



Universitat Autònoma
de Barcelona

Facultat de Ciències
Departament de Química



Título:

“Síntesis intermatricial y comparación de nanopartículas metálicas de Pd y Co soportadas en resinas catiónicas y aniónicas”.



Julio Bastos Arrieta

Directores: Maria Muñoz Tapia y Dimitri N. Muraviev

Iniciació a la Recerca i Treball fi de Màster

Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Químicas

Septiembre, 2010

Memòria presentada per superar el mòdul d'Iniciació a la Recerca i treball fi de màster corresponent al Màster Universitari Ciència i tecnologia químiques

Estudiante:

JULIO BASTOS ARRIETA

Directores:

MARIA MUÑOZ TAPIA

DIMITRI N. MURAVIEV

Fecha: Bellaterra, 01 de septiembre de 2010

Fecha de depósito: Bellaterra, 1 de septiembre de 2010

Agradecimientos.

En la vida hay que saber ser agradecido, y cualquiera que sea la oportunidad para dar gracias a alguien, hay que aprovecharla. La aventura que ha supuesto mi traslado a Barcelona para la realización de este Máster Oficial y futuro trabajo de Doctorado en Química no habría sido posible de no ser por la combinación de muchos factores, elementos y perseverancia.

A Dios por el don de la vida, y las bendiciones que día a día me brinda y ha brindado.

A la Virgen María por su divina intercesión.

A la Universitat Autònoma de Barcelona y su programa de Formación de Personal Investigador, del cual formo parte.

A la Universidad de Costa Rica por la ayuda suministrada en mi instalación y realización de estudios en Barcelona.

A mi Familia, porque siempre han estado ahí para mí, y a la distancia, su amor y confianza me han dado fuerzas y motivos para continuar con este sueño, que es mío, de ustedes, nuestro..

A “Gari” porque tu ayuda inicial y constantes han dado forma a este proyecto que recién inicia, eres uno de mis mejores amigos!

A Juan, otro de los mejores, porque la amistad no se pierde a pesar de la distancia, y gracias al Skype.

A Jordi, Dmitri y Maria, por sus consejos y asesoría en la confección de este trabajo

A Ana G, Julia y mis amig@s “ticos” gracias, cada uno sabe lo mucho que les aprecio.

A las chicas del laboratorio C7-261, por sus bailes, bromas, “castillos mágicos”, y ayudas interminables, en especial a Amanda, que fue luz, guía y alegría en este trabajo. muchas gracias.

Al GTS en pleno, y mis amigos del Máster, por su acogida y buen trato hacia mí, **han fet que em sentí com a la meva Costa Rica, moltes gràcies i pura vida!!!!**

Finalment, al Miquel, mai vaig pensar que trbaria un amic com tu en aquesta, la meva aventura catalana, per això i més, hi ets en aquests agraïments...

A tod@s, gracias!

Abstract (Resumen)

Esta memoria de investigación es producto del trabajo experimental que se realizó con resinas de intercambio iónico para la síntesis intermatricial de nanopartículas metálicas de Co y Pd.

Los estudios que se realizaron correspondieron a la iniciación en esta modalidad de síntesis de nanopartículas. En ellos se contemplaron las propiedades intrínsecas de la resina como: la capacidad de intercambio iónico, y funcionalidad química, tanto antes como después de la síntesis. Uno de los objetivos es que la resina no pierda ninguna de sus propiedades originales, sino que gane más versatilidad.

La importancia que tienen en la actualidad los materiales nanométricos inspira a su modificación y nuevas formas de producción. Con esta investigación se inicia el trabajo de cara a los estudios doctorales. Aquí se estudia la aplicación de las nanopartículas de paladio y cobalto soportadas en resinas de intercambio iónico.

Las nanopartículas de paladio tienen aplicación en el área de catálisis, y en su síntesis intermatricial, se consigue un catalizador heterogéneo, que brinda gran facilidad de recuperarlo y proceder con varios ciclos catalíticos.

Así mismo, con el cobalto se pretendió otorgar propiedades ferromagnéticas, de manera que el proceso de separación de la resina de los medios de reacción, sea tan fácil como la aplicación de un campo magnético o pasar un imán sobre el lugar en cuestión.

Índice

Contenido

| | |
|---|----|
| Agradecimientos..... | 3 |
| Abstract (Resumen) | 4 |
| Índice | 5 |
| 1. Introducción | 7 |
| 1.1 Resinas:..... | 7 |
| 1.2 Nanomateriales y nanopartículas..... | 8 |
| 1.2.1 Síntesis y estabilización de nanopartículas..... | 8 |
| 1.2.2 Aplicaciones de nanopartículas en Catálisis..... | 9 |
| 1.2.3 Propiedades Magnéticas de Nanopartículas. | 10 |
| 1.3 Técnicas de Caracterización | 10 |
| 1.3.1 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) | 10 |
| 1.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido(SEM) | 11 |
| 1.3.3 Espectrómetro de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo.(ICP-OES) | 11 |
| 1.3.4 Magnetometría SQUID(Superconducting Quantum Interference Device) | 11 |
| 2. Objetivos | 12 |
| 2.1 General..... | 12 |
| 2.2 Específicos:..... | 12 |
| 3. Resultados y Discusión | 13 |
| 3.1. Resina de Intercambio Cationico C104E..... | 13 |
| 3.1.3.Determinación de propiedades magnéticas con Magnetometria SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)..... | 19 |
| 3.1.4. Pruebas de Catálisis | 21 |
| 3.2. Resina Aniónica A520E: | 22 |
| 4. Conclusiones | 27 |
| 5. Parte Experimental | 28 |
| 5.1 Limpieza y preparación del material de vidrio. | 28 |
| 5.2 Preparación de la muestra..... | 28 |
| 5.2.1 Tamizado de resina: | 28 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.2.2 | Preparación de la resina para la síntesis intermatricial de NPM | 28 |
| 5.5. | Síntesis Intermatricial y Diseño experimental:..... | 29 |
| 5.6 | Determinación de la Capacidad de Intercambio Iónico..... | 33 |
| 5.6 | Cuantificación de metales por ICP - OES | 35 |
| 5.7. | Determinación de propiedades magnéticas por SQUID..... | 35 |
| 5.8 | Análisis por Microscopía Electrónica SEM y TEM. | 35 |
| 5.9 | Pruebas de catálisis: Reacción de Suzuki y Cuantificación de eficiencia de catálisis mediante Cromatografía de Gases. | 36 |
| 6. | Bibliografía..... | 38 |
| 7. | Anexos..... | 40 |

1. Introducción

1.1 Resinas:

El fenómeno del intercambio iónico se descubrió en el siglo XIX por medio de experimentos con suelos. Los intercambiadores catiónicos naturales no fueron usados ampliamente sino hasta 1930, cuando se sintetizaron los primeros intercambiadores orgánicos. El intercambio aniónico fue desarrollado a partir de la síntesis de este tipo de resinas. [1, 2, 3]

Tal y como lo hace un compuesto iónico, un material de intercambio iónico, tiene la capacidad de disociarse en dos partes, que actúan como dos iones de carga opuesta. Este proceso de disociación no supone la disolución del material de intercambio, por lo que permite el desarrollo y diseño de una gran gama de sistemas heterogéneos con propiedades iónicas. [4,5]

Algunas aplicaciones de las resinas de intercambio son: depuración de aguas, separación de isótopos, en la industria de los alimentos (remoción de componentes, olores y sabores) entre otras.

Una resina de intercambio iónico es una red tridimensional de polímero insoluble que presenta grupos funcionales, que son los que dan origen a sus propiedades de intercambio. Aunque los iones intercambiables son solubles en agua, no pueden eliminarse hasta ser sustituidos por un número equivalente de iones cargados en forma semejante. [1]. Por ejemplo, una resina con funcionalidad carboxílica, necesitará sustituir el H^+ de tres de sus grupos funcionales para poder interactuar con un catión de carga 3^+ , como se aprecia en la siguiente figura

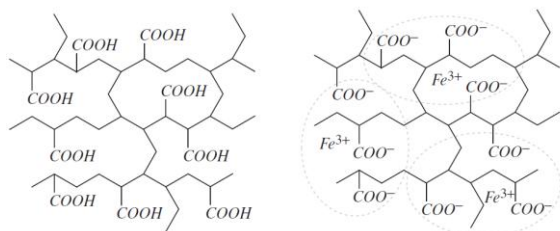


Figura 1.1 Interacción de una resina catiónica carboxílica con un ion de Fe^{3+} [1]

Las interacciones fisicoquímicas de las resinas de intercambio con iones en disolución pueden ser aprovechadas para la elaboración de metodologías y tecnologías de síntesis de nanopartículas, en este caso, soportadas en el material polimérico. Este tipo de síntesis se han realizado en otros estudios del grupo de

investigación. [6, 7, 8]

1.2 Nanomateriales y nanopartículas.

En los últimos años se ha valorado y reorientado gran parte de la investigación mundial al estudio y comprensión de las propiedades especiales de objetos a escala nanométrica.[5,8]

Las propiedades de nanomateriales pueden atribuirse al efecto de tamaño cuántico (quantum size effect), en donde el sistema es comparable en medida con las longitudes de onda de los electrones, fonones y excitones según De-Broglie. [5,9]

Esta singularidad de propiedades es atribuible al aumento en la proporción de átomos a nivel superficial que se diferencian de los átomos interiores de un cuerpo de mayor tamaño. A nivel energético, una disminución del tamaño del material o la partícula implica un aumento en su energía superficial en su potencial químico. [10]

Las partículas a escala nanométrica o ultradispersas tienen tamaños que van de 1 a 50nm y tienen propiedades muy distintas a las que presentan los mismos materiales a nivel macro, por ejemplo se da el cambio en los potenciales de ionización, propiedades ópticas, magnéticas, físicas y químicas. [9,11,12]

1.2.1 Síntesis y estabilización de nanopartículas.

Un factor a considerar en la síntesis de nanopartículas, es la posible agregación de las mismas, ya que su forma y tamaño variarían entre unas y otras.[13] Existen parámetros de estabilización que son[14, 15]:

- a) La absorción de iones en su superficie: lo cual permitiría la formación de una doble capa eléctrica, generando repulsión coulombimétrica entre partículas vecinas.
- b) Estabilización Estérica: por la competitividad espacial con otras partículas del medio.

Las partículas deben estabilizarse durante su crecimiento para evitar el efecto “Oswald Ripening”[16]. Éste consiste en la disolución de nanopartículas de menor tamaño y adhesión de las de mayor tamaño. La media de tamaño aumenta, pero la concentración disminuye (lo que conlleva a la disminución de la solubilidad).

Se pretende el uso de resinas de intercambio iónico como medio de estabilizar la síntesis de nanopartículas, y lograr:[17-20]

- Prevenir un crecimiento no controlado de las nanopartículas.
- Prevenir o disminuir la agregación de las nanopartículas.
- Controlar la velocidad de crecimiento.
- Controlar el tamaño de las partículas.
- Versatilidad en la solubilidad de las nanopartículas soportadas en la resina usada.

