

**OBTENCION Y CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA Y
ESTRUCTURAL DE NANOCOMPOSITOS DE
COPOLIMEROS SULFONADOS/BISMUTO – ESTAÑO.**



ING. MSc. OSCAR JAVIER SUAREZ GARCIA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Bogotá, Colombia

2017

**OBTENCION Y CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA Y
ESTRUCTURAL DE NANOCOMPOSITOS DE
COPOLIMEROS SULFONADOS/BISMUTO – ESTAÑO.**



**TESIS DE GRADO PARA OPTAR AL TITULO DE:
DOCTOR EN INGENIERIA CIENCIA Y TECNOLOGIA DE
MATERIALES**

ING. MSc. OSCAR JAVIER SUAREZ GARCIA

Director.

Dr. Jhon Jairo Olaya

Codirectora.

Dra. Sandra Rodil

2017

DEDICATORIA

A mis padres que fueron mis primeros maestros y me enseñaron las cosas más importantes de la vida.

Agradecimientos

El autor expresa sus agradecimientos a:

Mis Asesores, el Dr. Jhon Jairo Olaya y la Dra. Sandra Rodil.

Profesores colaboradores, Dr. William Aperador (U Militar), Dr. Marco Fidel Suarez (UN), Dra. Graciela Morales (CIQA).

Sr. Ricardo Cortes técnico de laboratorio (LIQ-UN).

Compañeros del posgrado de materiales, del grupo de electroquímica de la UN, del grupo de investigación AFIS y del instituto de Investigaciones en Materiales.

Técnicos de los laboratorios de tratamientos térmicos, metalografía, fundición y soldadura de la Universidad Nacional.

Técnicos de microscopia electrónica, DRX y XPS del IIM-UNAM.

Compañeros de trabajo, Ings. Joaquín Fonseca, Ana María Valencia y Luis Bermúdez.

Amigos en general y todos aquellos que hayan hecho posible cumplir con este objetivo.

Universidad Nacional de Colombia.

CONTENIDO

Resumen-Abstract.....	14
1 INTRODUCCION.....	16
CONTENIDO Y DISEÑO DE ESTE TRABAJO	17
OBJETIVOS.....	18
2 NANOCOMPOSITOS Y NANOPARTÍCULAS.....	19
2.1 NANOCOMPOSITOS.....	19
2.2 Producción de nanopartículas metálicas	21
2.2.1 Estabilización estérica	22
2.2.2 Estabilización electrostática.....	24
2.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.....	27
2.3.1 Síntesis electroquímica.....	28
2.3.2 Método de microemulsión.....	28
2.3.3 Método sol gel	29
2.3.4 Síntesis mecano-química.....	29
2.3.5 Métodos físicos.....	30
2.4 Cinética de crecimiento de nanopartículas	31
2.5 NANOCOMPOSITOS POLÍMERO-METAL	38
3 ELECTRODOS DE PELICULA DE BISMUTO Y TECNICAS ELECTROQUIMICAS.....	41
3.1 Técnicas de análisis electroquímico por redisolución.....	41
3.1.1 Voltametría.....	42
3.1.2 Voltametría lineal y cíclica	43
3.1.3 Voltametría de pulso.....	45
3.1.4 Voltametría de onda cuadrada.....	47
3.1.5 Voltametría de onda cuadrada con redisolución como técnica analítica.	48
3.2 Análisis Electroquímico y electrodos de bismuto	50
3.2.1 Análisis de metales pesados con electrodos de película de bismuto.....	51
3.3 Técnicas de producción de electrodos de película de bismuto.....	55
3.4 Efecto de la estructura y composición del recubrimiento y del sustrato	57
3.4.1 Electrodos de Bismuto y Estaño	60
4 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TECNICAS DE CARACTERIZACION.	62
4.1 SINTESIS DE LA MATRIZ POLIMERICA	62

4.1.1	Copolímeros producidos por la técnica polimerización por suspensión.....	64
5.1.2	Terpolímeros producidos por la técnica polimerización por emulsión.	68
4.2	SINTESIS DE NANOCOMPOSITOS	70
4.3	CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.	74
4.3.1	Dispersión de luz dinámica (DLS).....	75
4.3.2	Espectroscopia Infrarroja (IR)	76
4.3.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	77
4.3.4	Difracción de rayos X	78
4.3.5	Espectroscopía de fotoelectrones (XPS).....	79
4.3.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)	81
4.4	FABRICACIÓN DE ELECTRODOS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	
	83	
4.4.1	Fabricación de electrodos.	84
4.4.2	Diseño de experimentos	87
4.4.3	Simulación numérica.....	92
5	RESULTADOS	95
5.1	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LA MATRIZ POLIMERICA.....	96
5.1.1	Síntesis y Morfología de terpolímeros producidos por emulsión.....	96
5.1.2	Estructura química	99
5.1.3.	Solubilidad	103
5.1.4	Conclusiones	104
5.2	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOCOMPOSITOS.....	104
5.2.1	Estabilidad de las suspensiones de nanocomposito - diámetro hidrodinámico de sistema metal-polímero-tensoactivo.....	104
5.2.2	Caracterización estructural de nanocompositos	113
5.2.3	Morfología de películas de nanocompositos.....	132
5.2.4	Conclusiones	137
5.3	PRUEBAS ELECTROQUIMICAS	138
5.3.1	Determinación de Cadmio a concentración constante.....	138
5.3.2	Cuantificación de Cadmio en concentración variable y en presencia de Plomo, Zinc y Cobre a concentración constante.	142
5.3.3	Implementación de electrodos para cuantificación de metales pesados Cd, Pb y Zn en aguas residuales.....	146

