilizó fenolftaleína como indicador.

El cálculo de la IEC en meq/g se realizó usando la siguiente ecuación:

$$\text{IEC} = \left(\frac{V (C_o - C_{eq})}{m} \right) \quad \text{ec. 3}$$

donde C_o es la concentración inicial de NaOH o HCl en meq/L, C_{eq} es la concentración en el equilibrio de NaOH o HCl en meq/L, V es el volumen de la solución inicial en L (en este caso 0,1 L) y m es la masa de la muestra de espuma (en gramos).

3.4.1.3 Solubilidad de la espuma

Para conocer la solubilidad de la espuma, se realizaron pruebas de solubilidad usando diferentes solventes orgánicos para así observar el comportamiento de la espuma de poliuretano frente a estos disolventes. Para ello, se tomó un trozo de la muestra original (de 1 cm³) y se sumergió en 5 mL del solvente durante 24 h tomando nota del comportamiento de la espuma

frente al solvente orgánico. Los solventes usados para esta prueba son nombrados más adelante en la sección 4.1, Tabla 7.

3.4.2 Caracterización del nanocompuesto

3.4.2.1 Preparación del nanocompuesto

Para la preparación de las NPs metálicas (MNPs) en la matriz de PUF se empleó la técnica de Síntesis Intermatricular^[15] (IMS) (Figura 13), la cual corresponde con un método de síntesis del tipo *Bottom-Up*, y que se basa en dos etapas principales y consecutivas: (i) la inmovilización de los iones metálicos en la matriz polimérica y (ii) la formación de las MNPs dentro de la matriz mediante la reducción de los iones metálicos a la MNPs en estado de oxidación cero (ec. 4-5).

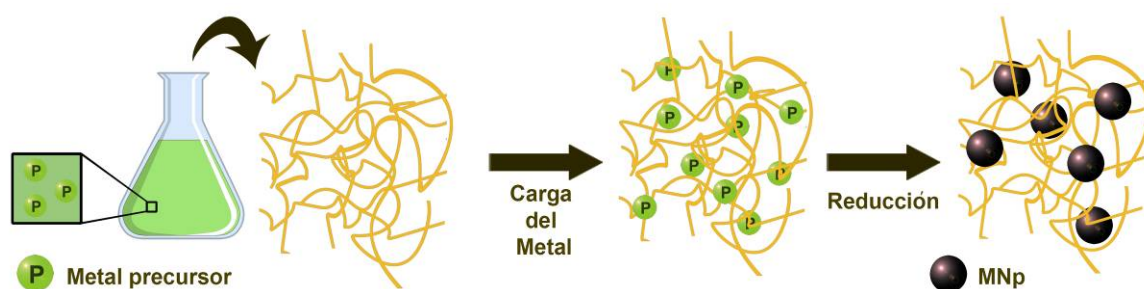
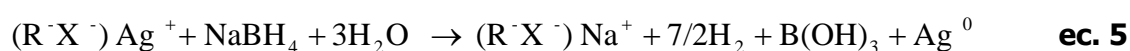
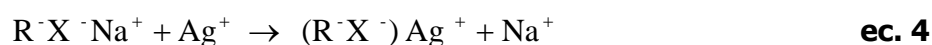


Fig. 13 Esquema de la síntesis Intermatricular^[4].

Para la preparación de los nanocompuestos, en todos los casos se utilizó 1 cm³ de espuma que fue pretratada siguiendo el esquema de la Figura 12, a continuación se sumergió en 25mL de una solución de AgNO₃ 0,4 M por 3h y con agitación. A posteriori, se lavó 3 veces con agua miliQ y se redujo en NaBH₄ 0,5 M por 24 h. Este procedimiento experimental se describe a continuación en la Figura 14.



Fig. 14 Esquema experimental para la IMS.

3.4.2.2 Estudio de la medida de las nanopartículas

El tamaño de las NPS preparadas se obtuvo por la observación directa de las imágenes de TEM y la construcción de los histogramas correspondientes. En cada caso se midieron un mínimo de 200 NPs por nanocompuesto preparado usando la aplicación informática Acrobat Acrobat Professional. Los datos obtenidos de los histogramas fueron ajustados a una curva gaussiana de 3 parámetros (ec. 6) donde X_0 es el diámetro medio (el más frecuente), σ es la desviación estándar de todas las medidas i ∂ es una constante real definida según se muestra en la ec. 7.

$$y = \partial * \exp^{-0,5 * \frac{(X - X_0)^2}{\sigma^2}} \quad \text{ec. 6}$$

$$\partial = \frac{1}{\sigma * \sqrt{2\Pi}} \quad \text{ec. 7}$$

3.4.2.3 Estudio de la estabilidad de las AgNPs

Para estudiar la estabilidad de las AgNPs en la matriz polimérica se realizó un análisis de la pérdida de Ag en la espuma. Se determinó la cantidad de Ag presente en la espuma antes y después de someter la muestra a ultrasonidos (US) durante cierto tiempo. Se sumergió la muestra (1 cm³) en 10 mL de agua miliQ, se cubrió correctamente y se colocó en el baño de US durante

60 o 180 minutos. Transcurrido el tiempo, se analizó mediante ICP-MS una muestra del líquido y otra de la espuma (previamente digerida tal como se expuso en el apartado 3.2.2). Así se pudo conocer la cantidad de Ag presente en las muestras y la pérdida de las AgNPs. Este procedimiento se realizó por triplicado. En la Figura 15 se observa un breve esquema sobre la realización de este proceso.

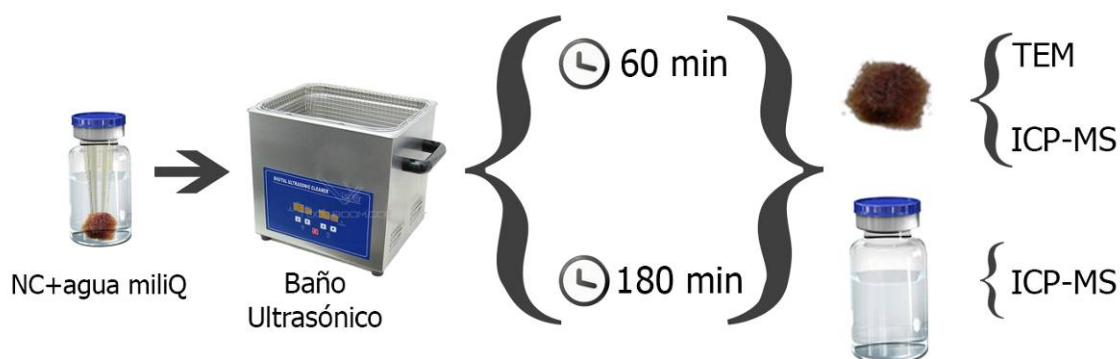


Fig. 15 Esquema experimental para el estudio de la estabilidad de las AgNPs.

3.4.2.4 Estudio de la Actividad Catalítica

Para evaluar la actividad catalítica de los nanocompuestos preparados, se llevó a cabo la monitorización por espectrofotometría UV-Vis de la reducción catalítica del 4-nitrofenol (4-np) a 4-aminofenol (4-ap) con NaBH_4 (Figura 16), la cual es una reacción catalítica de fácil manejo y evaluación. El 4-np en medio básico es amarillo y muestra un máximo de absorción a 390 nm, por lo que su reducción se monitorizó por la desaparición de este pico (desaparición del color). De acuerdo con la bibliografía^[39], la reacción se puede considerar como una reacción de *pseudo* primer orden respecto a la concentración de 4-np pues el NaBH_4 está presente en un gran exceso. La constante de velocidad aparente se calcula a partir del ajuste lineal de los valores de absorbancia obtenidos (ec. 8-9).

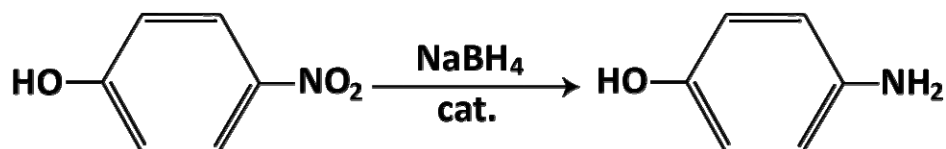


Fig. 16 Reacción de la reducción catalítica del 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

La ecuación integrada de velocidad de *pseudo* primer orden es:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k't \quad \text{ec. 8}$$

donde C_0 es la concentración inicial del 4-np, C_t la concentración del mismo en un determinado tiempo t y k' es la constante de velocidad aparente.

$$\ln\left(\frac{Abs_t}{Abs_0}\right) = -k't \quad \text{ec. 9}$$

Las pruebas catalíticas se realizaron de la siguiente manera (Figura 17): a 5 mL de una solución acuosa 5 mM de 4-np se le añadieron, con agitación, 45 mL de una solución de 555,5 mM de NaBH_4 , lo que da una concentración inicial de 0,5 mM y 0.5 M para 4-np y NaBH_4 respectivamente, es decir, una relación 1:1000. En las pruebas catalíticas se añadió 1 cm^3 de PUF NC. Como blanco, se realizaron dos pruebas: una empleando dicha mezcla de reacción sin añadir el nanocompuesto y otra añadiendo un cubo de 1 cm^3 de volumen de espuma sin modificar. En todos los casos se tomaron las medidas de la absorbancia cada 5 minutos aproximadamente.

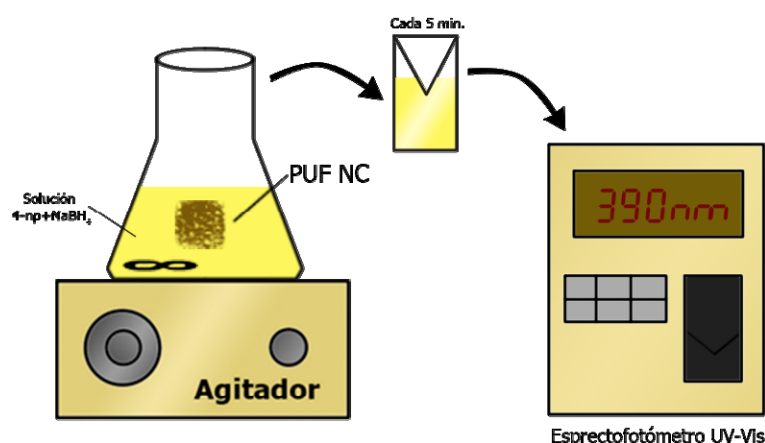


Fig. 17 Esquema experimental para las pruebas de catálisis en *batch*.

Para las pruebas de catálisis en flujo, se utilizó la misma mezcla de reactivos y la disolución se hizo pasar, con ayuda de una bomba peristáltica, a través de un portafiltros que contenía un disco (de 3 cm de diámetro y 1 cm de espesor) de espuma de poliuretano modificada con AgNPs. La solución se recirculó continuamente y la absorbancia de la disolución se midió cada 5 minutos.

Se realizaron experimentos a diferentes velocidades de flujo: 50 rpm (0,43 mL/min), 200 rpm (1,7 mL/min), 500 rpm (4,1 mL/min) y 800 rpm (6,8 mL/min).

Para algunas muestras se realizaron hasta cinco ciclos de catálisis con la intención de conocer la eficiencia catalítica del nanocompuesto y su posible reutilización.

La Figura 18 muestra el esquema experimental para las pruebas de catálisis en flujo, mientras que, en la Tabla 6 se indican los parámetros característicos de los filtros NCs utilizados.

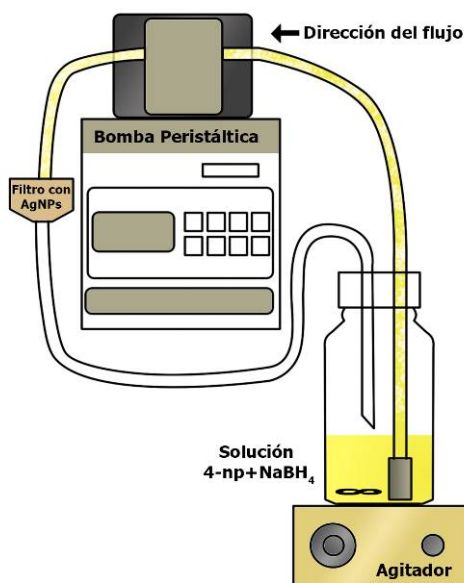


Fig. 18 Esquema experimental para las pruebas de catálisis en flujo.

Tabla 6. Parámetros de los filtros NC.

Parámetro	Dimensión
Volumen del filtro vacío	1,5 mL
Volumen del filtro NC comprimido	0,4 mL
Volumen muerto (V_M)*	2,5 mL

* V_M corresponde al volumen de los tubos a través de los cuales se hace pasar la solución.

Finalmente, se muestra un esquema general (Figura 19) de la experimentación realizada, así como de los análisis y las técnicas realizadas a la PUF antes y después de la síntesis de AgNPs.