1.2.2 Aplicaciones de nanopartículas en Catálisis.

Las nanopartículas que se desean sintetizar, tendrían aplicaciones como catalizadores heterogéneos.[9,21-23] Hay que considerar algunos factores para poder evaluar a un catalizador:

- Productividad: facilidad y reproducibilidad en los resultados obtenidos, así como en los métodos sintéticos que le den origen.
- Actividad del catalizador dentro del sistema de reacción en que se aplique.
- Selectividad.
- Pureza del producto deseado.

El paladio es usado como catalizador en la síntesis química y en la industria farmacéutica. Su elevado precio genera el reto de producir materiales para catálisis que sean fácilmente recuperables y que cumplan con las expectativas del proceso al cual sean empleados, y que esto conlleve una disminución en la cantidad de paladio necesario.[24]

La síntesis de nanopartículas soportadas en polímeros encuentra su relación en la Química Verde al producir catalizadores heterogéneos de gran actividad y selectividad. En este caso puede ampliarse esta metodología para la síntesis de nanopartículas de paladio para su uso como catalizadores.[25,26]

Los soportes cotidianos tienen estructura desordenada en su superficie, por lo que las nanopartículas de catalizador son de distintas formas y tamaños, y disminuye el efecto de reproducibilidad del catalizador.[5]

El uso del paladio compite con el del níquel, cobre y del hierro como catalizador; siendo éstos más rentables económicamente, pero prevalecen ventajas de la síntesis con paladio a la hora de formar o propiciar el acoplamiento de enlaces[24].

Sin embargo, el paladio tiene la ventaja: que permite una mejor conversión de sustratos menos reactivos, y que permite trabajar a temperaturas relativamente bajas y gran porcentaje de recuperación

1.2.3 Propiedades Magnéticas de Nanopartículas. [27,29]

Las nanopartículas metálicas han sido utilizadas para la separación y marcación de células. A esto se suma tratamientos de hipertermia, tratamientos con medicamentos de forma localizada(tarjet drug delivery)

La importancia de aplicación, radica en que no son tóxicas, y que existe la capacidad de enlazar o aferrarlas a biomarcadores, ya que se puede realizar la medición de relajación de magnetización, por ende al estar localizadas permiten procesos de detección y tratamiento de ciertos padecimientos.

Las propiedades magnéticas del cobalto, son distintas en sus nanopartículas a las observadas a nivel macro en materiales masivos

1.3 Técnicas de Caracterización

1.3.1 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

En esta técnica la muestra debe ser ultra fina para que el haz de electrones, que se acelera y enfoca por lentes especiales para que pueda atravesar una zona de la muestra determinada. Al enfocar los electrones se generan interacciones detectables. Se bombardea con una fuente de electrones de 100-200 keV y la imagen se genera a partir de la dispersión elástica e inelástica de los electrones que atraviesan la muestra. Esta técnica opera entre 600 y 10⁶ aumentos y permite obtener resoluciones hasta 0,3 nm.

Con esta técnica, se obtienen datos de la distribución, tamaño y posible agregación de las nanopartículas sintetizadas. [30, 31]

1.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido(SEM)

Esta técnica tiene un funcionamiento similar al TEM. Un haz de electrones se enfoca, con lo que se obtiene imágenes detalladas sobre las superficies de las muestras o especímenes, esto con el fin de obtener información de su estructura tridimensional (3D).

El flujo de electrones interactúa con la muestra de forma tal que emite electrones secundarios y electrodispersivos, los cuales se recogen en un tubo catódico para la amplificación y digitalización de la imagen.

A través de esta metodología de análisis se obtienen datos de la estructura, composición y distribución de las nanopartículas sobre las resinas de intercambio iónico que se utilizaron.

1.3.3 Espectrómetro de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo.(ICP-OES)

Esta técnica permite el análisis multielemental de muestras en disolución acuosa. La muestra es atomizada e ionizada en un plasma de argón, donde se detecta el espectro emitido por cada elemento a una longitud de onda característica.

Para esto, la muestra se convierte en un aerosol, y se incorpora en un flujo de argón hasta llegar a una cámara de nebulización para descartar partículas de mayor tamaño. Las partículas luego fluyen a un plasma de argón de alta temperatura donde se desolvatan en átomos o iones.

La detección se lleva a cabo con un Charge Injection Device, donde se captura la región Ultravioleta y Visible. [32]

1.3.4 Magnetometría SQUID(Superconducting Quantum Interference Device)

Es un dispositivo que determina una señal en un campo magnético, permitiendo determinar las propiedades magnéticas de las nanopartículas que se sintetizaron en una matriz determinada. [33,34]

2. Objetivos

2.1 General

Esta memoria refleja los resultados de una investigación de la síntesis de nanopartículas metálicas(NPM) de Co y Pd y tipo Core - Shell Pd@Co en resinas de intercambio iónico. Se pretende evidenciar y optimizar los procesos de síntesis intermatricial de NPM propuestos, evaluar sus condiciones, así como verificar y establecer las características tanto de NPM como de las nanocomposite polímero-metálico que son relevantes a sus aplicaciones prácticas como, por ejemplo la catálisis.

2.2 Específicos:

- Realizar la síntesis intermatricial de NPM en la resina catiónica C104E y en la aniónica A520E.
- Verificar la capacidad de intercambio iónico de las resinas tanto no modificadas como modificadas con NPM
- Optimizar las condiciones de síntesis intermatricial en las resinas mediante el Diseño Experimental.
- Comparar las metodologías de síntesis intermatricial propuestas, según: tipo de reductor química utilizado, concentración de reactivos y tipo de resina de intercambio iónico.
- Caracterizar las nanopartículas y las nanocomposites polímero-metálicos obtenidas por distintas técnicas de análisis (microscopia electrónica, espectroscópicos y otros).
- Proponer nuevas rutas de síntesis intermatricial de NPM en matrices de resinas de intercambio iónico.

3. Resultados y Discusión

3.1. Resina de Intercambio Catiónico C104E

La resina C104E es una resina de tipo ácido débil (carboxílica) poliacrílica. Según su ficha técnica, su forma iónica es protonada y es una resina macroporosa.

3.1.1. Capacidad de Intercambio Iónico (CII):

Los resultados promedio de cada una de las tres replicas por muestra. Se realizó según lo establecido en la sección 5.6.1. Los resultados se encuentran resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 3.1: valores obtenidos de capacidad de intercambio iónico para la resina C104E por el procedimiento de retrovaloración.

| Muestra* | CII promedio (meq/g_{resina}) |
|-----------------|--|
| 1 | 5,45 |
| 2 | 5,30 |
| 3 | 6,15 |

*Se realizan tres valoraciones a la disolución que tuvo el intercambio iónico con cada masa(muestra) de resina.

De la anterior tabla se obtuvo un valor de la mediana estadística de 5,6+/- 0,31meq/g_{resina} como el valor de la CII de la resina. Según el valor reportado por el fabricante de 6 meq/g_{resina}, el valor experimental que se obtuvo corresponde a un 94,67% de este valor reportado. Por tanto se verificó esta propiedad y al obtener un resultado confiable, se procedió con el proceso de síntesis intermatricial en esta resina.

Una vez que se logró la síntesis intermatricial, se procedió a comprobar que la propiedad de intercambio iónico se mantuviera. Se utilizó una cuantificación por ICP-OES explicada en la sección 5.7, y se usaron muestras de resina sin NPM, para verificar el procedimiento, y muestras de resina C104E con nanopartículas de cobalto y paladio, para estudiar su propiedad de intercambio iónico. Se tomó como valor de referencia el que se obtuvo experimentalmente por la metodología de retrovaloración, por lo que se esperaba un valor de concentración de calcio cercano a las 80ppm una vez incluido el factor de dilución.

Los resultados promedio se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.2: valores promedio obtenidos para la capacidad de intercambio iónico de la resina C104E por cuantificación con ICP – OES.

| Muestra | [Ca ²⁺](ppm) detectado | CII promedio (meq/g _{resina}) |
|---------|---------------------------------------|--|
| 1 | 75,2 | 5,82 |
| 2 | 85,6 | 5,14 |
| 3 | 82,5 | 5,36 |
| 4 | 77,6 | 5,70 |
| 1NP | 55,2 | 7,24 |
| 2NP | 61,4 | 6,82 |
| 3NP | 65,1 | 6,56 |
| 4NP | 59,8 | 6,93 |

Las primeras cuatro muestras corresponden a la resina C104E sin NPM, y se obtienen valores muy similares de capacidad de intercambio, a los que se obtuvieron por el método de retrovaloración. El valor promedio de esta medición es de 5,63meq/g_{resina}. De esta manera se verifica que la metodología propuesta es válida para cuantificar la capacidad de intercambio iónico.

En tanto, para las muestras que contienen nanopartículas de Co y Pd, se observa un aumento considerable del valor de la capacidad de intercambio. Esto parece muy extraño porque la capacidad de intercambio iónico está determinada por la concentración de los grupos funcionales (carboxílicas). Este valor no depende a la presencia de NP en resina.

3.1.2. Síntesis Intermatrical de nanopartículas y cuantificación total de Co y Pd

El siguiente es un diagrama de la síntesis intermatrical propuesta.

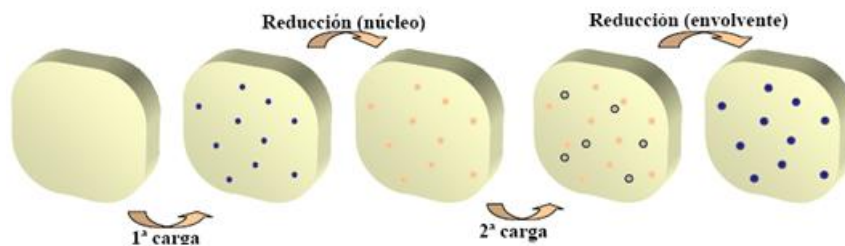
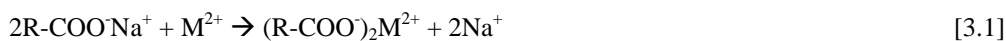


Figura 3.1: Esquema de síntesis intermatrical de Nanopartículas metálicas.