5.3.4	Evaluación del pH de tratamiento de aguas residuales de zincado por inmersión en caliente y zincado electrolítico.	155
5.3.5	Morfología de nanocompositos después de ser usados como electrodos.	157
5.3.5	Conclusiones	159
6	DISCUSION DE RESULTADOS.....	161
6.1	POLÍMEROS SULFONADOS COMO ESTABILIZANTES DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	161
6.2	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOCOMPOSITOS.....	164
6.3	PRUEBAS FUNCIONALES-NANOCOMPOSITOS COMO ELECTRODOS	168
6.3.1	Cuantificación de cadmio a concentración constante.....	168
6.3.2	Cuantificación de cadmio en presencia de cobre, plomo y zinc.....	169
6.3.3	Cuantificación de contaminantes en aguas residuales.....	172
7	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	174
7.1	Conclusiones generales.	174
7.2	Recomendaciones y perspectiva de trabajos futuros.	176
	REFERENCIAS	179
	ANEXOS.....	193

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de tres conectividades.	20
Figura 2. Ejemplos de los tipos de relleno en nanocompositos.	21
Figura 3. Esquema de la estabilización estérica	23
Figura 4. Geometría idealizada de iones con carga e cerca de una esfera neutra y su correspondiente valor de energía de electrostática.....	26
Figura 5. Mecanismo de nucleación de La Mer.....	32
Figura 6. Proceso de crecimiento que involucra nanopartículas y monómeros.	33
Figura 7. Proceso de crecimiento que involucra nanopartículas	34
Figura 8. Perfil de concentración de soluto en la capa de difusión de una nanopartícula en crecimiento.	36
Figura 9. Modelo de crecimiento de nanopartículas LSW para bismuto y estaño en solventes de diferente viscosidad	37
Figura 10. a) Superficie i-t-E para una reacción Nernstiana.....	42
Figura 11. Tipos de voltametría dependiendo de la señal eléctrica de voltaje aplicado....	43
Figura 12. Voltamograma cíclico resultante para diferentes valores de la constante cinética adimensional.....	44
Figura 13. Tipos de voltametría de pulso más comunes.	46
Figura 14. Comparación de la respuesta en forma de ondas para una voltametría de onda cuadrada en un sistema de reducción y uno de preconcentración - oxidación.....	48
Figura 15. Comparación de las curvas de voltametría lineal con adsorción.	49
Figura 16. Voltametría por redisolución sobre bismuto (A) y mercurio (B) depositado sobre electrodos de grafito amorfo	51
Figura 17. Efecto del pH de la solución sobre la señal de redisolución y el pico del potencial obtenidos para electrodos de película de bismuto.	54
Figura 18. Efecto del potencial de deposición de bismuto sobre la corriente de redisolución	55
Figura 19. (A) Imagen de microscopía electrónica SEM de las superficies de nano partículas de bismuto (B) Imagen de microscopía electrónica SEM de superficies de nanopartículas de Bi sobre alúmina.	58
Figura 20. Efecto de la concentración de polímero en solución sobre corriente de redisolución para diferentes metales en solución.....	58
Figura 21. Estructura química del copolímero entrecruzado, poliestireno-divinil benceno sulfonado.	64
Figura 22. Proceso de producción de polímeros	65
Figura 23. a) Montaje para producción de copolímeros; b) Imagen de microscopía óptica polímero P ₂ S ₁ a 200X; c) Copolímeros en sólido; d) soluciones de copolímeros. No sulfonado (blanco) y sulfonado (café).	67
Figura 24. a) Estructura química del nafion (forma acida).....	70
Figura 25. Proceso de producción de suspensiones de nanopartículas polímero-metal. .	71