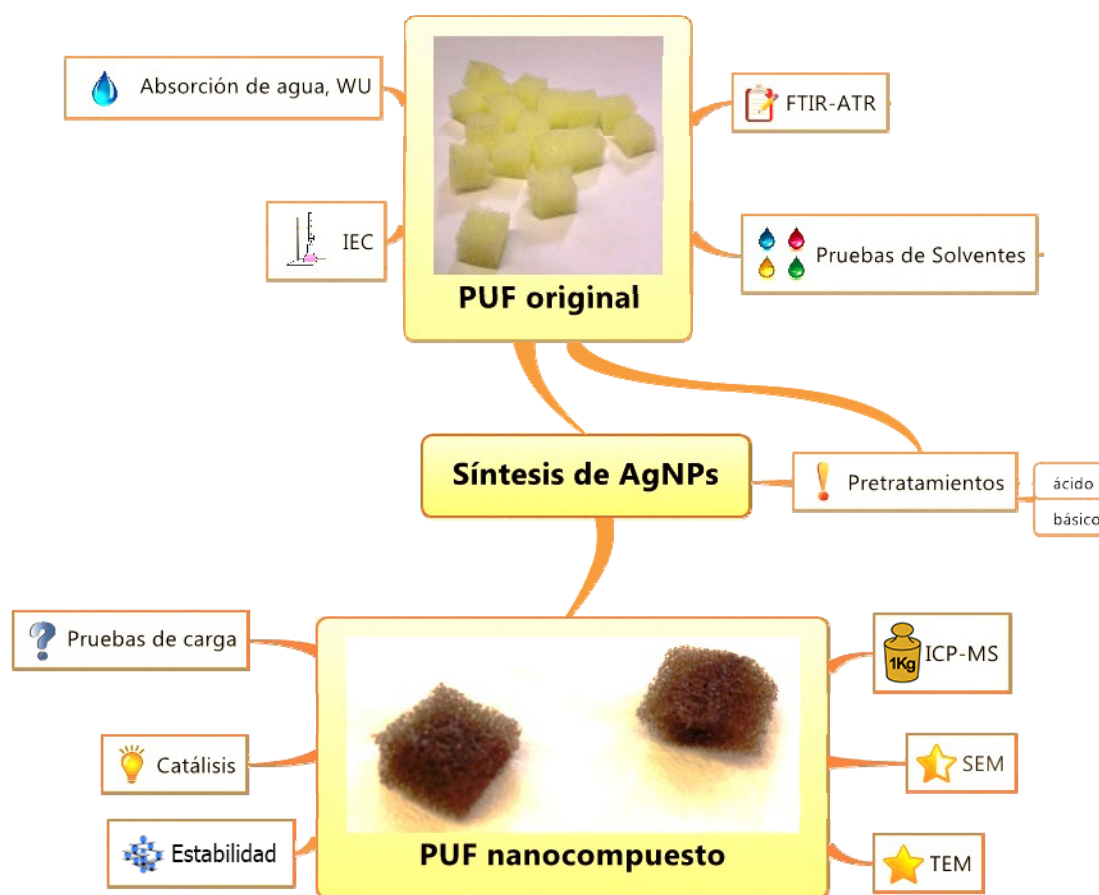


Fig. 19 Resumen experimental.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado, se recogen todos los resultados obtenidos mediante el estudio de la caracterización de la matriz polimérica, así como del nanocompuesto y la evaluación de sus propiedades catalíticas. Todos los datos que han sido necesarios para los diversos cálculos, entre otros, se encuentran en el Apéndice.

4.1 Caracterización de la matriz polimérica y sus pretratamientos

4.1.1 Determinación de la absorción de agua (WU)

Los valores de WU obtenidos (Tabla 7) son altos, llegando a captarse casi el mismo peso de agua que el peso de la espuma seca, lo que nos permite observar una buena retención del contenido de agua en la espuma de PU que indica un gran espaciado en la estructura interna de la PUF normal, lo que presenta una gran ventaja al momento de realizar la carga de NPs.

Tabla 7. Valores Promedios Obtenidos para la WU.

	%WU ₁	%WU ₂	%WU
Media	96.3	96.3	96.3
IC (95%)	1.0	1.0	0.4

%WU₁ se calcula a partir de pesar la espuma seca y luego mojada.

%WU₂ se calcula a partir de pesar la espuma mojada, secarla en la estufa a 85°C (72h) y volverla a pesar.

Mediante ANOVA (95%) (Apéndice 1) se comprueba que los resultados obtenidos con los dos procedimientos (%WU₁ y %WU₂) son comparables por lo que el %WU final se calcula a partir de los dos valores. Esto indica la confiabilidad del método de WU, ya que la absorción es igual en ambos casos, así como que la resistencia de la espuma que no se ve afectada por el contacto con el agua ni con las altas T de la estufa.

4.1.2 Determinación de la IEC por valoración ácido-base

Inicialmente, se realizaron varios pretratamientos a las espumas para dotarlas de nuevos grupos ionogénicos que pudieran contribuir al intercambio iónico de los iones de plata y, en el fondo, aumentar la IEC de la PUF. De hecho, tal y como se puede observar en la estructura química de la matriz polimérica (Tabla 4) no existen grupos funcionales que puedan ejercer claramente un intercambio iónico (por ejemplo R-NR₃⁺, R-SO₃⁻) pero sí existen átomos con pares de electrones no enlazados a través de los cuales pudiera ocurrir una coordinación con los iones de plata. Los valores de la IEC de las PUFs modificadas mediante los diferentes pretratamientos anteriormente nombrados (Tabla 5) se muestran en la Figura 20 y Figura 21. La Figura 20 recoge

los datos obtenidos mediante la valoración de los grupos ácidos y la 21 mediante la valoración de los grupos básicos.

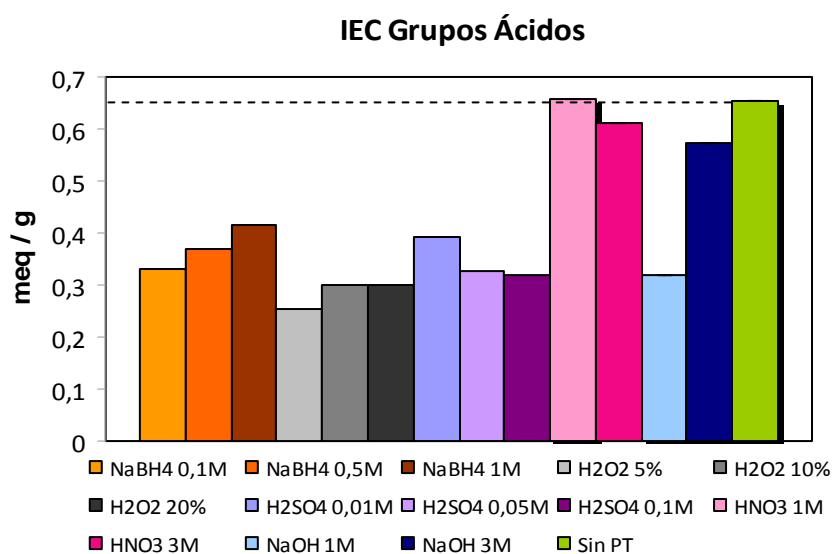


Fig. 20 Representación gráfica de la IEC para grupos ácidos de los diversos PTs.

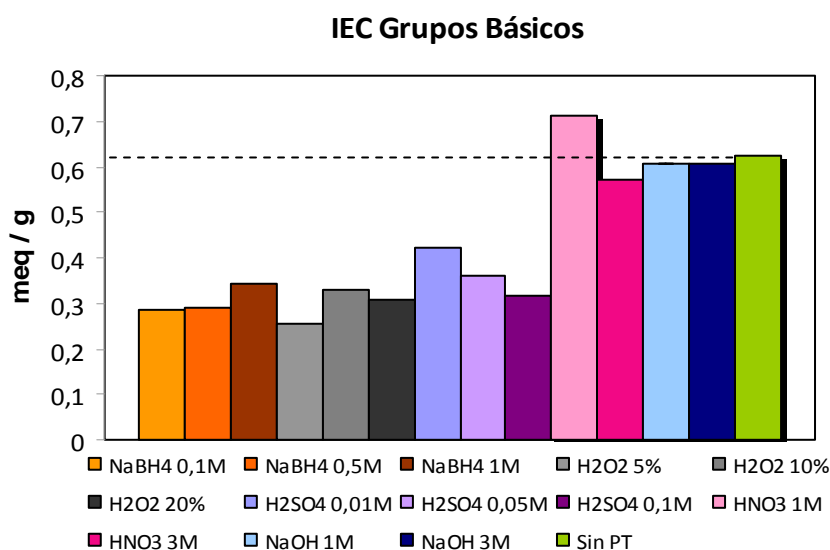


Fig. 21 Representación gráfica de la IEC para grupos básicos de los diversos PTs.

Como se puede observar, exceptuando el tratamiento de HNO_3 1M, los tratamientos no permitieron generar más grupos iónicos en cantidad apreciable y en la mayoría de los casos se obtuvieron valores de IEC bastante inferiores a los de la espuma sin pretratar (aproximadamente la mitad). De acuerdo a los valores de IEC calculados según al apartado 3.4.1.2, se descartaron los tratamientos reductor y oxidante ya que, aparte de mostrar bajos valores de IEC, utilizaban reactivos más costosos o inestables. Lo mismo ocurre en el caso del PT con H_2SO_4 donde se puede

observar (Figuras 20 y 21) que sus valores siguen siendo bajos, aunque un poco mayores que los de los PTs reductor y oxidante.

En el caso del PT ácido con HNO_3 , los valores de IEC son mayores tanto en la determinación de grupos ácidos como básicos, aunque en la determinación de estos últimos los valores de IEC sean similares para ambos PTs y comparables con los valores obtenidos para la espuma sin pretratar. Aparentemente, esto indica que el PT (ácido o básico) no afecta significativamente a la generación de grupos funcionales intercambiadores de iones.

Después de este primer experimento de evaluación, para realizar un estudio más completo se escogieron los siguientes PTs por presentar los mayores valores de IEC: HNO_3 1M y 3M y NaOH 1M y 3M.

4.1.3 Solubilidad de la espuma

Los resultados de las pruebas de la solubilidad de la PUF en diversos solventes orgánicos, así como el efecto de estos sobre el material, se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Prueba de solventes.

Solvente	Solubilidad de la PUF	Efecto
N-metilpirrolidina	Insoluble	Se decolora, hincha y deforma
Cloroformo	Insoluble	Se decolora y se hincha poco.
THF	Insoluble	Se decolora y se hincha poco.
DMF	Insoluble	Se decolora, hincha y deforma.
DMSO	Insoluble	Se decolora, hincha, y degrada. Aspecto gelatinoso.
Dicloroetano	Insoluble	Se decolora, hincha un poco, pero mantiene la estructura cúbica.
Diclorometano	Insoluble	Se decolora, hincha un poco, pero mantiene la estructura cúbica.
Acetato de Etilo	Insoluble	Se decolora y se hincha, pero mantiene la estructura cúbica.
Dietil éter	Insoluble	Se decolora, se hincha muy poco y mantiene su estructura cúbica.
Tolueno	Insoluble	Se decolora y mantiene su forma cúbica.

Se observó que, a pesar de que la muestra llegó a decolorarse, deformarse e hincharse en algunos de los solventes probados es, en términos generales, un material muy resistente e insoluble y, por lo tanto un buen material para su uso continuado en condiciones duras.

4.1.4 Caracterización por FTIR-ATR

El espectro obtenido por FTIR-ATR (Figura 22) muestra las distintas bandas de PU que pueden identificarse con cierta facilidad utilizando los datos bibliográficos^[49]: la banda observada a 3270 cm^{-1} es característica de $\nu(\text{N-H})$, mientras que las bandas situadas en 1690 y 1520 cm^{-1} son típicas de $\nu(\text{C=O})$ (banda del uretano) y $\delta(\text{NH})$ con $\nu(\text{CO-N})$ (amida II). Sorpresivamente, no hay ninguna diferencia significativa entre los espectros observados, lo cual indica que no se logra

ninguna modificación de la estructura química en el material después del pretratamiento, tal como se había sospechado con los resultados obtenidos en la IEC. Esto confirma la estabilidad y resistencia de la espuma a agentes químicos.

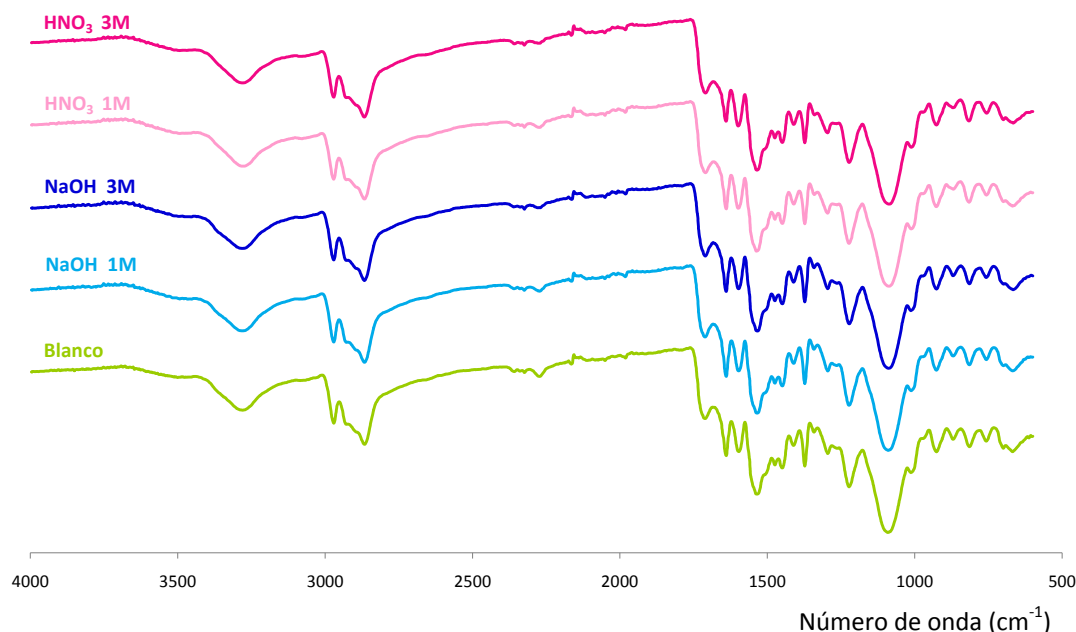


Fig. 22 Espectro FTIR-ATR de las PUFs antes y después del pretratamiento.