Intercambio Iónico:



Reducción:



El bororhidruro de sodio presenta un potencial estándar de reducción $E^0 = -0,482V$. El ditionito en las condiciones de trabajo presenta un potencial de $E^0 = -0,471V$. El borohidruro debería ser un agente reductor más eficiente, tanto para la reducción del Co^{2+} ($E^0_{Co^{2+}/Co} = -0,277V$) y del Pd^{2+} ($E^0_{Pd^{2+}/Pd} = 0,987V$)[35]

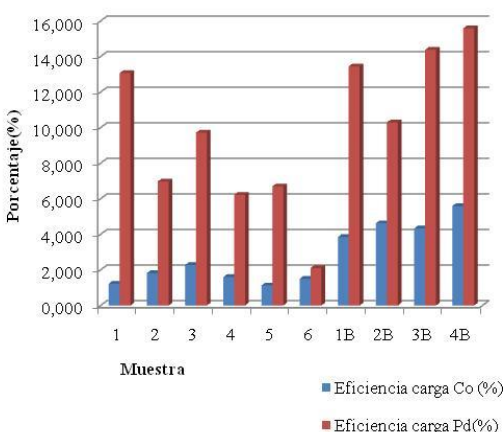


Figura 3.2: Porcentaje de Eficiencia de la carga de metales en la resina C104E durante la síntesis intermatricial de nanopartículas. Muestras según sección 5.5.1 y tabla 7.1

Luego de transcurrido el tiempo de carga del cobalto, se observó decoloración de la disolución de cobalto, con lo que se indicaba que la concentración de cobalto había disminuido un poco. Al agregar el borohidruro de sodio a las muestras, se observó el cambio de color casi inmediato de la resina de amarillo claro a negro (por la carga de NPM de cobalto). Para las muestras 5 y 6 al agregar ditionito de sodio no se observó cambio alguno, y se dejaron por un tiempo de reducción de 24 h, al cabo del cual, las muestras se habían vuelto grisáceas con la fijación

del cobalto. Lo mismo ocurrió con estas muestras para la carga del paladio. Por ello se procedió a la síntesis de las muestras 1B, 2B, 3B y 4B.

Luego, se llevó a cabo la cuantificación de cobalto y paladio en las muestras de C104E con nanopartículas, en la siguiente gráfica se muestran los valores de eficiencia de fijación de cada metal, de acuerdo a las cantidades encontradas en el análisis.

$$\text{Eficiencia} = \frac{\text{mili equivalentes ICP}}{\text{gmuestra} * \text{C.I.I.muestra}} * 100 \quad [3.4]$$

Para el cálculo de la eficiencia se considera el factor de capacidad de intercambio iónico. Esto se hace porque es evidente que al poner la resina a cargar con un metal, siempre se agrega un gran exceso de metal para que se logre el mayor intercambio posible.

Así mismo, se consideró el efecto de la presencia de nanopartículas en el proceso de carga para hacer los cálculos de eficiencia de la fijación del paladio en la zona superficial de la resina o sobre el NPM de cobalto, formando respectivamente, nanopartículas monometálicas o bimetálicas tipo Core-Shell.

Se observa como la eficiencia para la fijación del cobalto es pequeña, debido a la susceptibilidad de éste metal a oxidarse. Aún así se presenta una cantidad de cobalto suficiente para poder ser cuantificado y poder evaluar propiedades magnéticas en las resinas. La eficiencia de fijación del paladio es mayor, porque el paladio es un metal noble y al reducirse es más probable que quede en la resina y no se pierda.. Además la cantidad de paladio es mayor, porque el proceso de reducción es mucho más favorable que el del cobalto.

Se nota una tendencia en que las muestras tratadas con ditionito de sodio presentan una mejor eficiencia. Esto se puede explicar a que el ditionito es un reductor divalente, por lo que el proceso de reducción e interacción con los metales y la resina se ve más favorecido que con un reductor como el borohidruro que solo cuenta con una carga negativa, a pesar que los potenciales de reducción harían pensar otra tendencia.

3.1.2. Análisis por Microscopía Electrónica (SEM y TEM)

Se procedió al estudio de la distribución de estos metales sobre la superficie de la resina, y ver por la posible existencia de nanopartículas en ella. Las características de síntesis de cada muestra están en la sección 5.5.1

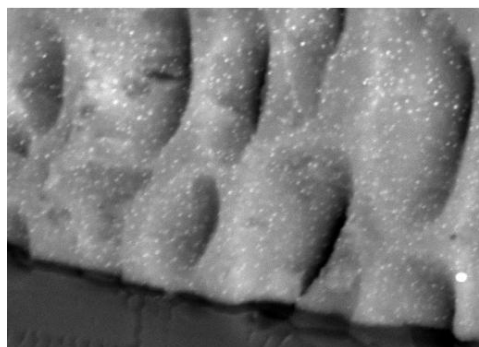


Figura 3.3: Imagen de SEM de resina C104E

Para ello se utilizó la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), además se utilizó la herramienta de microanálisis ECD que cuenta este dispositivo para ver el perfil de distribución de distribución de NPM de Cobalto y Paladio en la matriz polimétrica.

La figura 3.3 muestra la estructura macroporosa de la resina carboxílica. La intención de la síntesis sobre esta resina es lograr una distribución uniforme sobre toda su superficie,

evitando la difusión de los metales en el interior de la resina.

El perfil de distribución que se desea es pensando en las aplicaciones del producto final. Al funcionalizar la resina como catalizador con el paladio, se desea que éste se encuentre sobre la superficie, en la parte más externa, para que se encuentre “expuesto” o “disponible” para su intervención en la reacción que se desee optimizar.

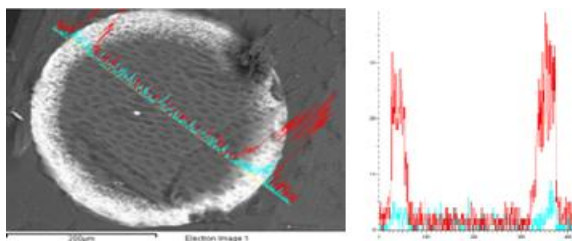


Figura 3.4: Imagen SEM, Mapping y perfil de distribución de metales (cobalto y paladio) en la muestra 1B

Por ejemplo en el análisis por SEM para la muestra 1B, se observa una distribución uniforme de los metales sobre la superficie de la resina. Sin embargo, el grosor de la capa de NPM que se observa es mayor al que se esperaba, debido a difusión de los metales al interior de la resina, a la hora de ser reducidos.

El perfil de distribución de los metales representa la ubicación y concentración relativa de los metales sobre la superficie y en determinados puntos de la resina. Por ejemplo la señal del paladio (roja) siempre es mayor a la del cobalto (celeste). Así mismo, se observa un máximo en la cantidad de paladio que coincide con un máximo de la cantidad de cobalto, por lo que se puede suponer que el paladio se encuentra sobre el cobalto en esta parte de la resina. El paladio es el metal que se aplicó y redujo al final, por lo que se desea que este se encuentre más a la superficie exterior de la resina. Dado que un objetivo sería la obtención de nanopartículas tipo Core - Shell del tipo Pd@Co, la ubicación del paladio sobre la superficie es buena señal, dada su naturaleza de metal noble, es resistente a procesos de oxidación y con él se logra proteger el núcleo de cobalto de este tipo de nanopartículas. El cobalto en tanto, es un metal susceptible a la oxidación, por lo que durante los pasos de fijación del paladio, es posible que se pierda cobalto en la disolución. Eso explicaría el por qué de una menor cantidad de cobalto, que además se comprueba con los resultados de ICP.

En una muestra distinta, la 2B se observa la obtención de un recubrimiento de la resina con un menor grosor, y con una menor difusión al interior. Este tipo de distribución se ajusta más a la deseada a la hora de funcionalizar este material polimérico, sin embargo, siempre se piensa en la optimización de la síntesis en miras al mejoramiento del recubrimiento.

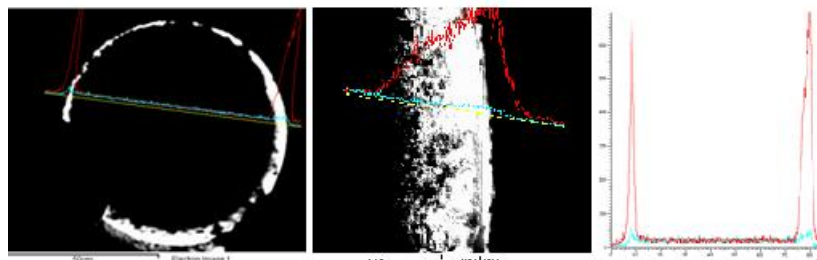


Figura 3.5: Imagen SEM, Mapping y perfil de distribución de metales (cobalto y paladio) en la muestra 2B

En el caso de la muestra 2B se observa igualmente una mayor cantidad de paladio en la superficie y del cobalto menor. El perfil de distribución muestra zonas de máxima concentración de paladio, pero se nota una baja cantidad de cobalto. De nuevo, por la posibilidad de pérdidas por oxidación del metal durante los procesos de carga y reducción de paladio.

Las muestras 1B y 2B fueron sintetizadas utilizando ditionito de sodio como agente reductor. Fue con este reductor con el que se obtuvo los mejores perfiles de distribución y caracterización de los metales a través de la microscopia de barrido. Por ejemplo se puede apreciar a continuación una muestra sintetizada utilizando el borohidruro de sodio como agente reductor.

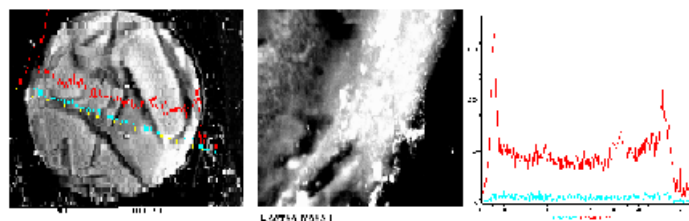


Figura 3.6: Imagen SEM, Mapping y perfil de distribución de metales (cobalto y paladio) en la muestra 1.

En la muestra 1 se observa una carga no uniforme de los metales sobre la superficie de la resina, pues existen zonas donde no se logró la reducción de ninguno de los metales. Así mismo, se aprecia una muy baja concentración de cobalto y muy superior y no uniforme concentración de paladio. Eso se observó en las muestras de resina carboxílica que fueron sintetizadas con borohidruro de sodio como agente reductor, el cual se supone es un mejor agente reductor que el ditionito de sodio. El borohidruro de sodio tiene un potencial de reducción de $-0,482V$, respecto al $-0.471V$ del ditionito[35]. Pero incluso en las imágenes ampliadas de la superficie de resina carboxílica por SEM, se nota un mal perfil de distribución de los metales para estos casos, lo que lleva a pensar en la preferencia y mayor

eficiencia del ditionito como agente reductor. Esta idea se refuerza con los resultados expuestos anteriormente por la cuantificación total del metal en la resina, a través de la técnica de ICP – OES

La muestra 2B se analizó por TEM y se obtuvieron las imágenes de la derecha. En ella se puede observar la formación de nanopartículas (de color negro) sobre la superficie de la resina. Además se nota la formación de aglomerados de las mismas, por lo que el tamaño promedio podría calcularse..

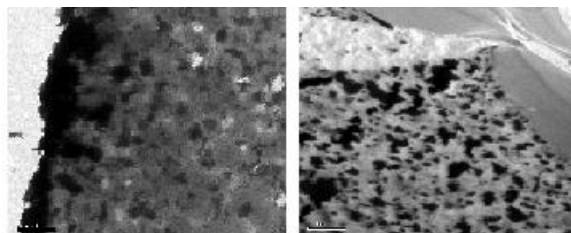


Figura 3.7: Imagen TEM de la muestra 2B

3.1.3. Determinación de propiedades magnéticas con Magnetometría SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

Para esto se tuvo que comprobar la naturaleza diamagnética de la resina carboxilica

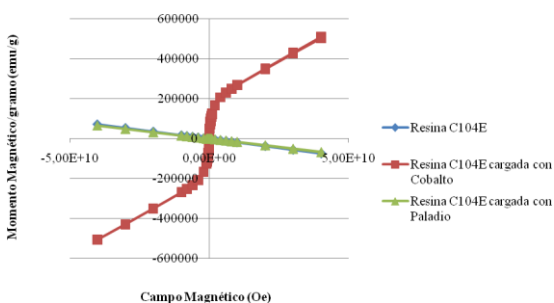


Figura 3.8: Curva de Histéresis para la resina C104E sola, cargada con NP de Co y cargada con NP Pd

antes de llevar a cargo el proceso de síntesis de las nanopartículas de cobalto y paladio. En este caso, las propiedades magnéticas que se pueden obtener serían dadas por el cobalto presente en la superficie de la resina, por lo cual y para comprobar tal efecto, se realiza un análisis de la resina cargada únicamente con cobalto y otro de la resina cargada únicamente con paladio. De esta manera se determina el efecto de cada uno

de los metales sobre el comportamiento y las variaciones en las propiedades magnéticas de la C104E.

La tendencia observada para las líneas de la resina C104E sola y cargada con paladio, son las típicas de un comportamiento diamagnético, por lo cual el dispositivo SQUID no reporta propiedades magnéticas para estas condiciones. Además se comprueba que el paladio no tendrá una influencia directa o significativa en las propiedades magnéticas de las nanopartículas de cobalto que se puedan obtener sobre la superficie de esta resina. En tanto, la tendencia observada para la línea del cobalto, es propia de

propiedades ferromagnéticas. De manera que se busca en las distintas muestras obtenidas, este mismo comportamiento. Y como se dijo antes, lo interesante es obtener esta propiedad con nanopartículas de Co recubiertas de Pd bajo la estructura Core - Shell.

Del análisis de propiedades magnéticas para las muestras con nanopartículas se obtuvieron distintas tendencias que se pueden observar en la figura. Los intervalos de las gráficas fueron recortados de manera que se pueda observar la parte determinante del mismo. A lo largo

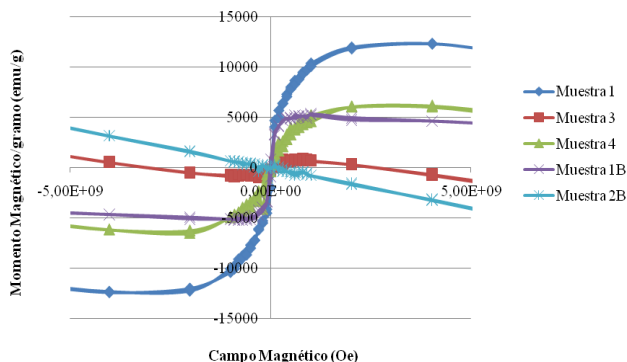


Figura 3.9: Curva de Histéresis para las distintas muestras de resina C104E con nanopartículas de Co v Pd.

de varios valores de campo magnético, se presenta un comportamiento paramagnético por todas las muestras; que se puede atribuir al efecto del paladio sobre el cobalto.. Sin embargo, hay un rango de campos en los que las muestras que se sintetizaron con borohidruro de sodio presentan propiedades ferromagnéticas. Esto puede atribuirse a que este reductor es más fuerte que el ditionito, y que el cobalto, como bien se ha comentado, es susceptible a procesos de oxidación. Así que al lograrse una mejor reducción con el borohidruro, se logra que el cobalto se conserve en la superficie y presente este comportamiento. Las muestras tratadas con ditionito se presentan como diamagnéticas en todo el intervalo del análisis, lo que puede atribuirse a difusión del cobalto al interior de la resina (lo que no se observó en las imágenes de SEM) y a la posible pérdida del cobalto en distintos procesos de tratamiento posteriores a su reducción. Aun así, en la muestra 1B que fue tratada con ditionito, se presenta un salto propio de propiedades ferromagnéticas, por lo que en esta muestra la cantidad de cobalto que se fijó en la superficie es la suficiente para detectar propiedades de este tipo, otorgadas por este metal.

3.1.4. Pruebas de Catálisis

Se utilizó la resina catiónica con nanopartículas de paladio como catalizador heterogéneo para la reacción de Suzuki del ácido fenilborónico con la bromoacetofenona. Las condiciones de reacción se exponen en la tabla 5.5, y el procedimiento de reacción en la sección 5.9. Los valores numéricos se muestran en la tabla 7.2(anexos)

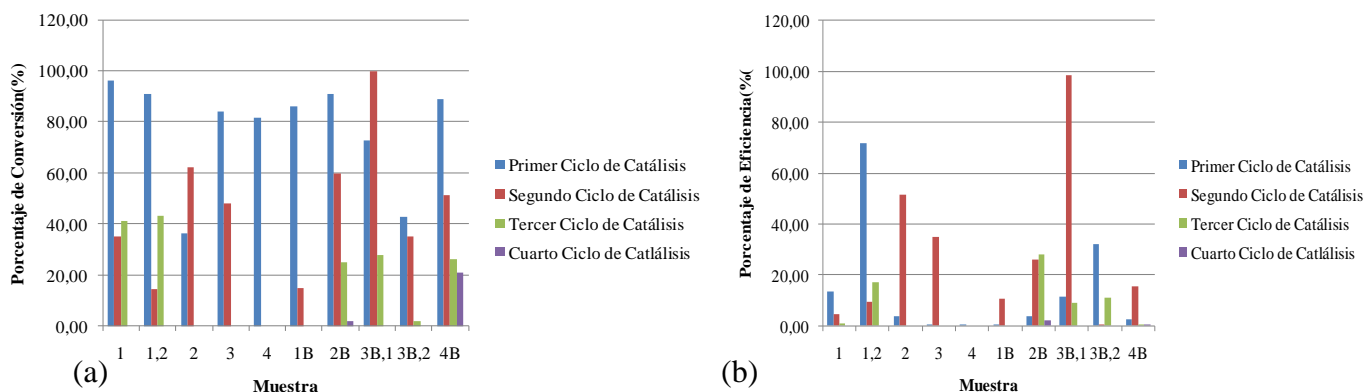


Figura 3.10: Resultados de porcentaje de conversión (a) y porcentaje de eficiencia(b) utilizando la resina C104E como catalizador den la reacción de Suzuki.

Se desea obtener porcentajes de conversión altos, pero que conlleven a un porcentaje de eficiencia también alto. El porcentaje de conversión es la proporción del reactivo limitante que ha reaccionado, en tanto que el porcentaje de eficiencia es cuánto de éste reactivo se ha convertido en nuestro producto de interés.

Se observa una tendencia en ambas magnitudes a ir disminuyendo conforme aumentan los ciclos de catálisis. La idea es que los catalizadores utilizados se puedan utilizar por varios ciclos sin que pierdan su capacidad de catalizador heterogéneo. La eficiencia obtenida es baja en la mayoría de los casos, y va disminuyendo, lo que supone el desgaste o pérdida de nanopartículas de paladio.

La cantidad de ciclos a la que se sometió determinada muestra, dependió de los resultados obtenidos en el ciclo previo, de manera que tuviese validez, su aplicación de nuevo en una reacción. Los bajos porcentajes obtenidos, se pueden deber a la difusión del cobalto al interior de la resina, lo que se observó en las imágenes de SEM.

3.2. Resina Aniónica A520E:

La resina aniónica A520E es estireno divinilbenceno polimérico y macroporosa, con una funcionalidad de amonio cuaternario y su ficha técnica la señala como de intercambio fuerte, con su forma iónica como cloruro.

3.2.1. Capacidad de Intercambio Iónico(CII):

Análogamente a lo realizado con la resina carboxílica, se calculó el intercambio iónico para la resina sola y cuando se encontraba cargada con nanopartículas, para corroborar que esta propiedad se mantiene. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 3.3 : capacidad de intercambio iónico promedio para la resina A520E sola y cargada con nanopartículas.

| Muestra | CII promedio (meq/g_{resina}) |
|-------------------|--|
| 1 | 1,41 |
| 2 | 1,49 |
| 3 | 1,35 |
| 4 | 1,53 |
| A5 _{NP} | 2,01 |
| AB1 _{NP} | 1,88 |
| AB2 _{NP} | 1,95 |
| AB5 _{NP} | 1,90 |

El valor que se obtuvo para la resina sin metal resulta muy similar al reportado por la ficha técnica del producto. El valor promedio para la capacidad de intercambio es de 1,45 meq/g_{resina}. De esta manera se refuerza la idea que la metodología que se usó para su cálculo fue la correcta. Luego se comprobó si esta propiedad se mantiene al cargarse con nanopartículas. Tal y como ocurrió con la resina carboxílica, el valor de capacidad de intercambio iónico aumentó a un valor promedio de 1,93 meq/g_{resina}. Esto se puede explicar nuevamente por la presencia de iones en la superficie de la resina, que favorece la interacción de intercambio, tal como ocurrió con la resina carboxílica.

3.2.2. Síntesis Intermatricular de nanopartículas y cuantificación total de Co y Pd en la resina

En este caso, al tratarse de una resina aniónica, se contempló la interacción de cargas entre las partes involucradas, de manera que la superficie de la resina, al contar con carga positiva, interactuaría con una especie negativa. Sin embargo, para esta resina se trató de lograr la síntesis de nanopartículas monometálicas. A diferencia de la síntesis intermatricular con la resina catiónica, se añadió el agente reductor aniónico en una primera fase de carga. Se suponía que tanto el borohidruro como el ditionito se ubicarían en la superficie de la resina y luego, al añadir un compuesto catiónico del metal de interés, con Co^{2+} o Pd^{2+} se lograría la carga del metal. Para las muestras AC1 a AC6 se siguió un proceso de síntesis diferente, pues se partió de un compuesto aniónico de cobalto.

En la figura 3.11 se observa la cantidad de metal total cuantificada a través de la técnica de ICP-OES en las distintas muestras de resina aniónica.