4.2 Síntesis y Caracterización del nanocompuesto

4.2.1 Pruebas preliminares

Inicialmente, se realizaron pruebas preliminares de formación de NPs mediante la técnica de IMS en PUFs tratadas con algunos de los agentes nombrados en la Tabla 5. Estas pruebas permitieron demostrar que es posible cargar espuma de poliuretano con Ag, ya que se obtuvo una coloración marrón que revela la presencia de Ag en la muestra. Además, estas pruebas preliminares permitieron evidenciar el efecto de los PTs sobre el proceso de carga, tal como se muestra en la Figura 23.

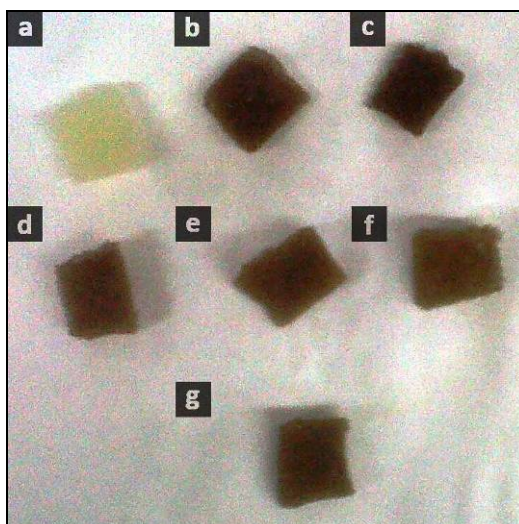


Fig. 23 Espumas de PU: (a) sin cargar, (b) Espuma 1 (sin PT), (c) Espuma 2 (PT NaBH_4 0,5M), (d) Espuma 3 (PT H_2O_2 10%), (e) Espuma 4 (PT NaOH 0,01M), (f) Espuma 5 (PT HCl 0,01M), (g) Espuma 6 (PT H_2SO_4 0,01M).

De acuerdo a la coloración marrón obtenida (Figura 23) y considerando que una mayor coloración es indicativa de una mayor presencia de Ag, la Espuma 1 (que no recibió pretratamiento previo a parte del lavado con agua) y la Espuma 2 (pretratada con una solución reductora) fueron las que presentaron una mayor cantidad de metal. De entre éstas, la Espuma 2 presentó una coloración levemente más oscura que la Espuma 1. De entre todas las demás espumas, fue difícil descifrar a simple vista cuál contenía mayor carga de Ag, pues en todas ellas se observó una coloración marrón similar.

En definitiva, esta primera aproximación permitió demostrar que es posible cargar espumas de poliuretano con Ag mediante la técnica de IMS a pesar de que no tengan grupos iónicos como tales. Conocidos estos resultados preliminares, se procedió a aplicar de forma más sistemática la técnica de IMS.

4.2.2 Aplicación de la técnica de IMS

Para determinar la concentración necesaria del metal precursor, se realizaron diversas pruebas de carga (Tabla 9) en la matriz polimérica. La concentración de trabajo se estableció en relación al valor obtenido de IEC.

Tabla 9. Pruebas de carga de AgNPs en la PUF.

# de veces X IEC	Solución de carga $[AgNO_3]$ (molL ⁻¹)	Pretratamiento	Lavado previo	Coloración en la PUF
5	0,0015	NO	NO	NO
10	0,003	NO	NO	NO
35	0,0105	NO	NO	NO
350	0,105	NO	NO	NO
1350	0,405	NO	NO	NO
1350	0,405	NO	H ₂ O	SI
350	0,105	NO	H ₂ O	NO
1350	0,405	NaOH 0,1M	H ₂ O	SI
1350	0,405	NO	Acetona	SI
1350	0,405	HCl 6M	Acetona	SI

Después de realizar las pruebas de carga en la espuma utilizando diferentes concentraciones de la solución equivalentes a 5, 10, 35, 350 y 1350 veces el valor promedio de IEC ($\approx 0,4$ meq/g), se obtuvieron bastantes resultados negativos en la carga de Ag sobre la espuma de poliuretano. Por lo que se procedió a añadir un paso previo al proceso de síntesis: un lavado de la espuma con acetona tal como comentan en la bibliografía^[24, 40], que además de eliminar cualquier residuo del proceso comercial de formación de la espuma, parece actuar como activador para que ocurra el proceso de carga, ya que este solvente abre los poros^[40] de la espuma permitiendo así la entrada de la solución de carga para la posterior formación de AgNPs.

Además de añadir el lavado con acetona a la síntesis, se observó que la concentración mínima de la solución del metal precursor o solución de carga ($AgNO_3$) debe ser 1350 veces la IEC ($[AgNO_3] = 0,4M$ (ec. 11)), ya que con esta concentración se logra una coloración marrón oscuro en la PUF nanocompuesto, que indica la presencia de Ag en la matriz polimérica. Esta coloración marrón fue similar para todas las PUFs, incluyendo las PUFs pretratadas, revelando nuevamente que el PT no influye significativamente en la carga del metal.

$$[AgNO_3] = \left[\frac{IEC * m_{PUF}}{Vol} \right] * 1350 \quad \text{ec. 11}$$

donde g PUF es el peso en gramos de la espuma de poliuretano ($\approx 0,02g$) y V $AgNO_3$ corresponde al volumen a usar de esta solución (25 mL).

4.2.3 Caracterización por SEM

Una vez fabricadas las NPs de Ag en la matriz se procedió a su análisis microscópico. Las imágenes de SEM (Figuras 24 y 25) revelan la presencia de NPs en la matriz polimérica empleada. Esto confirma que no sólo es posible incorporar Ag a la matriz de PU sino que el metal incorporado tiene forma de nanopartículas tal como se observa en un acercamiento realizado en una muestra de PUF en la Figura 24.

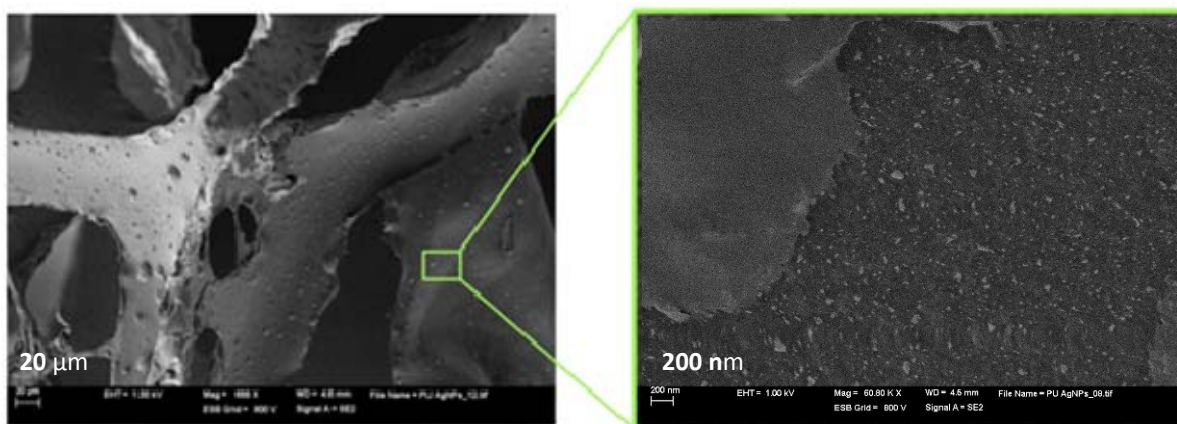


Fig. 24 Acercamiento de una Imagen de SEM-Merlin para una muestra de PUF sin PT con AgNPs.

En la Figura 25 podemos observar una imagen de SEM-Merlin de una muestra de espuma sin pretratar, donde se hace un acercamiento (de 20 µm a 1 µm) de la imagen para observar la presencia de NPs en la muestra y además, se observa claramente la estructura de la espuma de poliuretano en la imagen a acercar. Dadas las limitadas características del SEM para observar objetos de tamaño nanoscópico, a continuación se analizaron las muestras por TEM.

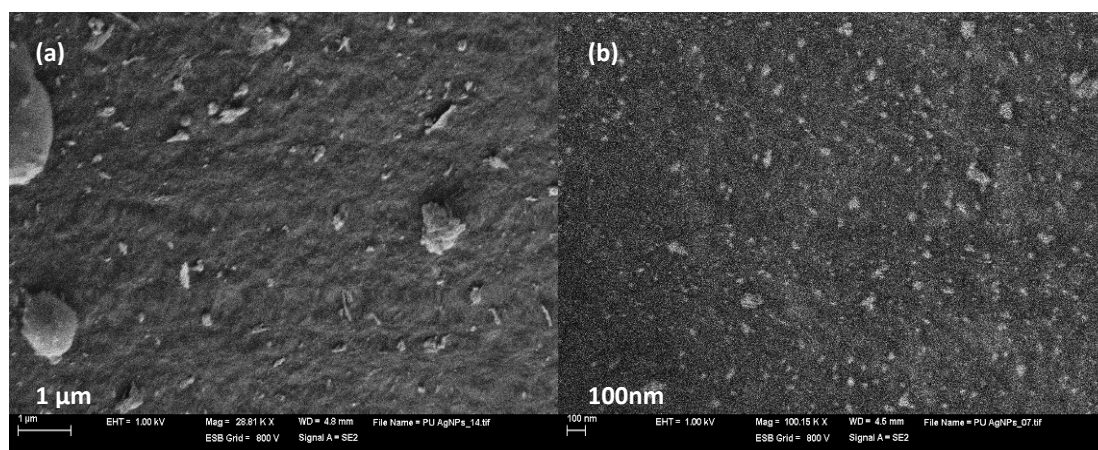


Fig. 25 Imágenes de Sem-Merlin para una muestra de espuma sin PT.

4.2.4 Caracterización por TEM

Las imágenes de TEM (Figuras 26-28) confirmaron la presencia de AgNPs en la espuma de poliuretano dando lugar, por tanto, a PUF nanocompuestos y se consiguió ver la distribución real de las NPs. Para los nanocompuestos sin pretratar, en la superficie se encontraron AgNPs grandes mientras que las más pequeñas se observaron en el interior de la matriz. Igualmente, se observó que para los PTs ácido y básico aplicados las AgNPs eran más pequeñas.

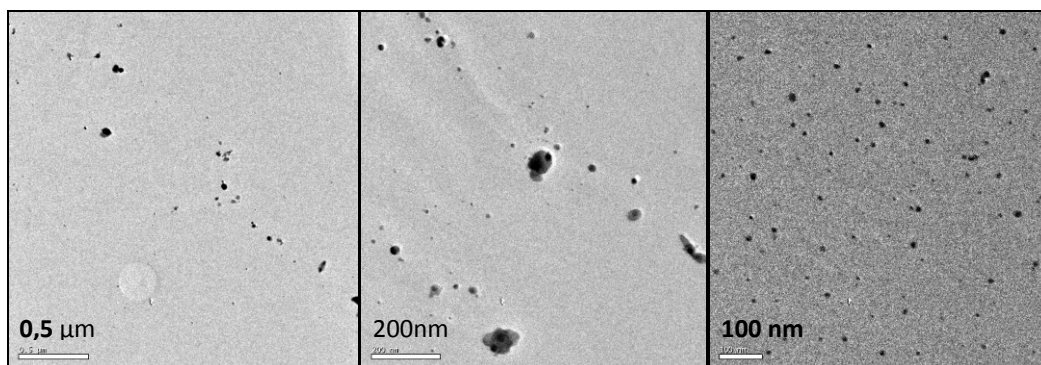


Fig. 26 Imágenes de TEM para las PUFs nanocompuesto: sin PT.

En algunos casos (Figuras 27.a, 27.d y 28.d) las AgNPs seguían una distribución particular en la superficie o borde del polímero, tal como lo sucede por el efecto de exclusión de Donnan^[50] en las matrices que contienen grupos iónicos y que se debe a que los grupos de la matriz rechazan los iones con la misma carga. Aunque este fenómeno no se puede atribuir directamente a esta matriz, el resultado final es que se obtiene también una distribución favorable de las NPs que las hace accesibles a los reactivos relacionados con la aplicación de interés.

Para conocer la distribución de tamaño de las MNPs, las imágenes obtenidas por TEM fueron analizadas y se determinó el diámetro de las MNPs (\emptyset) contando entre 200 y 300 por muestra (Apéndice 2). Los diámetros obtenidos se representaron en forma de histogramas que se ajustaron a una curva de Gauss de 3 parámetros. Los histogramas obtenidos se muestran en la Figura 29 y los diámetros medios (y otros parámetros propios del ajuste) se indican en la Tabla 10.

Tabla 10. Diámetro medio de MNPs.

Muestra	\emptyset_{Ag} (nm) [*]	σ (nm) [±]	R [#]
Sin PT	9,4	0,2	0,9508
HNO ₃ 1M	6,8	0,1	0,9792
HNO ₃ 3M	10,4	0,2	0,9666
NaOH 1M	9,4	0,1	0,9759
NaOH 3M	6,3	0,2	0,9484

^{*} diámetro medio; [±] desviación estándar, [#] coeficiente de correlación.