Para la fijación de cobalto se nota una eficiencia muy baja la metodología de síntesis seguida para las primeras muestras. Además, se nota que con el ditionito de sodio se fija muy poco cobalto (muestras A3 y A4). En observación

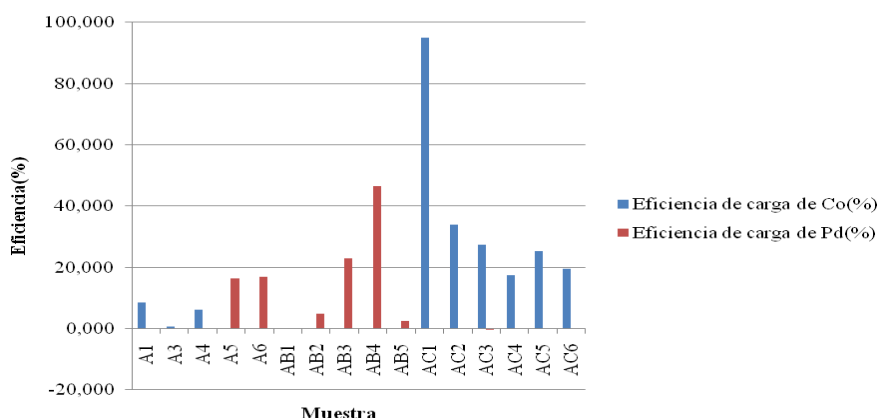


Figura 3.11: Eficiencia de la carga de metales en la resina A520E durante la síntesis intermatricular de nanopartículas. Ver tabla 7.3 de Anexos



Figura 3.12: Resina A520E color naranja al reducir el Pd^{2+} con ditionito de sodio

macroscópica, las muestras A3 y A4 se muestran un poco oscurecidas pero conservan en su mayoría el color original de la resina. En cuanto a la fijación del paladio se observa eficiencia para las muestras A5 y A6 una eficiencia similar. Sin embargo, macroscópicamente en la muestra A5 se presenta un gris oscuro metálico, mientras que la A6 se aprecia un color naranja; lo que sugiere que se formó otro

compuesto en la resina, La diferencia entre estas dos muestras es que en la primera se utilizó borohidruro de sodio como reductor, y en la A6 ditionito. .

Se procedió a hacer un estudio complementario, de síntesis de carga de paladio, que son las muestras AB1 a AB5; en el que se repitió la síntesis usando borohidruro de sodio en unas y ditionito de sodio a mayor concentración, en otras. Nuevamente, se observa carga del metal en la resina, color gris oscuro metálico a aquellas tratadas con borohidruro, y naranja para las tratadas con ditionito de sodio. Se deberán realizar más estudios sobre las muestras de color naranja para identificar la especie que se formó en la resina, sin embargo, bajo la técnica de ICP se verifica la presencia de paladio en ésta.

Para las muestras AC1 a AC6 se observa una fijación importante de cobalto a partir de su



Figura 3.13: Resina A520E color azul turquesa al reducir el Co^{2+} con sulfato de hidrazinio.

eficiencia, en especial para la muestra AC1. Sin embargo, un efecto similar a lo ocurrido con el tratamiento con ditionito se dio en estas muestras. Se partió de un compuesto aniónico[36] de cobalto y se agregó un reductor de naturaleza catiónica, sulfato de hidrazinio. No se obtuvo un color negro metálico, se obtuvo un color azul turquesas e incluso la formación de cristales pequeños sobre la resina.

Esto se puede explicar en la formación y estabilización de cloruro de cobalto (II) en la misma, que es uno de los compuestos precursores del compuesto aniónico con cobalto. En forma análoga a lo sucedido con la carga del paladio, se comprueba que el color azul de la resina se relaciona con la presencia de cobalto, dada su cuantificación por ICP-OES.

3.2.3. Análisis por Microscopía Electrónica (SEM)

De la misma forma que se hizo con la resina catiónica, se seleccionaron muestras de la resina aniónica, que se supone tenían cobalto o paladio en su superficie. Bajo este análisis se buscó determinar el perfil de distribución y homogeneidad de la distribución del metal en la resina. Se deseaba obtener la mayor cantidad de metal en la superficie.

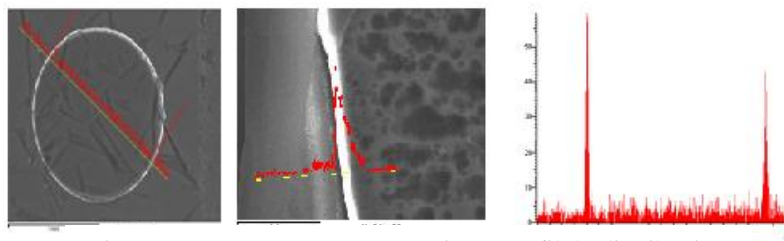


Figura 3.14: Imagen SEM, Mapping y perfil de distribución de metal (paladio) en la muestra A5

En la figura anterior se muestra los resultados obtenidos para la muestra A5. Se nota una capa muy fina de metal ubicada sobre la superficie de la resina. La finesa de esta capa se explica por la poca difusión que se originó en la resina durante el proceso de reducción con borohidruro de sodio. Así mismo, a través del perfil de distribución se nota como los máximos de intensidad para la señal del paladio metálico se ubican sobre la superficie de esta resina. Lo mismo se nota en la muestra A1 que contendría solo nanopartículas de cobalto en su superficie.

Se observa poca difusión al interior de la resina y se denota una superficie muy uniforme en la distribución del cobalto. Esto es importante, porque se desea que las nanopartículas se ubiquen en la parte más exterior de la estructura de la resina y estén disponibles para la aplicación deseada.

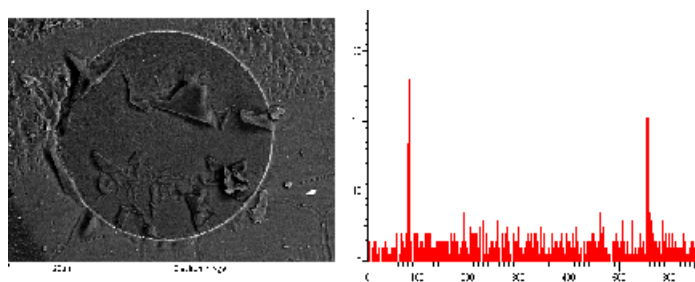


Figura 3.15: Imagen SEM, Mapping y perfil de distribución de metal (paladio) en la muestra A1

3.2.4. Determinación de propiedades magnéticas con Magnetometría SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

Se comprobó la naturaleza diamagnética de la resina A520E, de manera que cualquier

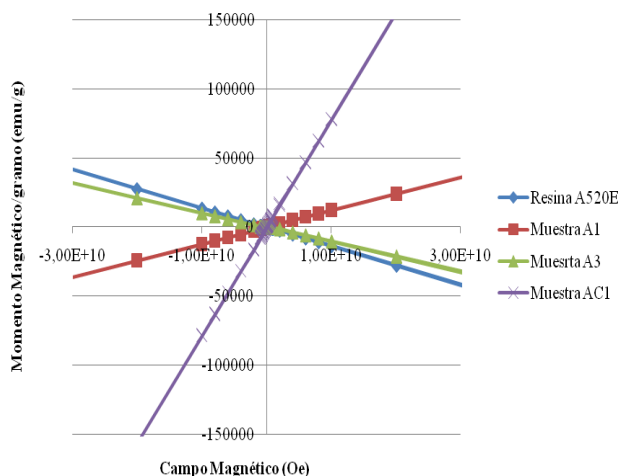


Figura 3.16: Curva de Histéresis para las distintas muestras de resina A520E con nanopartículas de Co

propiedad magnética se pueda atribuir a la presencia de nanopartículas de cobalto.

En este caso se analizaron solo las muestras con cobalto y la resina sola.

En la figura adjunta se observa como la resina sin nanopartículas tiene un comportamiento totalmente diamagnético, tal y como se esperaba.

Así mismo se nota como la muestra A3 que pretendía la síntesis usando

ditoinito de sodio, presenta diamagnetismo pero no propiedades magnéticas. Por lo que se comprueba que el ditionito no es un buen reductor para el sistema cobalto resina A520E. La muestra A1 y AC1 se presentan con un comportamiento totalmente paramagnético, pero con propiedades ferromagnéticas, esto por la forma de la gráfica de la histéresis obtenida para ambos.

3.2.5. Pruebas de Catálisis.

Tal como se hizo para la resina de intercambio catiónico, a algunas muestras de la resina A520E que tienen un buen perfil de distribución de nanopartículas de paladio, se les usó como catalizadores heterogéneos de la reacción de Suzuki, según las condiciones que se exponen en la Tabla 5.5: Los valores numéricos de los resultados están en tabla 7.4 de ANEXOS.

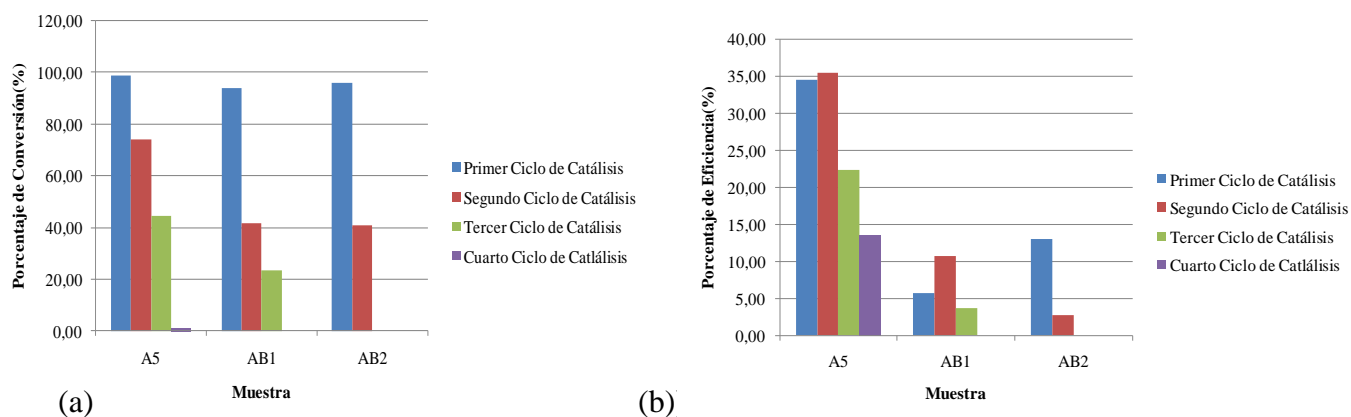


Figura 3.17: Resultados de porcentaje de conversión (a) y porcentaje de eficiencia(b) utilizando la resina A520E como catalizador den la reacción de Suzuki.

Los resultados se exponen en la figura anterior. Se aprecian porcentajes de conversión más altos que los obtenidos para la resina catiónica. Sin embargo, los porcentajes de eficiencia máximos no superan en ningún caso el cuarenta por ciento. Para las muestras A5 y AB1 se nota como el porcentaje de eficiencia aumenta un poco al segundo ciclo de catálisis, lo que se puede explicar por un posible proceso de activación del catalizador heterogéneo. Sin embargo, la tendencia es observar una disminución en ambas magnitudes porcentuales conforme aumenta el número de ciclos, dado el desgaste del catalizador de paladio.. Además, a pesar de tener perfiles de distribución de similares observados al SEM, no se encuentra una reproducibilidad de los resultados.

4. Conclusiones

- Se comprueba que es posible la síntesis intermatricial de nanopartículas metálicas de cobalto y paladio, soportados en las resinas de intercambio iónico A520E Y C104E.
- La síntesis de NPM es un proceso y sistema dinámico, por lo que sintetizar distintas muestras bajo diferentes condiciones ha permitido el estudio y evidencia de propiedades magnéticas de las nanopartículas de cobalto en la resina C104E y propiedades como catalizador heterogéneo, para las NPM de paladio en ambas resinas.
- Se ha comprobado que la síntesis intermatricial de NPM sobre las resinas A520E y C104E no disminuye su capacidad de intercambio iónico.
- La microscopia electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM) han permitido conocer el perfil de distribución y parte de la estructura de las nanopartículas sintetizadas en ambas resinas.
- Por la técnica de ICP – OES se ha comprobado la presencia total de cobalto y paladio en las resinas.
- Según la muestra enviada al TEM, no se determina la presencia de nanopartículas tipo Core – Shell pero si se evidencia la presencia de nanopartículas sobre la superficie de la resina C104E.
- El perfil de distribución de recubrimiento y concentración de paladio que es mejor para las pruebas de catálisis es el obtenido con la resina A520E usando borohidruro de sodio como reductor.
- El ditionito de sodio empleado como agente reductor en la resina C104E para la síntesis de NPM de cobalto y paladio ha brindado los mejores resultados en las pruebas de perfil de distribución, propiedades magnéticas y catalíticas.
- Se propone la búsqueda de agentes reductores de naturaleza catiónica para ampliar las posibilidades de síntesis en la resina A520E.
- Se propone elucidar la identidad de los compuestos obtenidos sobre la resina A520E al tratarla con ditionito de sodio y sulfato de hidrazinio.

5. Parte Experimental

La realización de esta investigación, ha supuesto la elaboración de distintas partes experimentales, en las cuales se han contemplado los equilibrios químicos presentes.

Además en la confección del proceder experimental, se procura obtener siempre resultados de calidad, reproducibles y de alto nivel de confianza.

5.1 Limpieza y preparación del material de vidrio.

Al trabajar con metales, la limpieza del material de vidrio juega un papel muy importante para la obtención de resultados confiables. Por ello, se lavó con una disolución de ácido nítrico al 10%. Posteriormente, se realizó la limpieza final con tres enjuagues con agua destilada y una de agua Mili Q.

5.2 Preparación de la muestra.

En todo análisis, la parte de mayor cuidado y de consumo de tiempo consiste en la selección y optimización del esquema de preparación de la muestra, pues de él dependerá el éxito del análisis. Por ello, se buscó asegurar la correcta forma física y química de la resina para las diferentes pruebas y estudios que se llevaron a cabo, según la finalidad de cada una de ellas y el método de detección empleado.

5.2.1 Tamizado de resina:

Para procurar la reproducibilidad de los resultados, se tamizó ambas resinas a un tamaño de 500 μm , de manera que la síntesis intermatricial por ser precisamente un fenómeno de superficie, tuviera un sitio de igual tamaño de gránulas de las resinas empleadas, y se puedan establecer comparaciones.

5.2.2 Preparación de la resina para la síntesis intermatricial de NPM

Se llevó a cabo el lavado de la resina, al colocar muestra de 500 μm de diámetro en vaso de vidrio, con agua MiliQ y agitación. Posteriormente, se secó y según la composición química de la resina, se debió o no activar la misma.

5.2.2.1 Resina Carboxílica C104E: la forma química de la resina según establece su etiqueta es protonada(H^+) y con una naturaleza de intercambio débil

porque la constante de disociación (K_d) de los grupos carboxílicos es muy baja ($pK_d = -\log K_d \approx 4$). De igual forma se procedió a colocar la resina durante doce horas con agitación, en una disolución de HCl(Pamreac, 37%) 1M a partir del concentrado; para asegurar la protonación completa. Posteriormente, la resina se secó y se dejó por doce horas con agitación en una mezcla de NaOH(Aldrich, $\geq 98\%$) 0,025M y NaCl(Pamreac, $>99\%$) 5M. El hidróxido de sodio reaccionaba con los grupos carboxílicos de la resina y se favorecía el intercambio con el ión sodio. De esta manera se pretendió favorecer el equilibrio de intercambio y carga de la resina con el metal

5.2.2.2 Resina Aniónica A520E: según su etiqueta, su forma química es como cloruro y su fuerza de intercambio es fuerte, por lo cual, no se llevó a cabo mayor activación de la misma.

5.5. Síntesis Intermatrical y Diseño experimental:

La síntesis intermatrical requiere del contacto del soporte polimérico con las disoluciones que contengan las sustancias de interés y deseadas para la formación de las nanopartículas metálicas. Un esquema general de las rutas sintéticas que se utilizaron se presenta a continuación:

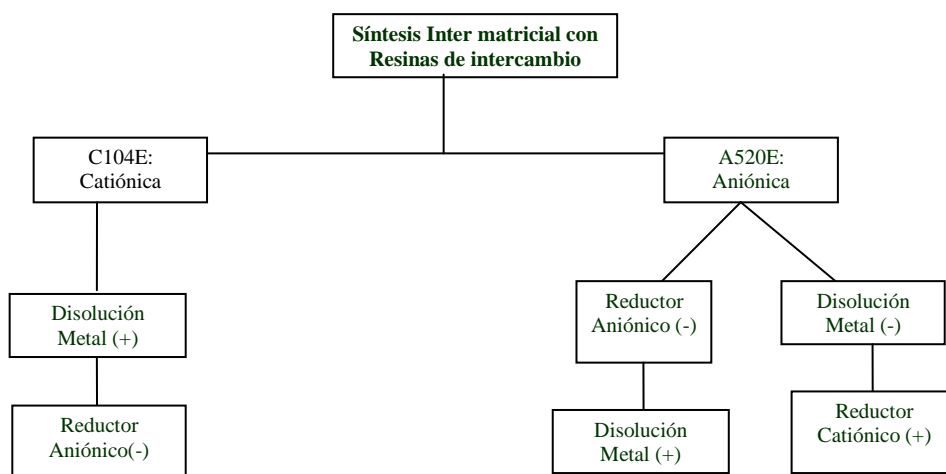
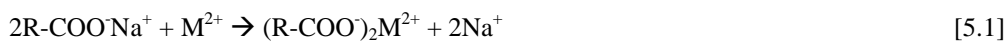


Figura 5.1: Esquema de diseño de síntesis intermatrical.

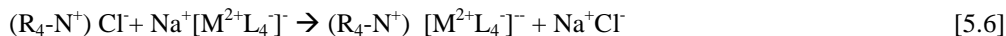
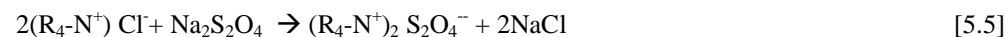
Intercambio Iónico Catiónico:



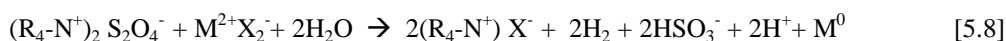
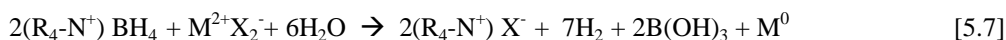
Reducción:



Intercambio Aniónico:



Reducción:



La resina que más se estudió y que fue con la que aprendió la técnica de síntesis intermatricial fue la C104E.

5.5.1, Resina C104E: la masa conocida de resina se coloca en un Erlenmeyer y se añadió 25mL de una disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobalto (II) hexahidratado; Pamreac, >98%), con distintas concentraciones y un tiempo de carga o contacto de una hora. Luego se filtró la resina y se secó. Posteriormente se añadió 25mL de una disolución de un reductor aniónico; en un caso NaBH_4 (Borohidruro de Sodio, Pamreac >98%) y en otros $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Ditionito de Sodio, Pamreac >65%), esto por una hora. Luego se procedió a secar y repetir el proceso de carga y reducción pero se usó 10mL de disolución de $\text{Pd}[\text{NH}_3]_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cloruro de tetraminpaladio (II) monohidratado; Aldrich 99%) con una concentración de 0,01M. Finalmente se filtró la resina cargada y se secó. El diseño de experimento se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 5.1: Muestras para la síntesis intermatricial de NPM tipo Core- Shell Pd@Co en resina C104E

| MUESTRA | Masa(mg) | 25 mL de $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (mol/L) | 25 mL Reductor Aniónico(mol/L) | 10 mL de $[\text{Pd}[\text{NH}_3]_4\text{Cl}_2]$ (mol/L) | 25 mL Reductor Aniónico (mol/L) |
|---------|----------|---|--------------------------------|--|---------------------------------|
| 1 | 171,6 | 0,005 | 0,5 | 0,01 | 0,5 |
| 2 | 170,0 | 0,025 | 0,5 | 0,01 | 0,5 |
| 3 | 166,5 | 0,01 | 0,1 | 0,01 | 0,1 |
| 4 | 181,5 | 0,01 | 0,1 | 0,01 | 0,1 |
| 5 | 126,6 | 0,01 | 0,5 | 0,01 | 0,5 |
| 6 | 160,4 | 0,01 | 0,1 | 0,01 | 0,1 |
| 1b | 51,9 | 0,1 | 0,5 | 0,01 | 0,5 |
| 2b | 42,6 | 0,1 | 0,1 | 0,01 | 0,1 |

| | | | | | |
|----|------|------|-----|------|-----|
| 3b | 46,3 | 0,01 | 1,0 | 0,01 | 1,0 |
| 4b | 32,2 | 0,1 | 1,0 | 0,01 | 1,0 |

NaBH₄

Na₂S₂O₄

5.5.2, Resina Aniónica A520E: con este se aplicaron dos rutas de síntesis. Por ser esta una resina que no se había estudiado antes, se intento primeramente la síntesis de nanopartículas monometálicas.

Para las primeras muestras se dejó una masa conocida de resina en un Erlenmyer, con 25mL de disolución de un reductor aniónico, como NaBH₄ o Na₂S₂O₄. con agitación durante una hora. Luego se filtró la resina y se secó. Después se colocó de nuevo la resina en un Erlenmyer y se agregó 25mL de disolución de Co(NO₃)₂ 6 H₂O en unos casos y en otros casos en 10 mL disolución de Pd[NH₃]₄Cl₂ H₂O 0,01M por una hora. Se siguió el diseño experimental expuesto en la siguiente tabla.

Tabla 5.2: Muestras para la síntesis intermatricial de NPM de Pd Y Co en resina A520E

| MUESTRA | Masa(mg) | 25 mL Reductor Aniónico(mol/L)* | 25 mL de [Co(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O] (mol/L)) | 10 mL de [Pd[NH ₃] ₄ Cl ₂](mol/L) |
|---------|----------|---------------------------------|--|--|
| A1 | 174,8 | 0,1 | 0,025 | - |
| A2 | 155, | 0,1 | 0,025 | - |
| A3 | 152,7 | 0,1 | 0,01 | - |
| A4 | 156,3 | 0,1 | 0,01 | - |
| A5 | 114,4 | 0,1 | - | 0,01 |
| A6 | 143,9 | 0,1 | - | 0,01 |

NaBH₄

Na₂S₂O₄

*Concentración considerada óptima según análisis de SEM en resina carboxílica.