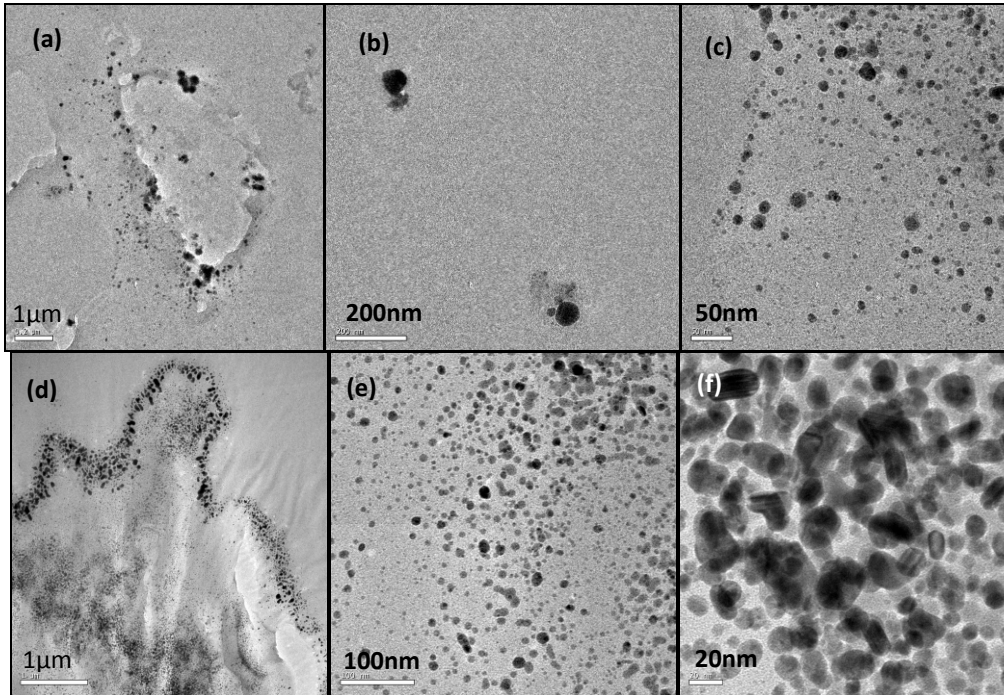


Fig. 27 Imágenes de TEM para las PUFs nanocompuesto: con PT HNO_3 1M (a), (b) y (c), con HNO_3 3M (d), (e) y (f).

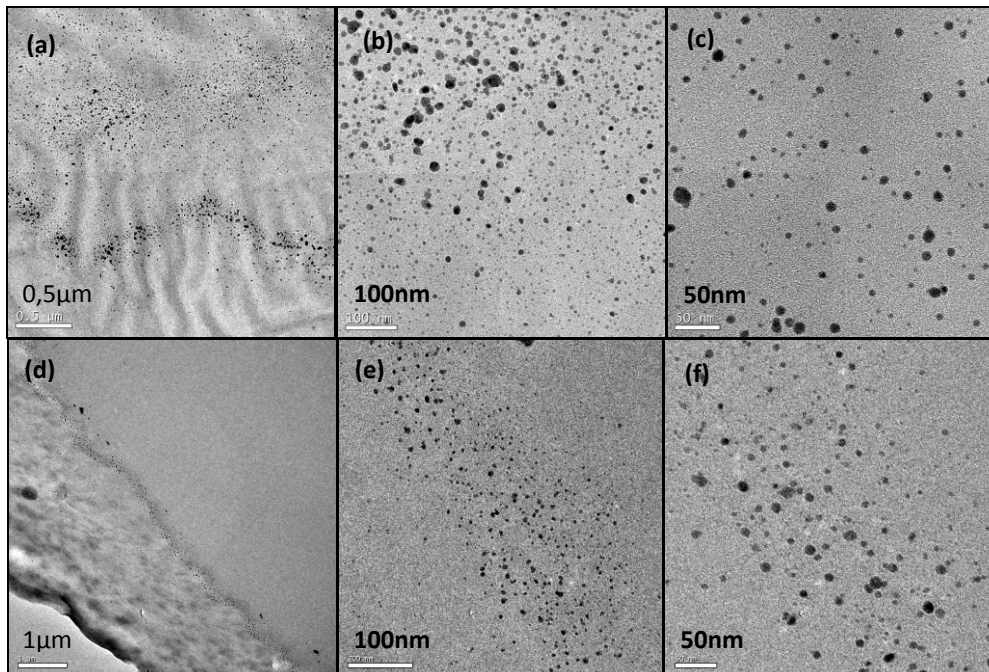


Fig. 28 Imágenes de TEM para las PUFs nanocompuesto: con NaOH 1M (a), (b) y (c), con NaOH 3M (d), (e) y (f).

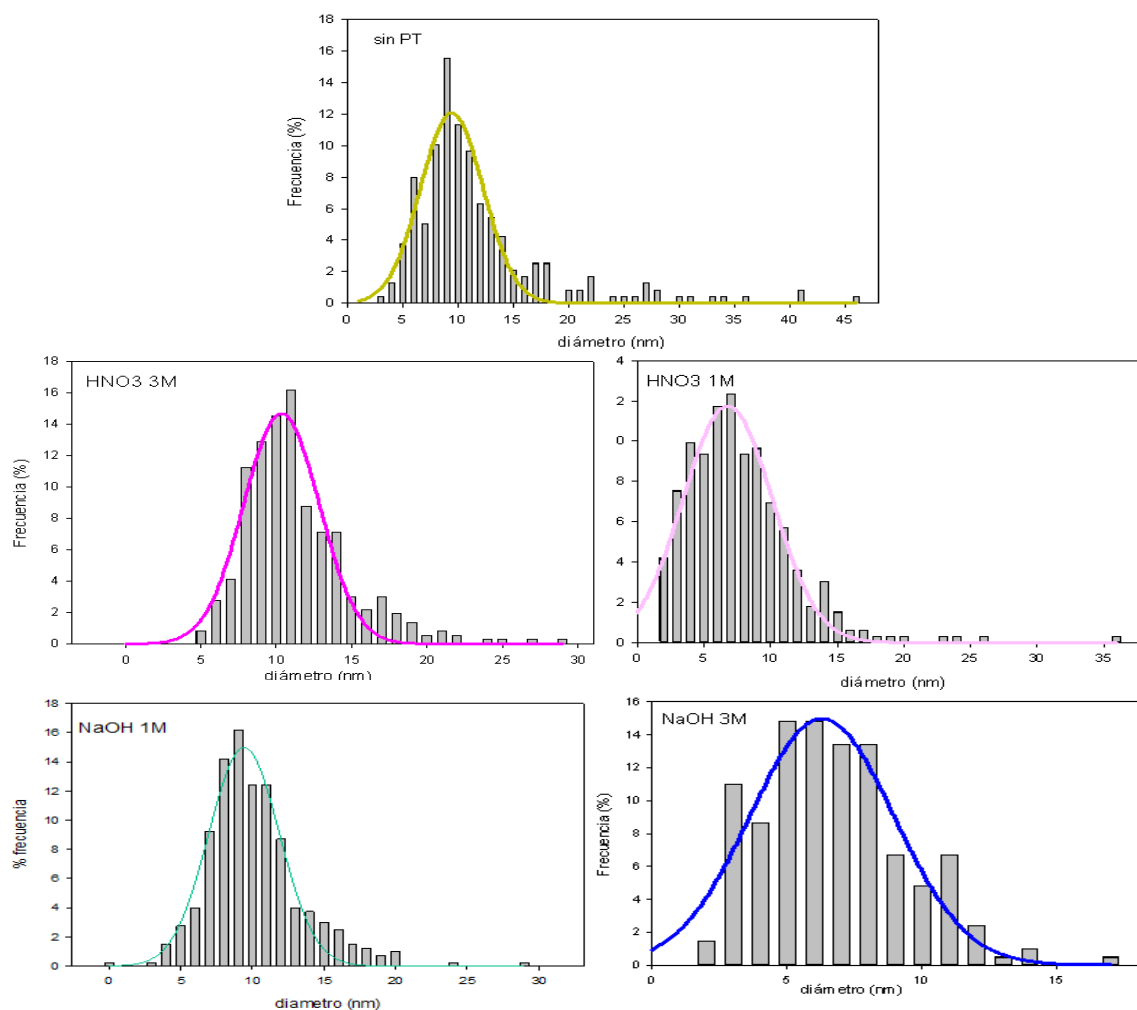


Fig. 29 Histogramas obtenidos de las imágenes de TEM de AgNPs en espumas de poliuretano.

4.2.5 Análisis del contenido metálico

Teniendo en cuenta que los valores de IEC más similares a los conseguidos para la muestra sin pretratar correspondieron a las espumas pretratadas con HNO_3 1M y 3M, así como las pretratadas con NaOH 1M y 3M (Tabla 11), el resto de los experimentos realizados se basó exclusivamente en estos PTs, así como en espumas sin PT.

Tabla 11. Valores promedios de IEC para los PTs elegidos.

Pretratamiento	IEC (meq/g) ácida	IEC (meq/g) básica
sin PT	0,6	0,6
HNO_3 1M	0,7	0,7
HNO_3 3M	0,6	0,6
NaOH 1M	0,3	0,6
NaOH 3M	0,6	0,6

Los PTs ácido y básico, al igual que el resto de los PTs anteriormente empleados, no afectaron significativamente la estructura química de la matriz ni la capacidad de intercambio de la

espuma. Sin embargo, en el caso específico del contenido metálico de la espuma se observó cómo los PTs ácido y básico sí afectan en cierta medida a la cantidad de Ag presente en la muestra, tal como se puede observar en las gráficas de las Figuras 30 y 31.

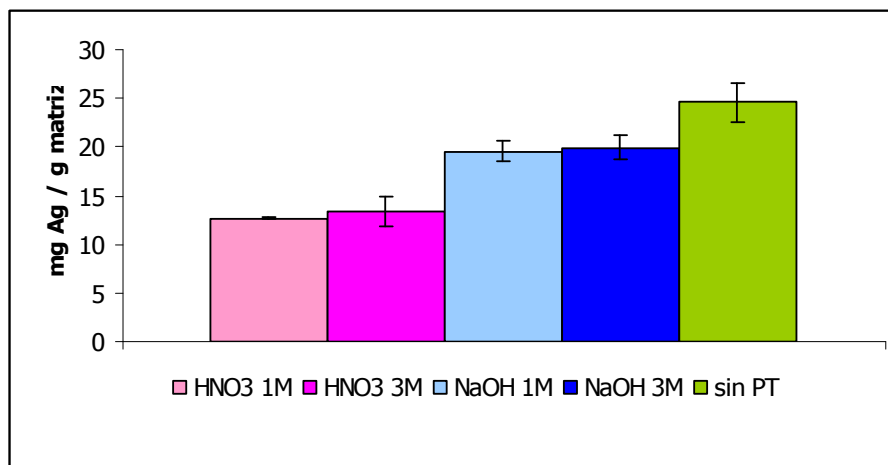


Fig. 30 Representación gráfica de los valores mg Ag / g matriz de las PUF de 1cm³.

Las espumas pretratadas con ácido presentaron claramente un menor contenido metálico que las espumas pretratadas con base, cuyo contenido metálico fue similar al de la espuma sin tratar, por lo que podría decirse que el pretratamiento básico no influye significativamente sobre el contenido metálico de la espuma. Esta conclusión se puede extraer de los análisis realizados a los NCs en forma cúbica (Figura 30).

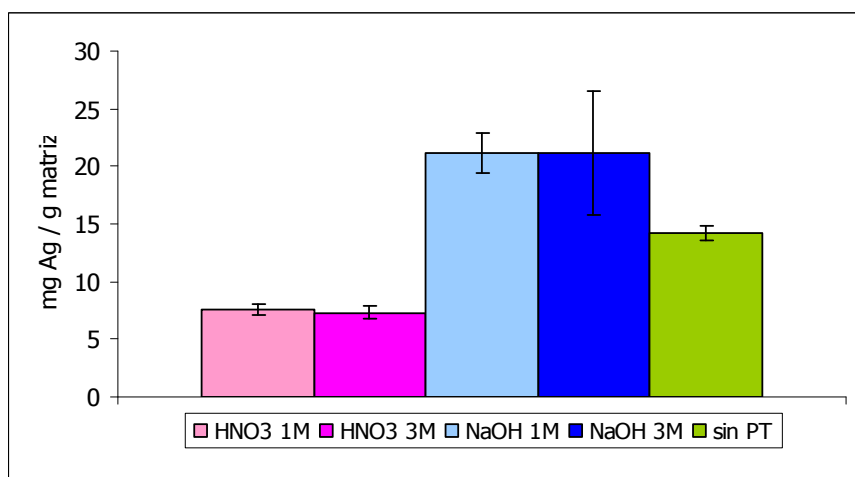


Fig. 31 Contenido metálico en los discos NC.

Curiosamente, al realizar los mismos análisis a los NCs en forma de disco (que fueron utilizados posteriormente en los experimentos catalíticos en continuo) la situación no fue exactamente igual (Figura 31). Si bien las espumas con PTs ácidos mostraron nuevamente valores

bastante inferiores a la PUF sin pretratar, en este caso las PUFs tratadas con base permitieron cargar una cantidad de AgNPs superior. O eso parece a simple vista. Porque en realidad, los valores obtenidos para los PTs con NaOH 1M y 3M fueron muy parecidos tanto para cubos como para discos (aprox. 20 mg Ag/g). Lo que se observa realmente es que en los discos sin PTs o tratados con ácido la cantidad de metal inmovilizado es inferior a la de los cubos que siguieron los mismos PTs. Aunque los análisis por ICP-MS se realizaron en todos los casos por duplicado y las diferencias entre muestras similares no son muy grandes, no podemos descartar que haya habido algún tipo de error en la preparación de las muestras pues, *a priori*, las espumas con idénticos tratamientos deberían exhibir una misma cantidad de Ag. De hecho, la coloración oscura entre las espumas tratadas con ácido y base a diferentes concentraciones es muy similar entre sí, y prácticamente igual para todos los casos (Figura 32).

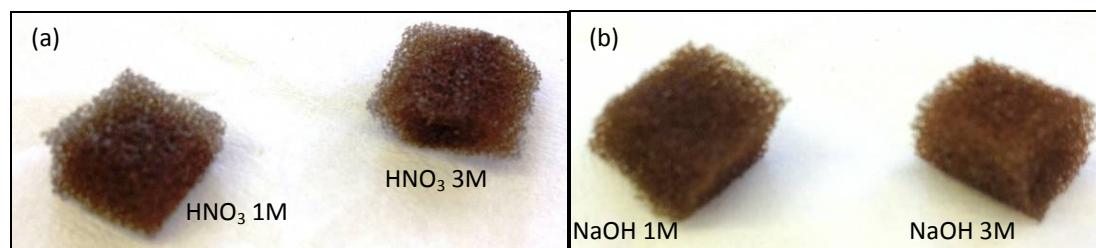


Fig. 32 Imágenes de la coloración oscura de las PUFs (a) con PT HNO_3 , (b) con PT NaOH

A pesar de las aparentes incongruencias, se puede afirmar que los pretratamientos ácidos reducen la carga total de AgNPs lo cual puede tener una posible explicación. Por un lado, inicialmente, se esperaba que ambos pretratamientos aumentaran la carga de metal total debido a la formación de grupos ionógenos. Sin embargo, ya que no se generaron estos grupos ionógenos (tal como se concluyó a partir del espectro FTIR-ATR, así como de los valores de IEC), la carga de la Ag^+ se debería atribuir principalmente a la coordinación de los iones con los pares de electrones solitarios en los átomos de nitrógeno^[19]. En consecuencia, el efecto de los PTs debería relacionarse principalmente con los enlaces de coordinación que dependen del punto isoeléctrico de la matriz. En este sentido, si los ácidos provocan una protonación de los átomos de nitrógeno, estos no estarían disponibles para la coordinación de iones de plata, lo que concuerda con los resultados experimentales.

4.2.6 Estudio de la estabilidad de las AgNPs

Uno de los puntos cruciales en la fabricación de un NC que contenga NPs es su estabilidad. En el estudio de estabilidad de las AgNPs en PUF se utilizó un baño ultrasónico para provocar un envejecimiento acelerado y fomentar, en cierto modo, el desprendimiento de las AgNPs de la matriz que las estabiliza. Sin embargo, a partir del análisis por ICP-MS de las soluciones acuosas en contacto con los NCs se determinó que la cantidad de Ag en la matriz no se ve afectada por el tratamiento US durante 1 y 3 horas. La cantidad de Ag presente en la solución siempre fue inferior al límite de detección de la técnica. De aquí se concluye que la matriz polimérica no experimenta pérdida de metal por el tratamiento de US y, por tanto, los NCs son muy estables.

No obstante, y para estar completamente seguros, también se analizó el contenido de Ag de las espumas antes y después del tratamiento de US (digiriéndolas en ácido concentrado). Los resultados se muestran en la Figura 33. De acuerdo a esta gráfica es posible observar que la cantidad de Ag en la espuma es prácticamente constante, lo cual es un indicativo de que la cantidad de metal no varía con el tiempo y por lo tanto, no se pierde metal de la matriz, confirmándose que las NPs son estables en la espuma, no son arrastradas por el agua ni por el movimiento vibratorio provocado por el ultrasonido.

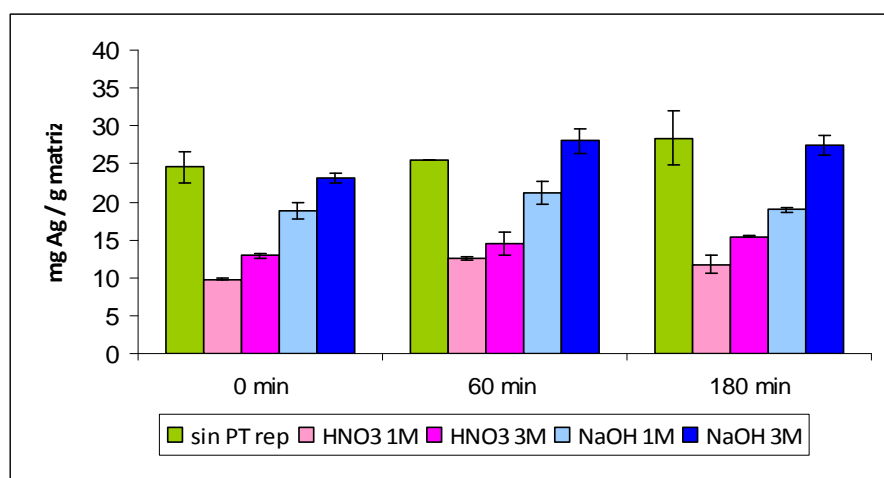


Fig. 33 Cantidad de metal remanente en los nanocompuestos después del tratamiento de US en función del tiempo de tratamiento.

4.2.7 Estudio de la actividad catalítica

Tal y como se comentó en la sección 3.4.2.4, para evaluar la actividad catalítica de los nanocompuestos de PUFs se realizaron dos experimentos de referencia (blancos) que se muestran en la Figura 34. En el primer caso (Blanco 0) se empleó una solución que contenía ambos reactivos (4-np y NaBH_4) y se observó que la absorbancia no varió a lo largo del tiempo, indicativo de que la reacción no tiene lugar. Más o menos lo mismo sucedió para el segundo experimento de

referencia (Blanco 1) en el cual se añadieron ambos reactivos (4-np y NaBH_4) y una PUF sin AgNPs. Cabe destacar que en este caso la absorbancia sí varió un poco, posiblemente debido a la absorción del 4-np por parte de la espuma, tal como comentan en sus trabajos *Jain V.K. et al (1997)*^[44], *Shah R. et al (1996)*^[45], *Blain S. et al (1990)*^[46] y *Emteborg H. et al (1995)*^[47] sobre las propiedades absorbentes de iones metálicos de las matrices poliméricas.

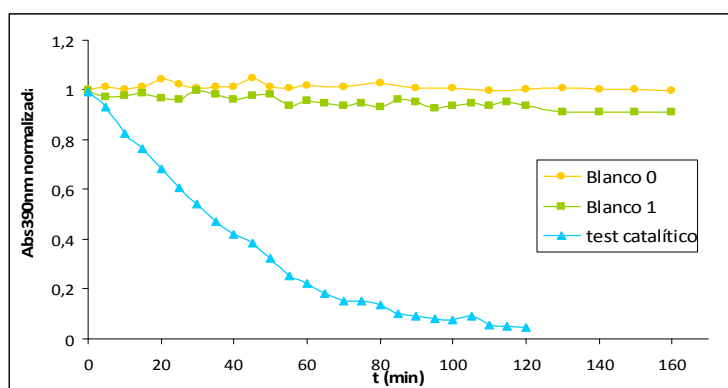


Fig. 34 Comportamiento del blanco de catálisis.

En la misma figura se muestra, por el contrario, que cuando todos los elementos de la reacción están presentes (los dos reactivos y el catalizador) se produce una rápida disminución de la absorbancia a lo largo del tiempo. La atenuación de la absorbancia observada sigue una tendencia lineal después de cierto tiempo de activación, tal y como se ha determinado en otros trabajos^[51, 52]. Para las PUF con los dos pretratamientos de HNO_3 el tiempo de activación fue similar entre sí ($\approx 100\text{min}$), y a la vez muy similar al de los nanocompuestos sin pretratamiento, mientras que para los nanocompuestos pretratados con NaOH el de tiempo de activación fue ciertamente menor ($\approx 50\text{min}$), tal como se puede apreciar en la Figura 35.

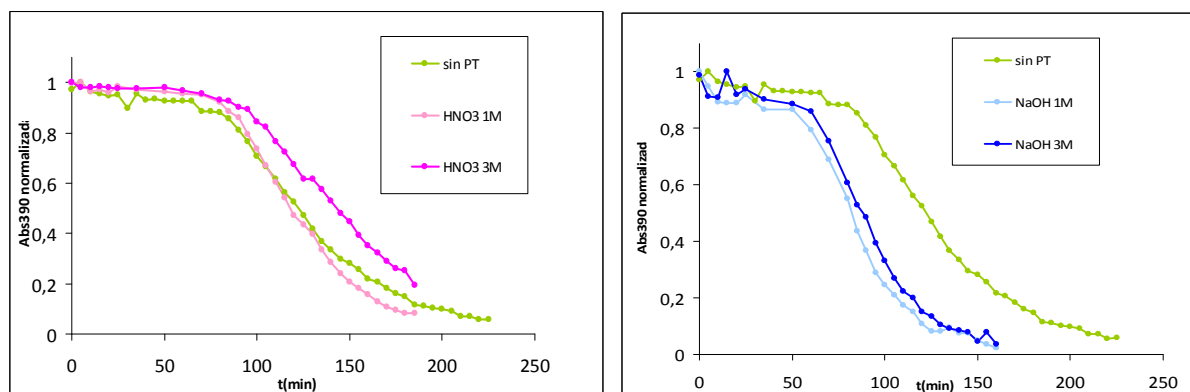


Fig. 35 Evaluación de la actividad catalítica para las PUFs NC.

Si comparamos los dos tipos de tratamientos, aparte de mostrar tiempos de activación diferentes, las constantes aparentes de velocidad normalizadas por la carga (Figura 36) demuestran que los nanocomposites más efectivos son curiosamente los del pretratamiento ácido aunque su contenido de nanopartículas era inferior, tal como se vio anteriormente en la Figura 30. Para el pretratamiento con HNO_3 1M esto podría explicarse por el hecho de que los diámetros de las AgNPs obtenidas eran ciertamente menores, tal como se recoge Tabla 10. Sin embargo para el otro tratamiento ácido (que presentó una diámetro medio de las AgNPs ligeramente superior al de la PUF sin PT) esta explicación no sería apropiada. Queda por tanto una cuestión para resolver que necesitaría probablemente más experimentos.

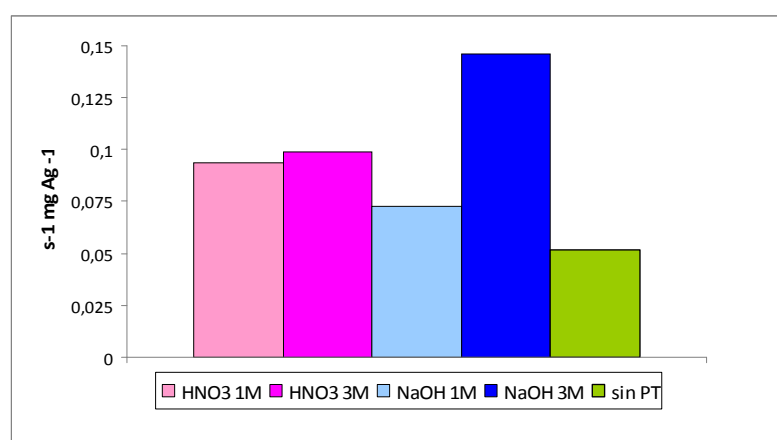


Fig. 36 Constantes aparentes de velocidad normalizada (en *batch*).

4.2.7.1 Estudio de la actividad catalítica en flujo

Una vez demostrada la efectividad de los catalizadores en experimentos en *batch* se realizaron pruebas de catálisis en sistemas de flujo que serían más parecidos a una aplicación real. En estos experimentos también se observó una tendencia lineal de reducción de la absorbancia (y, por tanto de la concentración de 4-np) después de cierto tiempo de activación (Figura 37).

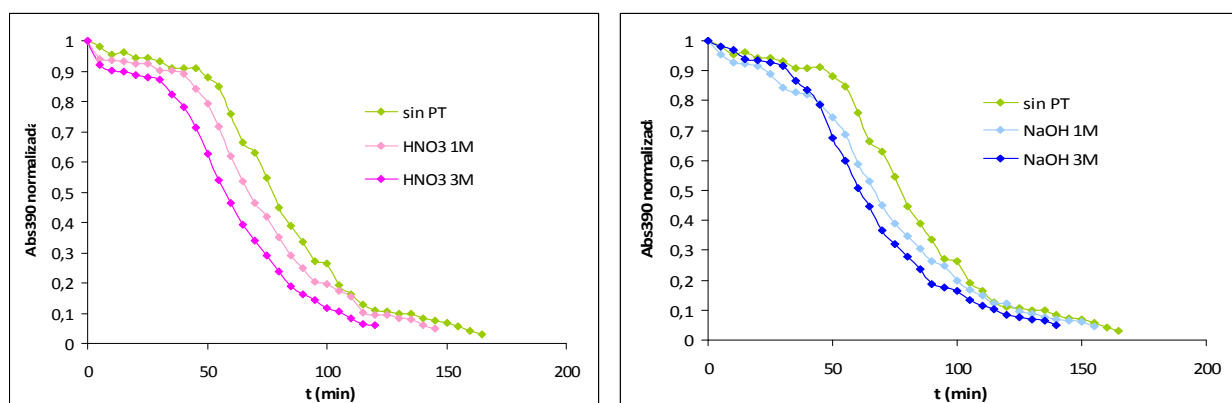


Fig. 37 Evaluación de la actividad catalítica para las PUFs NC en las pruebas de catálisis en flujo.