A los 45min de reducción, se observó en las muestras A2 Y A4, una coloración blanca en la disolución y la resina parece estar más amarilla, pero no había en apariencia carga con el metal. Se dejó estas muestras hasta tres horas de tiempo de reducción, pero no hubo cambio o depositación de metal sobre la resina.

Para A5 y A6 se agregó los respectivos reductores aniónicos, no se observa un cambio aparente a nivel macroscópico en A6. Luego de un tiempo de reducción de una hora se obtuvo una resina en apariencia cargada con paladio en A5 y A6 se volvió color naranja.

Luego se realizó un estudio más detallado de la carga de la resina con paladio y otro por separada de la carga de la resina con cobalto. Este segundo estudio para cobalto incluyó

la síntesis de un complejo negativo de cobalto, por lo que la ruta sintética y reductora se adaptó a las especies y equilibrios involucrados. Análogamente, entre las etapas de carga y reducción siempre se llevó a cabo una filtración y secado de la resina.

El diseño experimental para el segundo estudio de la carga de paladio se resume en la siguiente tabla.

Tabla 5.3: Muestras para segundo estudio en la síntesis intermatricial de NPM de paladio A520E

| MUESTRA | Masa(mg) | 25 mL Reductor Aniónico(mol/L)* | 10 mL de [Pd[NH ₃] ₄ Cl ₂](mol/L) |
|---------|----------|---------------------------------|--|
| AB1 | 0,1288 | 0,05 | 0,01 |
| AB2 | 0,1367 | 0,025 | 0,01 |
| AB3 | 0,1174 | 0,25 | 0,01 |
| AB4 | 0,1245 | 0,5 | 0,01 |
| AB5 | 0,1263 | 0,025 | 0,005 |

NaBH₄

Na₂S₂O₄

Luego se realizó el segundo estudio sobre la carga de cobalto utilizando como reactivo base un complejo negativo. Con un compuesto negativo que contiene el cobalto se debería favorecer el intercambio y la fijación del metal en una resina de intercambio aniónico como la A520E. Se partió del CoCl₂·6H₂O (cloruro de cobalto (II) hexahidratado, Aldrich, 98%) y se añadió HCl concentrado, hasta que se alcanzó la formación del CoCl₄²⁻ que se evidenció por un cambio de color de la disolución. La reacción de síntesis de esta especie es:



Rosa

Azul

Tabla 5.4: Muestras para tercer estudio la síntesis intermatricial de NPM de Co en resina A520E

| MUESTRA | Masa(mg) | 20 mL [CoCl ₄ ²⁻] | [Sulfato de hidrazonio] |
|---------|----------|--|-------------------------|
| AC1 | 0,1285 | 0,5 | 0,2 |
| AC2 | 0,1092 | 0,25 | 0,2 |
| AC3 | 0,1163 | 0,1 | 0,2 |
| AC4 | 0,1103 | 0,05 | 0,2 |
| AC5 | 0,1498 | 0,1 | 0,1 |
| AC6 | 0,1018 | 0,1 | 0,05 |

5.6 Determinación de la Capacidad de Intercambio Iónico.

La capacidad de intercambio iónico es una propiedad muy importante a tomar en cuenta en la síntesis intermatricial. De la capacidad que tenga el soporte polimérico a modificar su composición a través de un intercambio de especies químicas, dependerá la eficiencia en la obtención de las nanopartículas. Por ello se realizaron dos procedimientos distintos, en función de la naturaleza química de la resina en estudio.

5.6.1. Resina C104E: En la síntesis de estas nanopartículas y su utilidad final, es necesario el conocimiento de la capacidad de intercambio iónico. En el catálogo de la resina se establece un valor de 4,5 meq/L que equivale a 6 meq/g_{resina}

El método que se utilizó previamente con resultados favorables para matrices de ácido fuerte, consideraba dejar la resina en una disolución de HCl 2M durante varias horas para asegurar que se encontrara en forma protónica. Luego se dejaba en una disolución de NaCl 2M para generar un intercambio catiónico y valorar los protones que queden en la disolución.

Siguiendo este método, de las primeras réplicas de valoración se obtuvo como resultado una capacidad de intercambio iónico cinco o diez veces menor a la establecida por el fabricante. De manera que se aumentaron los tiempos de estancia de la resina, con agitación incluida, además de la concentración del cloruro de sodio a 5M.

Nuevamente la capacidad que se obtuvo no fue la deseada. Luego de revisión del procedimiento se notó que la resina por su naturaleza carboxílica y el pH supuesto para el intercambio catiónico, siempre se iba a encontrar en forma protónica, por lo que no se da el intercambio.

De esta manera se propuso cargar la resina con HCl como se ha hecho inicialmente, pero el intercambio se llevará a cabo en una disolución de NaOH y NaCl. El hidróxido es para desprotonar la resina y el cloruro de sodio para favorecer el intercambio. Se agregó un volumen conocido y en exceso (el doble) del hidróxido de sodio de concentración conocida, de manera que se valoró el hidróxido de sodio que no se intercambió con la resina, y así se obtuvo el valor de C.I.I. real.

Se utilizó una disolución de HCl 0,1025+/- 0.0003 mol/L, de NaOH 0,0253+/- 0.0002mol/L, indicador de fenolftaleína al 10% en etanol y una disolución de NaCl 5M. Se hizo varias réplicas y duplicados de la valoración.

Esta metodología no se aplicó para la determinación de la capacidad de intercambio de la resina con nanopartículas, porque la interacción con medio ácido, promueve la oxidación y pérdida del cobalto cargado. Así que se utilizó otra metodología con calcio y determinación con ICP – OES.

En este procedimiento se estableció mediar una masa conocida de resina, y resina con nanopartículas en Erlenmeyers rotulados, y se dejaron por doce horas en 25mL de una disolución de 300ppm de Ca^{2+} con agitación. De esta manera se promovía un mejor intercambio entre los cationes, pues el calcio por ser divalente, favorece dicho equilibrio. Se utilizó como base el valor de Capacidad de Intercambio Iónico obtenido por la técnica de retrovaloración. Una vez que se lograba el tiempo de doce horas de intercambio, se tomó una alícuota de 5,00mL de cada uno de los Erlenmeyers y se diluyó con agua MiliQ hasta 25,00mL, de manera que la concentración obtenida por la técnica de ICP-OES representaría la quinta parte del valor de la disolución de interés. Se escogió la longitud de onda de mejor precisión para una curva de calibración de calcio con patrones con concentraciones de 0 a 40ppm en Ca^{2+} .

5.6.2. Resina A520E: según reporta el fabricante, esta resina tiene una capacidad de intercambio iónico de 1,47 meq/g_{resina}. Se colocaron muestras de masas conocida de aproximadamente 200mg de la resina y de resina con nanopartículas en 25,00mL de una disolución de 600ppm de CO_3^{2-} (a partir de su sal sódica), durante 12 horas con agitación. Se utilizó este ión porque al contar con dos cargas negativas su intercambio será más favorable y podrá desplazar el ión cloruro que es el que cuenta la resina. Se usó esa concentración de carbonato porque supone un exceso del doble del carbonato que podría intercambiarse con la resina, de manera que el valor de intercambio pueda ser cuantificado. Al finalizar el tiempo de intercambio, se tomó una alícuota de 20,00mL de cada Erlenmeyer y se colocó en otro, y se añadieron 5,00mL de NaOH estandarizado de concentración 0,002mol/L. Se añadió el hidróxido de sodio para garantizar que todo el carbonato que quedara en disolución se pueda valorar como carbonato y no se presentara como

bicarbonato. A cada muestra se le agregó 3 gotas de indicador de fenolftaleína. Posteriormente se valoró el carbonato y el hidróxido de sodio que se agregó, con una disolución estandarizada de HCl 0,0012 mol/L y el punto final de la valoración se consideró como el punto en el que la disolución se tornó incolora.

5.6 Cuantificación de metales por ICP - OES

Una vez que se obtuvo la resina cargada con las nanopartículas se pesó masas de cada una de las muestras y se colocó en viales rotulados. A cada nueva muestra se le añadió un mililitro de agua regia (1:3 HNO_{3(c)} – HCl_(c)) y se realizó una digestión ácida durante doce horas. Transcurrido ese tiempo, se trasvasó cuantitativamente el contenido de cada vial a un matraz aforado de 25,00mL y se aforó con agua MiliQ.

Se obtuvo una recta de calibrado combinada para paladio y cobalto, mediante la preparación de unos patrones obtenidos a partir de disoluciones estándar certificadas de cada metal de 1000ppm(J.TT. Baker). Para el análisis se escogió las longitudes de onda que mostraron mejor sensibilidad sin interferencias y linealidad.

5.7. Determinación de propiedades magnéticas por SQUID.

Se colocó una pequeña cantidad de muestra en unas cápsulas especiales para la medición por SQUID y fueron enviadas a la Unidad de Servicios Científicos – Técnicos del ICMAB, donde se analizaron por técnicos y luego se obtuvieron los resultados de las pruebas magnéticas. Las propiedades magnéticas de las nanopartículas obtenidas son atribuidas al cobalto de su composición. El positivo que se utilizó por los técnicos es el SQUID MPMS XL7 que tiene un rango de funcionamiento de 0 a 7 teslas (T) y de 1,8 a 400K.

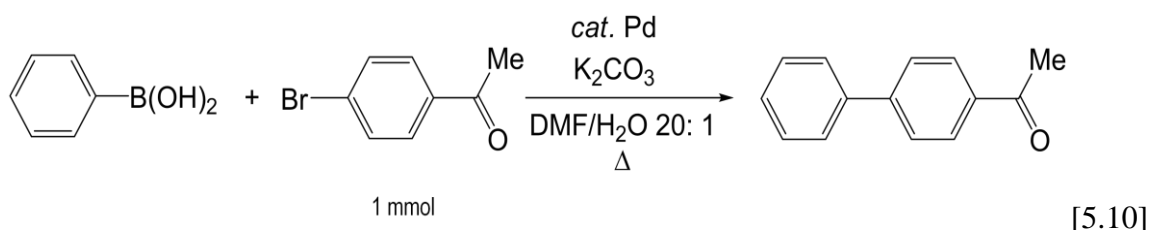
5.8 Análisis por Microscopía Electrónica SEM y TEM.

Se colocó un poco de la muestra en viales de plástico y se enviaron al Servei de Microscòpia para que fueran preparadas para los análisis SEM y TEM respectivamente. La muestra está en forma de pequeñas pelotitas, por la cual se le realiza un corte transversal y es embutida o introducida en un polímero de carbono, para inmovilizarla y poder colocarla en el porta muestras del SEM. Una vez que se realiza el análisis de SEM y se observó la distribución de los metales, se escogieron las muestras más interesantes para ser analizadas

por TEM de alta y baja resolución. Para ello, a la muestra ya preparada para el SEM se le realiza un corte muy fino, y se coloca en una rejilla de cobre, la cual es ubicada en el TEM para su visualización.