En este caso, el tiempo de activación fue siempre muy similar para todos los experimentos realizados a 1,7 mL/min (200 rpm), independientemente del material catalítico empleado. Nuevamente, si tenemos en cuenta la constante de velocidad aparente (Figura 38) es posible notar que las PUF pretratadas con ácido son las que, comparativamente, presentaron valores más altos aunque es destacable que estas pruebas catalíticas en continuo presentaron constantes de velocidad aparente menores respecto a las pruebas en *batch*. Esto está relacionado con el tiempo de residencia y el tiempo de contacto de la solución con el catalizador, el cual es constante para las pruebas en *batch* mientras que se puede variar en los experimentos de flujo variando el caudal.

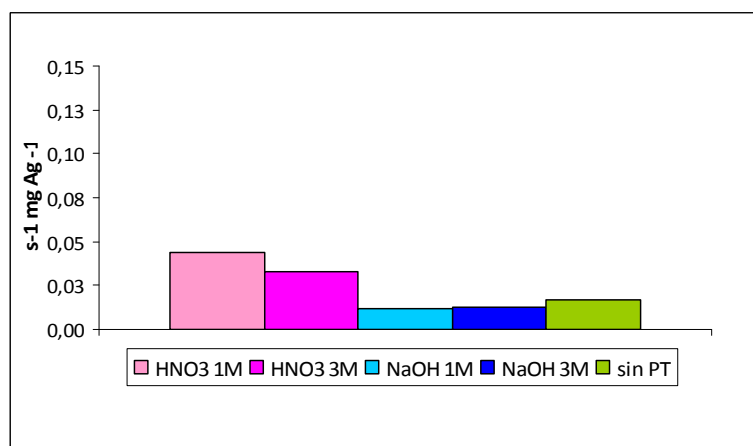


Fig. 38 Constantes aparentes de velocidad normalizada para las pruebas de catálisis en flujo.

Para demostrar la estabilidad de los materiales y la consistencia de su actividad catalítica, para los discos NC sin pretratar se realizaron hasta 5 ciclos de catálisis a 1,7 mL/min observándose una mejora de la eficiencia después del primer ciclo catalítico y la misma respuesta catalítica por parte del NC en los siguientes ciclos (Figura 39). La mejora podría explicarse por la

activación del material que necesita un tiempo de activación menor después del primer ciclo. Otros nanocompuestos basados en otras matrices tales como films^[52] o fibras^[14] han mostrado pérdida de la eficiencia catalítica en ciclos sucesivos pero este material basado en PUF mantiene dicha eficiencia, lo cual es muy importante porque haría posible su reutilización.

Este resultado coincide completamente con el análisis por ICP-MS (sección 4.2.5) que demostró que no hubo pérdida del contenido de Ag de la matriz, certificando la estabilidad de las AgNPs en la espuma, y coincidiendo así con que el comportamiento del material sea el mismo durante cada ciclo catalítico.

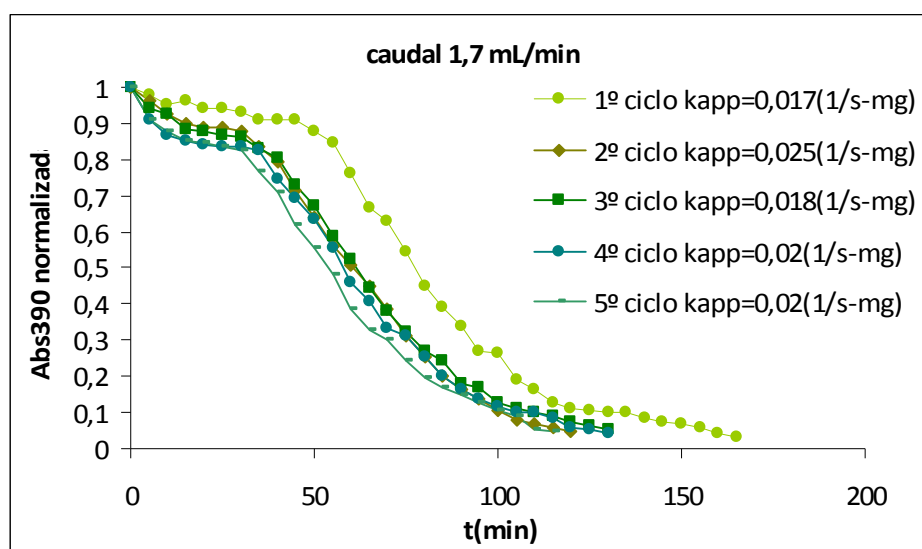


Fig. 39 Evaluación de los ciclos catalíticos a 1,7 mL/min para la muestra de PUF NC sin pretratar.

También se efectuaron diferentes ensayos catalíticos variando el caudal de la solución, observándose (Figura 40) como la eficiencia mejoraba al aumentar el caudal hasta cierto límite. Así, la efectividad obtenida a 6,8 mL/min (800 rpm) no difiere mucho a la obtenida a 4,1 mL/min (500 rpm), al igual que la efectividad obtenida a 0,4 mL/min (50 rpm) no difiere de la obtenida a 1,7 mL/min (200 rpm). El tiempo de activación sigue una tendencia parecida: a mayor caudal, menor tiempo de activación.

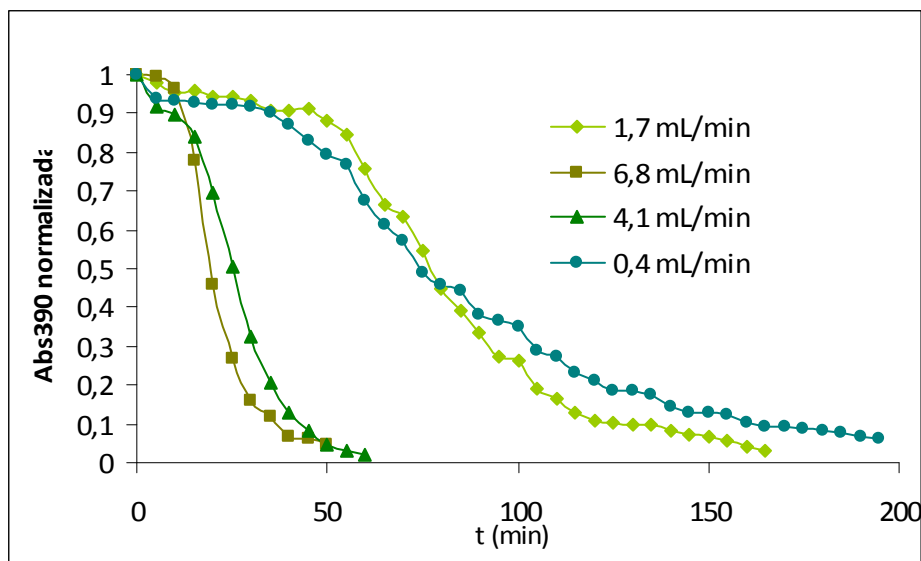


Fig. 40 Evaluación la actividad catalítica de las PUF NC sin pretratar a diferentes caudales.

Igualmente, se realizaron ciclos catalíticos sucesivos para experimentos a diferentes caudales. Los resultados se muestran en las Figuras 41, 42 y 43. El comportamiento es exactamente el mismo que para los experimentos a 1,7 mL/min, lo que confirma la conclusión anterior (mayor eficiencia a mayor caudal) y reafirma la efectividad de los nanocompuestos así como su gran estabilidad en experimentos sucesivos.

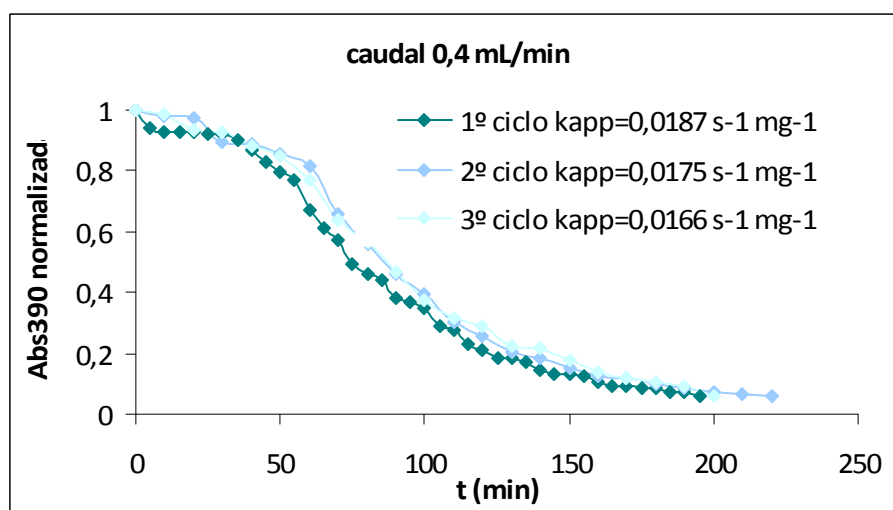


Fig. 41 Evaluación de los ciclos catalíticos de las PUF NC sin pretratar a un caudal de 0,4 mL/min.

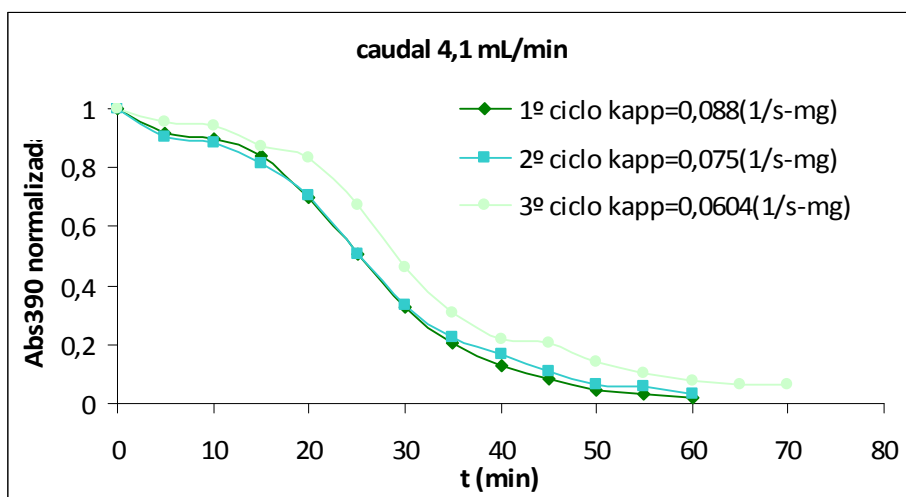


Fig. 42 Evaluación de los ciclos catalíticos de las PUF NC sin pretratar a un caudal de 4,1 mL/min.

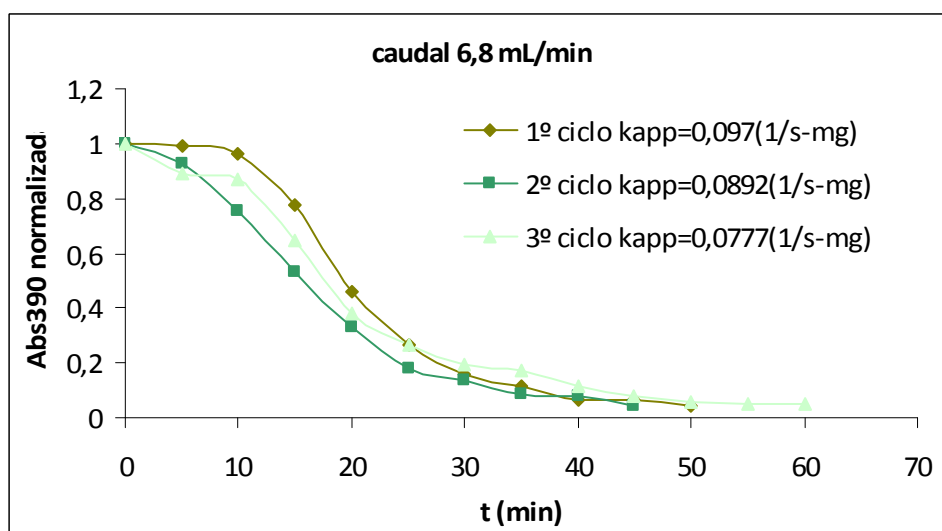


Fig. 43 Evaluación de los ciclos catalíticos de las PUF NC sin pretratar a diferentes caudales.

Finalmente, en la Figura 44 podemos observar la velocidad de reacción normalizada para cada ciclo y caudal. Es posible apreciar que la velocidad disminuye ligeramente en ciclos sucesivos pero, según los análisis por ICP-MS esto no se puede atribuir a una pérdida de metal catalítico y tal vez debería imputarse a una contaminación del material con los productos de reacción.

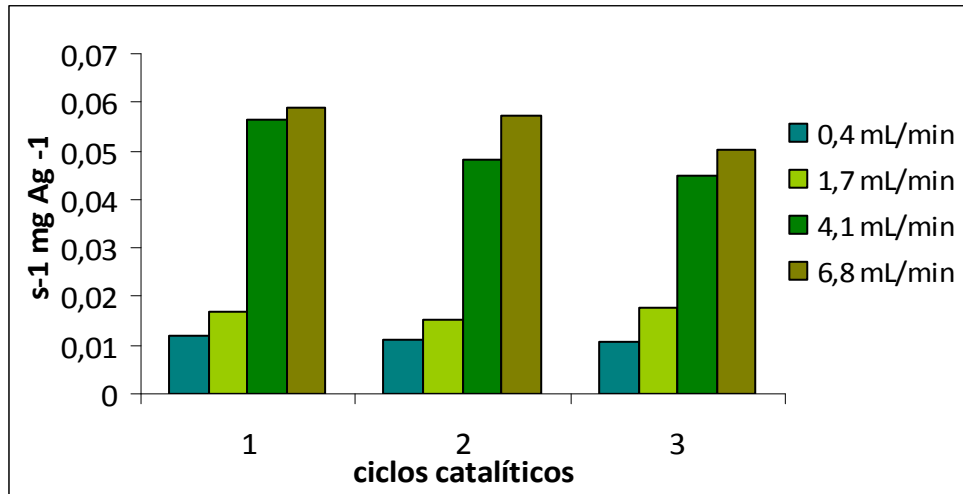


Fig. 44 Constantes aparentes de velocidad normalizada vs. Caudal / Ciclo para las pruebas de catálisis en flujo.

5. CONCLUSIONES

- Los pretratamientos empleados no afectan significativamente la IEC de la matriz polimérica, lo cual se corrobora con los análisis de IR-ATR efectuados antes y después de cada pretratamiento y en los que no se observa un cambio significativo de las bandas de absorción.
- Es posible preparar PUFs con AgNPs (siempre que éstas sean previamente lavadas con acetona) mediante la técnica de Síntesis Intermatricular (IMS), observándose AgNPs pequeñas y no agregadas. Por lo tanto, aunque matriz empleada no posee grupos de intercambio iónico puros (por ejemplo SO_3^-) puede ser utilizada con éxito para la síntesis de nanocompuestos por IMS.
- Aunque los pretratamientos no ayudan a incrementar la carga del metal en las espumas NC sí afectan la cantidad, la distribución y el tamaño de las AgNPs obtenidas. Observándose que, para los NC sin pretratar las AgNPs grandes se encontraron en la superficie de la PUF mientras que las más pequeñas se observaron en el interior de la matriz. La misma tendencia fue observada para los NC pretratados con ácido y base, aunque el tamaño de las AgNPs fue inferior.
- Después de someter los nanocompuestos al tratamiento de envejecimiento acelerado con ultrasonidos se observó que las nanopartículas no escapan de la matriz polimérica, demostrándose la estabilidad de los nanocompuestos.
- Las PUF nanocompuestos preparadas muestran actividad catalítica en la reducción del p-nitrofenol con NaBH_4 , pero siempre es necesario un tiempo de activación que dé inicio a la reacción catalítica, tanto para los experimentos en *batch* como para los experimentos en continuo.
- Desde el punto de vista catalítico, los nanocompuestos más efectivos son los del pretratamiento ácido. Su carga de nanopartículas fue inferior y los diámetros de las AgNPs obtenidas con este pretratamiento son ciertamente menores, pero sus constantes de reacción aparentes fueron mayores. Y, por lo tanto con la misma cantidad total de metal se obtiene una mayor superficie catalítica. Así pues, la eficiencia catalítica no sólo depende de la carga de metal, sino también sobre el diámetro de las MNPs y su distribución espacial.

- Para los experimentos de catálisis en flujo, se observó que es posible realizar ciclos de catálisis (hasta 5) con los nanocompuestos, manteniéndose la eficiencia catalítica del material y lo que permite su reutilización. Al mismo tiempo se observó que aumentando el caudal de trabajo aumentaba la eficiencia y disminuía el tiempo de activación.

BIBLIOGRAFÍA

1. <http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologiaquees.htm>
Consultado mayo 2013.
2. Narayan, R., *Use of nanomaterials in water purification*. Materials Today, 2010. **13**(6): p. 44-46.
3. Moawed, E.A., *Preparation of novel ion exchange polyurethane foam and its application for separation and determination of palladium in environmental samples*. Anal Chim Acta, 2006. **580**(2): p. 263-70.
4. Domenech, B. et al., *Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials*. 2012.
5. Durán, N. et al., *Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles Produced by Fungal Process on Textile Fabrics and Their Effluent Treatment*. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2007. **3**(2): p. 203-208.
6. El-Sayed, R.N. and M.A., *Effect of Catalysis on the Stability of Metallic Nanoparticles: Suzuki Reaction Catalyzed by PVP-Palladium Nanoparticles*. Journal American Chemical Society, 2003. **125**: p. 8340-8347.
7. Bystrzejewska-Piotrowska, G., Golimowski, J. and Urban, P.L., *Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management*. Waste Management, 2009. **29**: p. 2587-2595.
8. Taniguchi, N., *On the Basic concept of nano-technology*. Proceedings of the International Conference of Production Engineering. Tokyo, Japan: Society of Precision Engineering, 1974.
9. NSET, *Committee on Technology, National Science and Technology Council. Nanotechnology definition (available at: <http://www.nsf.gov/crssprgm/nano/reports/ombnifty50.jsp>)*. 2000.
10. Astruc, D., *Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the Art*. Nanoparticles and Catalysis, 2008: p. 1-48.
11. Macanás, J., Ruíz, P., Alonso, A., Muñoz, M. and Muraviev, D., *Ion Exchange-Assisted Synthesis of Polymer Stabilized Metal Nanoparticles*. Ion Exchange and Solvent Extraction. A.K Sengupta Editor, CRC Press. 4., 2011. **20**: p. 1-44.
12. Campelo, J.M., Luna, D., Luque, R., Marinas, J.M, Romero, A.A. , *Sustainable preparation of supported metal nanoparticles and their applications in catalysis*. ChemSusChem, 2009. **2**(1): p. 18-45.
13. Poole, C.P and Owens, F.J., *Introduction to Nanotechnology*. J. Wiley, 2003.

14. Alonso, A., Macanás, J., Davies, G.L., Gun'ko, Y.K, Muñoz, M. and Muraviev, D.N., *Environmentally-Safe Polymer-Metal Nanocomposites with Most Favorable Distribution of Catalytically Active and Biocide Nanoparticles*. Advances in Nanocomposite Technology. INTECH, 2011.
15. Muraviev, D.N., *Inter-matrix synthesis of polymer stabilized metal nanoparticles for sensor applications*. Contributions to Science 2005. **3**(1): p. 19-32.
16. Bayer., O., *Das Di-isocyanat polyadditionsverfahren (polyurethane)*. Angewandte Chemie, 1947. **59**: p. 257-272.
17. McMurry, J., *Química Orgánica. 7ma edición*. 2008.
18. Qi-Wei, L., Hoyer, T.R. and Macosko, C.W., *Reactivity of Common Functional Groups with Urethanes: Models for Reactive Compatibilization of Thermoplastic Polyurethane Blends*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2002. **40**: p. 2310-2328.
19. Jain, P. and T. Pradeep, *Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter*. Biotechnol Bioeng, 2005. **90**(1): p. 59-63.
20. Chou, C.W., et al., *Enhanced thermal and mechanical properties and biostability of polyurethane containing silver nanoparticles*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(5): p. 1017-1024.
21. Phong, N.T.P., Thanh, N.V.K. and P.H. Phuong, *Fabrication of antibacterial water filter by coating silver nanoparticles on flexible polyurethane foams*. Journal of Physics: Conference Series, 2009. **187**: p. 012079.
22. Deka, H., et al., *Bio-based thermostable, biodegradable and biocompatible hyperbranched polyurethane/Ag nanocomposites with antimicrobial activity*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(9): p. 1509-1517.
23. Zhao, X., et al., *Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review*. Chemical Engineering Journal, 2011. **170**(2-3): p. 381-394.
24. Apyari, V.V., Volkov, P.A. and Dmitrienko, S.G., *Synthesis and optical properties of polyurethane foam modified with silver nanoparticles*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **3**(1): p. 015001.
25. Simonsen, S.B., C.I., Dahl, S., Skoglundh, M., Sehested, J. and Helveg, S., *Direct observations of oxygen-induced Platinum nanoparticle ripening studied by in situ TEM*. Journal of American Chemical Society 2010. **132**: p. 7968-7975.
26. Kickelbick, G., *Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale*. Progress in Polymer Science 2003. **28**(1): p. 83-114.

27. Mritunjai Singh, S.S., Prasad, S. and Gambhir, I.S., *Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles*. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 2008. **3**(3): p. 115-122.
28. Donaldson, K., et al., *Nanotoxicology*. Occup Environ Med, 2004. **61**(9): p. 727-8.
29. Mancini, L.H., Esposito, C.L., *Nanocomposites: preparation, properties and performance*. Nova Science Publishers, New York, 2008: p. 105-132, 241-251.
30. Plieth, W.J., *Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in the surface enhanced Raman scattering*. The Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(16): p. 3166-3170.
31. Weller, H., *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*. Edited by G. Schmid, VCH, Weinheim. Advanced Materials, 1994. **7**(1).
32. Levine, I.N., *Fisicoquímica*. McGraw-Hill, 2004. **5**.
33. Rothenberg, G., *Homogeneous Catalysis*. Catalysis 2008: p. 39-75.
34. Rothenberg, G., *Heterogeneous Catalysis*. Catalysis, 2008: p. 127-187.
35. Rothenberg, G., *Introduction*. Catalysis, 2008: p. 1-38.
36. N.M., B., *Principles of instrumental analysis*. Journal of Chemical Education 1992. **69**(8).
37. Zhou, W. and Wang Z.L., *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. Springer 2007.
38. Egerton, R.F., *Physical Principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science Business Media, 2005.
39. Dothauzer, D.A., Bhattacharjee, S., Wen, Y. and Bruening, M.L. , *Nanoparticle containing membranes for the catalytic reduction of nitroaromatic compounds*. Langmuir 2009. **25**(3): p. 1865-1871.
40. Syed Moosa Hasany, M.M.S. and Munir Ahmed., *Sorption of traces of silver ions onto polyurethane foam from acidic solution*. Talanta 2001. **54**: p. 89-98.
41. López-Mesas, M., et al., *Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step*. Chemical Engineering Journal, 2011. **174**(1): p. 9-17.
42. Alonso A., et al., *Characterization of fibrous polymer silver/cobalt nanocomposite with enhanced bactericide activity*. Langmuir 2011. **28**(1): p. 783-790.
43. Alonso A., et al., *Intermatrix synthesis of monometallic and magnetic metal/metal oxide nanoparticles with bactericidal activity on anionic exchange polymers*. RSC Advances 2012. **2**: p. 4596-4599.

44. Jain V.K., Sait, S.S., Shrivastav P. and Agrawal Y.K., *Application of chelate forming resin Amberlite XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration of copper(II), zinc(II) and lead(II)*. Talanta, 1997. **45**(2): p. 397-404.
45. Shah, R. and Devi, S., *Dithizone-anchored poly(vinylpyridine) as a chelating resin for the preconcentration and separation of gold(III) from platinum(IV), copper(II) and mercury(II)*. Analyst, 1996. **12**(6): p. 807-811.
46. Blain, S., Appriou, P., Chaumeil, H., and Handel, H., *Application of a tetraaza macrocycle immobilized on an organic polymer to the determination of trace amounts of manganese in sea water*. Analytica Chimica Acta 1990. **232**: p. 331-336.
47. Emteborg, H., Baxter, D.C., Sharp, M. and Frech, W., *Evaluation, mechanism and application of solid-phase extraction using a dithiocarbamate resin for the sampling and determination of mercury species in humic-rich natural waters*. Analyst 1995. **120**: p. 69-77.
48. Kirk-Othmer., *Urethane Polymers*. Encyclopedia of Chemical Technology 2007. **25**.
49. Pretsch, E. et al., *Structure determination of organic compounds*. Springer 2009.
50. Donnan, F.G., *Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes*. Journal of Membrane Science, 1995. **100**: p. 45-55.
51. Domènech, B., Muñoz, M., Muraviev, D.N. and Macanás, J., *Catalytic membranes with palladium nanoparticles: From tailored polymer to catalytic applications*. Catalysis Today, 2012. **193**(1): p. 158-164.
52. Domènech, B., Muñoz, M., Muraviev, D.N. and Macanás, J., *Polymer-stabilized palladium nanoparticles for catalytic membranes: ad hoc polymer fabrication*. Nanoscale Research Letters, 2011. **6**: p. 406.

APÉNDICE

Apéndice 1 WU**Tabla 1.** Análisis de Varianza de una vía (Anova 95%) para la WU.