5.9 Pruebas de catálisis: Reacción de Suzuki y Cuantificación de eficiencia de catálisis mediante Cromatografía de Gases.

En el grupo de investigación, se realizó un método de optimización de la reacción de Suzuki para la obtención de producto según la siguiente reacción:



El caso que se estudió fue el de utilizar el catalizador de paladio soportado en las resinas A520E y C104E. Al ser un catalizador soportado en una resina, la posibilidad de recuperación del mismo es mayor, por lo cual se pudieron realizar varios ciclos catalíticos y réplicas de las distintas muestras de resina que contenían nanopartículas de paladio.

Las condiciones de reacción se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 5.5: Condiciones de Análisis en Cromatografía de Gases para la determinación de propiedades catalíticas de NPM Pd@Co en resinas C104E y A520E

| Reactivos | |
|------------------------------------|--------------------|
| <u>Sustancia</u> | <u>Masa(g)</u> |
| Bromoacetofenona*(Aldrich, 98%) | 0,199 |
| Ácido fenilborónico (Aldrich, 98%) | 0,19 |
| Carbonato Potásico(Pamreac, 99%) | 0,27 |
| Catalizador Pd** | 1% |
| Condiciones | |
| <u>Parámetro</u> | <u>Descripción</u> |

| | |
|-----------------|--|
| Disolvente | Mezcla DMF /AGUA = 80/20 en 2mL totales de disolución. |
| Tiempo(h) | 18 |
| Temperatura(°C) | 80 |

*Reactivo limitante = 1mmol

** En masa: se utilizaron nanopartículas recubiertas con paladio. De acuerdo los resultados obtenidos del ICP, se calcula el peso de nanopartículas correspondiente para la adición del 1% masa de paladio respecto al reactivo limitante.

Se pesó la cantidad establecida de cada uno de los reactivos y de la muestra de resina, ajustando todo a las condiciones de reacción y se colocó en un mutireactor por el tiempo establecido, y con una agitación de 300rpm.

Acabada la reacción, se prepararon las muestras para la cuantificación por cromatografía de gases. Se agregó a cada tubo de reacción el equivalente a 1 mmol de undecano (como patrón interno) y dos mililitros de diclorometano como disolvente. Se agitó por unos cinco minutos a 300rpm y se extrajo con jeringa una porción de la disolución, que se analizó por cromatografía de gases.

Se establecen las relaciones estadísticas entre las señales del undecano, el producto de partida y la señal que debería ser la del producto, de donde se deducen las fórmulas:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{1 - (Área_{bromoacetofenona} * 1,12)}{Área_{Undecano}} * 100 \quad [5.11]$$

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{0,82 * Área_{Producto}}{Área_{Undecano}} * 100 \quad [5.12]$$

6. Bibliografía

1. Fundación Nufield. *Química Avanzada: Intercambio Iónico*. Editorial Reverté, España. 1974.
2. Nunes, S.P.; Peinemann, K.V.;. *Membrane Technology in the Chemical Industry* Wiley-VCH, 2001.
3. Macanás, J. *Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas*. Tesis Doctoral: Universidad Autónoma de Barcelona, 2006; .
4. Jiang, R.; Kunz, H. R.; Fenton, J. M. *Journal of Power Sources* 2005, 150, 120-128.
5. Watt, J. et al. *ACS Nano*. 2010 Vol 4- 1: 396-402
6. Ruiz, P. *Síntesis intermatricial de nanopartículas metálicas eestabilizadas con polímero: preparación, caracterización y aplicaciones electroanalíticas*. Memoria Máster. Universidad Autónoma de Barcelona, 2007
7. Alonso, A. *Desarrollo y caracterización de materiales nanocomposite polímero – metal para aplicaciones bactericidas y electroquímicas*. Memoria Máster. Universidad Autónoma de Barcelona, 2008
8. Muraviev, D. *Contribution to Science*, 2005, 3 (1): 19–32
9. Fukuosa, A. & Dhepe, P. *The Chemical Record*, 2009. 9, 224–235
10. Pomogailo, A. D.; Dzhardimalieva, G. I.; Rozenberg, A. S.; Muraviev, D. N. *Journal of Nanoparticle Research* 2003, 5, 497-519.
11. Bhakta, A.; Ruckenstein, E. *Journal of Chemical Physics*. 1995, 103, 7120-7135.
12. Zhou, S.; Varughese, B.; Eichhorn, B.; Jackson, G.; McIlwrath, K. *Angewandte Chemie, International Edition* 2005, 44, 4539-4543.
13. Dhas, N. A.; Raj, C. P.; Gedanken, A. *Chemistry of Materials* 1998, 10, 1446-1452.
14. S. *Et al Chem. Mater.* **1999**, 11, 3210-3215
15. Kane, R. S.; Cohen, R. E.; Silbey, R. *Chemistry of Materials* 1996, 8, 1919-1924.
16. Goia, D. V.; Matijevic, E. *New Journal of Chemistry* 1998, 22, 1203-1215.
17. Zhang, W. *Journal of Nanoparticle Research* 2003, 5, 323-332.
18. He, J.; Ichinose, I.; Kunitake, T.; Nakao, A.; Shiraishi, Y.; Toshima, N. *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125, 11034-11040.
19. Grittini, C.; Malcomson, M.; Fernando, Q.; Korte, N. *Environmental Science and Technology* 1995, 29, 2898-2900.
20. Liu, T.; Burger, C.; Chu, B. *Progress in Polymer Science* 2003, 28, 5-26.
21. Mayhew, S. *Eur. J. Biochem.* 1978 X S, 535-547
22. Calò, V.. *et al. J. Org. Chem.* 2005, 70, 6040-6044
23. Proch, S. *et al Adv. Synth. Catal.* 2008, 350, 493 – 500
24. Sakurai, H. *et al. J. Org. Chem.* 2002, 67, 2721-2722
25. Torborg, C & Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* 2009, 351, 3027 – 3043
26. Hu, J.; Liu, Y. *Langmuir* 2005, 21, 2121-2123
27. Rajan, J. *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2006. 299: 11–218

28. Jia, W. et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2008. 320: 1472–1478
29. Gubin, S.P et al. *Russian Chemical Reviews* 2005: 74 (6) 489 ± 520.
30. Physical Principles of Electron Microscopy: An introduction to TEM, SEM and AEM. Egerton, R. Springer Science+Business Media, Inc., USA, 2005
31. Torben Smith Sorensen In *Surface Chemistry and electrochemistry of membranes*; surfactant science series: New York, 1999; .
32. Skoog, D. A.; Holler, J. H.; Nieman, T. A. In *Principios de Análisis Instrumental*; Mc Graw Hill: Madrid, 2001.
33. Clarke, J.; Braginski, A. ; *The SQUID Handbook. Volume II: Applications of SQUIDs and SQUID systems*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. Alemania, 2006.
34. Adolphi, N. *Et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 1459–1464
35. Eur. J. Biochem. 1978. 85 , 535-547
36. Waizumi, K. *et al* *Journal of Solid State Chemistry* 2003. 174: 182–188

7. Anexos

Tabla 7.1: Datos de muestras para ICP- OES y resultados de eficiencia de fijación de metales para resina C104E

| Muestra | Masa(mg) | Eficiencia fijación Co(%) | Eficiencia Fijación Pd(%) |
|---------|----------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | 11,7 | 1,23 | 13,07 |
| 2 | 8,8 | 1,83 | 6,98 |
| 3 | 22,1 | 2,28 | 9,72 |
| 4 | 8,3 | 1,60 | 6,22 |
| 5 | 9,7 | 1,13 | 6,70 |
| 6 | 8,8 | 1,50 | 2,10 |
| 1B | 8,5 | 3,85 | 13,45 |
| 2B | 7,9 | 4,63 | 10,30 |
| 3B | 7,9 | 4,34 | 14,38 |
| 4B | 8,6 | 5,59 | 15,59 |

Tabla 7.2: Ciclos de catálisis para muestras de resina C104E

| Muestra | Primer ciclo de catálisis | | Segundo ciclo de catálisis | | Tercer Ciclo de Catálisis | |
|---------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | Porcentaje de Rendimiento | Porcentaje de Conversión | Porcentaje de Rendimiento | Porcentaje de Conversión | Porcentaje de Rendimiento | Porcentaje de Conversión |
| 1 | 13,51 | 96,37 | 4,45 | 35,10 | 0,77 | 40,99 |
| 1,2 | 71,58 | 91,03 | 9,52 | 14,37 | 17,28 | 43,10 |
| 2 | 3,70 | 36,45 | 51,55 | 62,12 | - | - |
| 3 | 0,49 | 84,01 | 35,02 | 47,88 | - | - |
| 4 | 0,35 | 81,49 | - | - | - | - |
| 1B | 0,60 | 85,94 | 10,83 | 14,73 | - | - |
| 2B | 3,79 | 91,01 | 26,09 | 59,61 | 27,90 | 24,92 |
| 3B,1 | 11,58 | 72,89 | 98,44 | 100,00 | 9,17 | 28,00 |
| 3B,2 | 31,92 | 42,96 | 0,71 | 35,08 | 11,01 | 1,85 |

Tabla 7.3: Datos de muestras para ICP- OES y resultados de eficiencia de fijación de metales para resina a520E

| Muestra | Masa(mg) | Eficiencia fijación Co | Eficiencia Fijación Pd |
|---------|----------|------------------------|------------------------|
| A1 | 6,4 | 8,53 | - |
| A3 | 8,9 | 0,73 | - |
| A4 | 8,3 | 6,30 | - |
| A5 | 9,8 | - | 16,39 |
| A6 | 11,1 | - | 17,02 |
| AB1 | 8,5 | - | 0,06 |
| AB2 | 8,9 | - | 4,92 |
| AB3 | 7,2 | - | 22,91 |
| AB4 | 8,3 | - | 46,56 |
| AB5 | 7,1 | - | 2,40 |
| AC1 | 9,3 | 95,00 | - |
| AC2 | 6,2 | 33,97 | - |
| AC3 | 24 | 27,27 | - |
| AC4 | 10,6 | 17,47 | - |
| AC5 | 7,7 | 25,31 | - |
| AC6 | 10,5 | 19,49 | - |

Tabla 7.4: Ciclos de catálisis para muestras de resina A520E

| Muestra | Primer ciclo de catálisis | | Segundo ciclo de catálisis | | Tercer Ciclo de Catálisis | | Cuarto Ciclo de catálisis. | |
|---------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
| | Porcentaje de Rendimiento | Porcentaje de Conversión | Porcentaje de Rendimiento | Porcentaje de Conversión | Porcentaje de Rendimiento | Porcentaje de Conversión | Porcentaje de Rendimiento | Porcentaje de Conversión |
| A5 | 34,56 | 98,81 | 35,45 | 73,95 | 22,36 | 44,62 | 13,54 | 1,07 |
| AB1 | 5,75 | 93,65 | 10,74 | 41,54 | 3,66 | 23,54 | - | - |
| AB2 | 13,06 | 96,05 | 2,72 | 40,96 | - | - | - | - |