RESUMEN

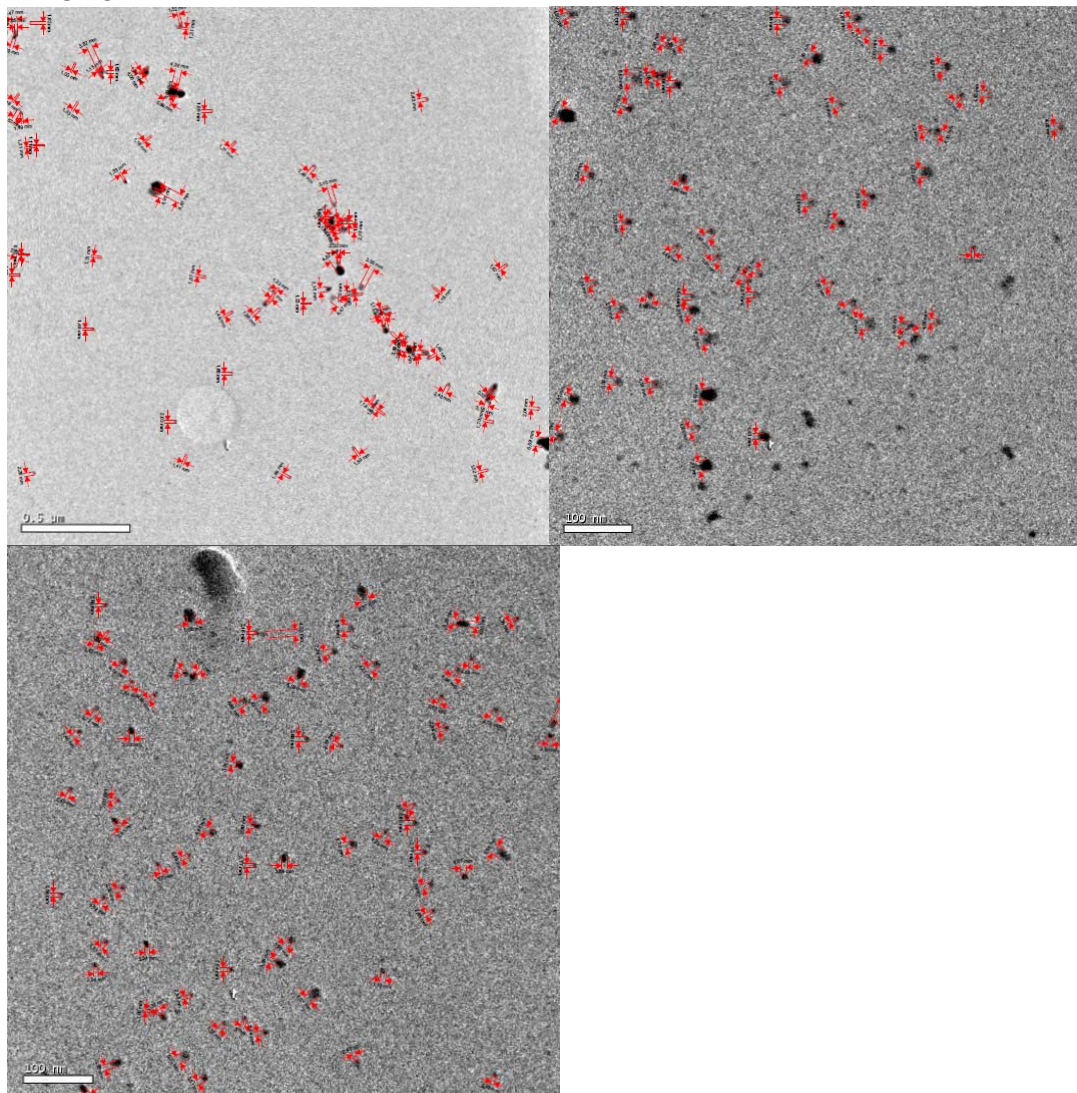
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Fila 1	3	288,7687	96,25623333	0,351259463
Fila 2	3	288,9136	96,30453333	0,358939963

ANÁLISIS
DE
VARIANZA

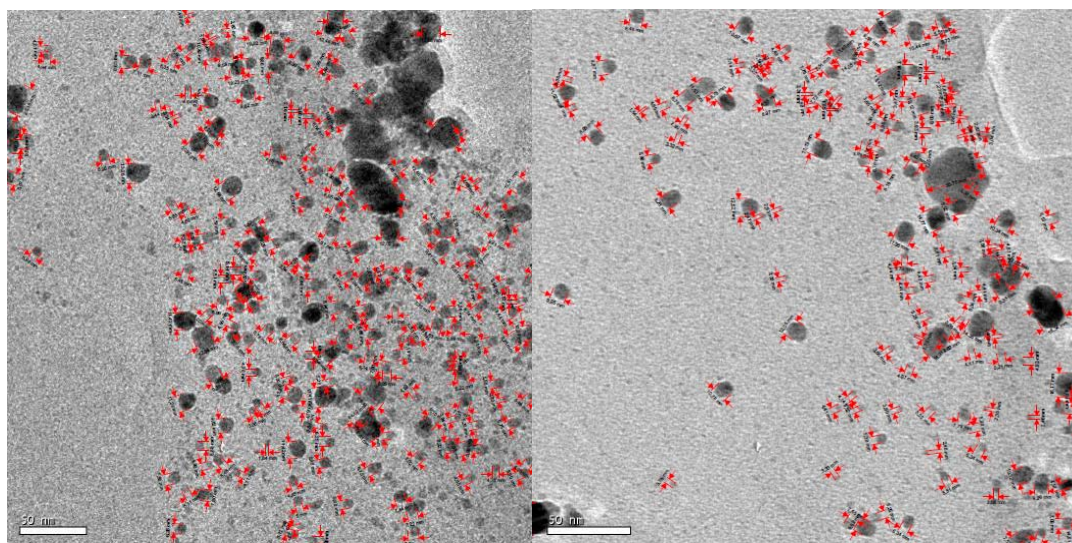
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>gdl</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	0,003499335	1	0,003499335	0,009854514	0,925700031	7,708647421
Dentro de los grupos	1,420398853	4	0,355099713			
					<i>F < valor crítico comparables!</i>	
Total	1,423898188	5				

Apéndice 2 Imágenes de TEM usadas para el conteo de NPs.

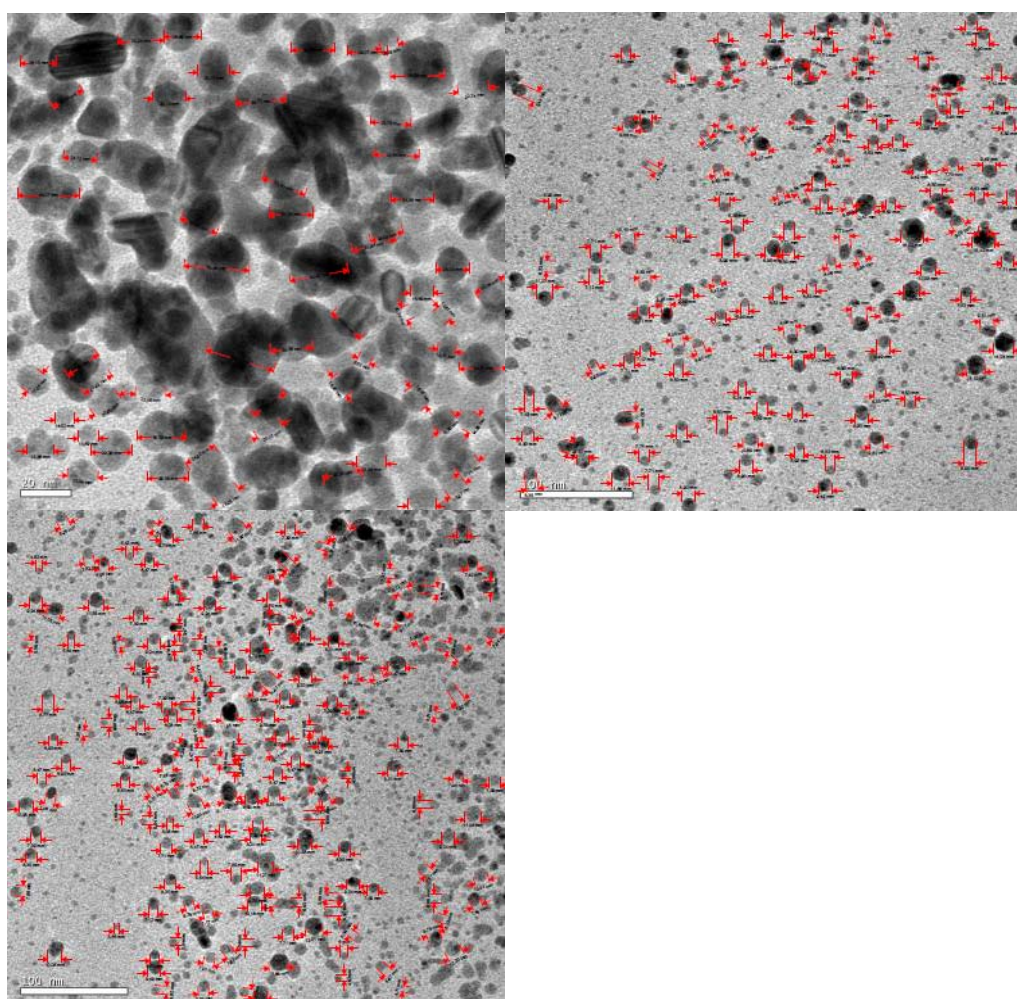
1. PUF sin PT



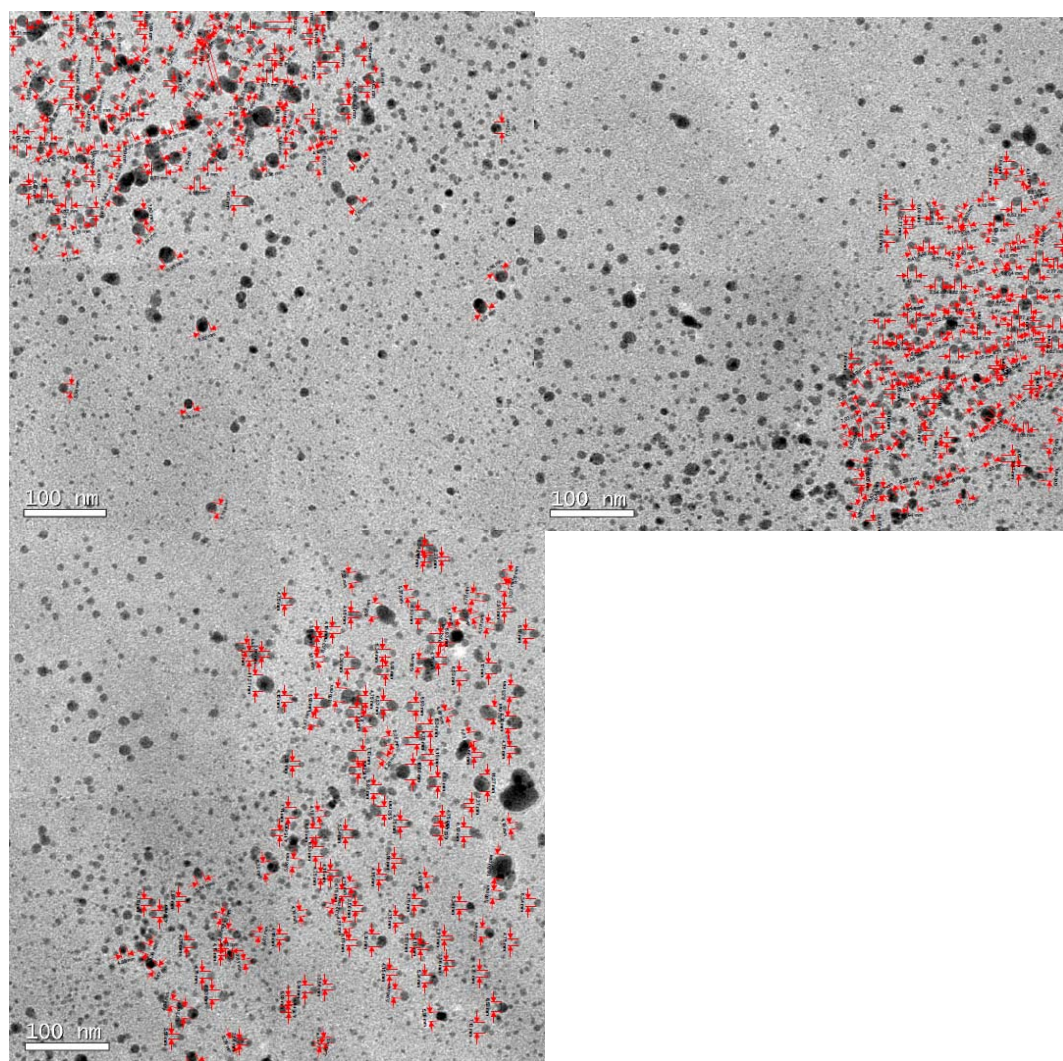
2. PUF HNO_3 1M



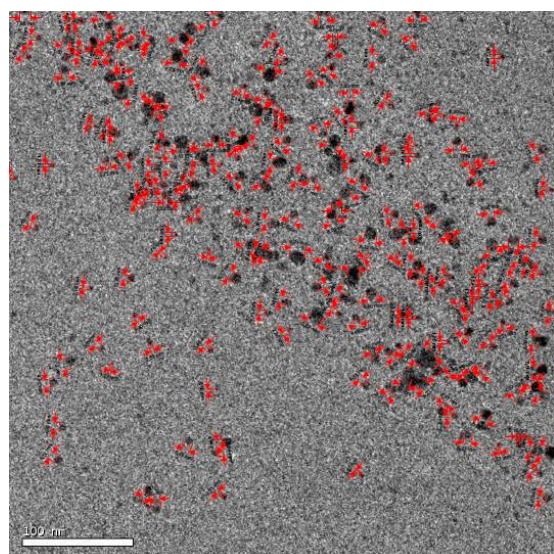
3. PUF HNO_3 3M



4. PUF NaOH 1M



5. PUF NaOH 3M



APÉNDICE 3 Resultados ICP-MS para las soluciones de catálisis en flujo.

Caudal	Muestra	ppm Ag
0,4 mL/min	1º ciclo	<0,1
	2º ciclo	<0,1
	3º ciclo	<0,1
1,7 mL/min	1º ciclo	<0,1
	2º ciclo	<0,1
	3º ciclo	<0,1
	4º ciclo	<0,1
	5º ciclo	<0,1
4,1 mL/min	1º ciclo	<0,1
	2º ciclo	<0,1
	3º ciclo	<0,1
6,8 mL/min	1º ciclo	<0,1
	2º ciclo	<0,1
	3º ciclo	<0,1