Figura 26. Representación del espacio de estudio en el diseño de experimentos de superficie de respuesta.....	72
Figura 27. Procedimiento de preparación de muestras para TEM.....	74
Figura 28. Distribución de tamaño de copolímeros sintetizados por suspensión disueltos en DMF.....	76
Figura 29. Espectro infrarrojo del estireno- divinilbenzeno- sulfonado	77
Figura 30. Ensayo DSC para polímeros obtenidos por suspensión.....	78
Figura 31. Difracción de rayos X por planos cristalinos.....	79
Figura 32. Esquema de proceso de fotoemisión de un electrón del nivel K.....	80
Figura 33. Interacciones de electrones con una muestra durante el bombardeo en un microscopio electrónico.	82
Figura 34. Esquema de los microscopios electrónicos de barrido.....	83
Figura 35. Ensayos preliminares de voltametría cíclica para selección de parámetros experimentales	84
Figura 36. Proceso de fabricación de electrodos con recubrimiento nanocomposito polímero-metal.....	86
Figura 37. Sistema spin coating para diferentes sustratos; izquierda: silicio, derecha: electrodos de grafito.	87
Figura 38. Celda para pruebas electroquímicas.....	87
Figura 39. Corriente del pico contra tiempo de preconcentración para electrodo nafion-Bi 80%-Sn20%.....	88
Figura 40. Diagrama de bloques para diseño experimentos, medición de cadmio a concentración constante.	89
Figura 41. Esquema del modelo de diferencias finitas, perfil de concentración.....	93
Figura 42. Seguimiento de la reacción de polimerización por emulsión; a) Gravimétrico, b) Dispersión de luz dinámica (DLS).....	96
Figura 43. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de películas de terpolímeros disueltos en DMF a 100X.....	97
Figura 44. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de películas de algunos terpolímeros disueltos agua y en DMF.....	98
Figura 45. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de películas de terpolímeros a 5000X	99
Figura 46. Espectros de transmisión en infrarrojo para precursores orgánicos (poliestireno película: patrón tomado del software del equipo).....	100
Figura 47. Espectros de transmisión en infrarrojo para copolímeros seleccionados sintetizados por suspensión.....	101
Figura 48. Espectros de transmisión en infrarrojo para ter polímeros sintetizados por emulsión.	101
Figura 49. Espectros de XPS para el polímero P4: baja resolución, C1s, O1s y S2p.....	102
Figura 50. Ensayos DSC de precipitados metálicos producidos a partir de cloruro de bismuto/estaño y boro hidruro de sodio sin adición de polímero ni tensoactivo estabilizantes.....	105

Figura 51. Diámetro hidrodinámico promedio (Z_{ave}/nm) para nanopartículas estabilizadas con el polímero P4 (30%VSO ₃ ⁻) en función de: concentración de metal en solución [mM], contenido de brij ‰ y contenido de bismuto (at).	106
Figura 52. Diámetro hidrodinámico promedio (Z_{ave}/nm) para nanopartículas estabilizadas con nafion en función de: concentración de metal en solución [mM], contenido de brij ‰ y contenido de bismuto (at).	107
Figura 53. Índice de polidispersidad para nanopartículas estabilizadas con el polímero P4 (30% V-SO ₃), en función de: concentración de metal en solución [mM], contenido de brij ‰ y contenido de bismuto (at).	108
Figura 54. Índice de polidispersidad para nanopartículas estabilizadas con nafion, en función de: concentración de metal en solución [mM], contenido de brij ‰ y contenido de bismuto (at).....	108
Figura 55. Cinética de crecimiento de partículas en solución estabilizadas con: a) polímero P4, b) Nafion.....	109
Figura 56. Suspensiones de nanopartículas con bismuto o estaño, antes y después de la sedimentación.....	109
Figura 57. Imágenes de TEM de nanopartículas de bismuto en nafion, muestra preparada a 180 s.....	110
Figura 58. Imágenes de TEM de nanopartículas de bismuto en nafion, muestra preparada a 0.5 h.	110
Figura 59. Imágenes de TEM de nanopartículas de bismuto en nafion, muestra preparada a 1.5 h.	111
Figura 60. Imágenes de HRTEM de nanopartículas de bismuto en nafion, muestra preparada a 1.5 h.	111
Figura 61. Cinética de crecimiento de partículas en solución estabilizadas con: a) nafion, b) P4, c) P6.....	112
Figura 62. Difractogramas para nanocompositos en matriz polimérica Nafion.	114
Figura 63. Difractogramas para nanocompositos en matriz polimérica P4.	116
Figura 64. Difractogramas para nanocompositos en matriz polimérica P6.	116
Figura 65. Difractogramas para nanocompositos con matriz polimérica P4 lavados con agua.	118
Figura 66. Espectro infrarrojo para nanocomposito de bismuto en nafion.....	119
Figura 67. Espectro infrarrojo para nanocomposito de estaño en nafion.....	119
Figura 68. Espectro infrarrojo para nanocomposito de bismuto en el polímero P4.....	120
Figura 69. Espectro infrarrojo para nanocomposito de estaño en el polímero P4.....	120
Figura 70. Espectros XPS para el nanocomposito P4-Bi 100%.	121
Figura 71. Espectros XPS para el nanocomposito nafion-Bi 100%	122
Figura 72. Espectros XPS para el nanocomposito P4-Bi 50%-Sn50%.....	123
Figura 73. Espectros XPS para el nanocomposito nafion-Sn 100%.....	124
Figura 74. Imagen de microscopía electrónica SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito Nafion Bi 100% (10kX), espectro EDX.	126
Figura 75. Imagen de microscopía electrónica TEM del nanocomposito Nafion Bi 100%.	127

Figura 76. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito P6 - Bi 100% (10-100 kX), espectro EDX.....	127
Figura 77. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito P4 - Bi 80% -Sn 20% (10-100 kX), espectro EDX.	128
Figura 78. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados de los nanocompositos P4 - Bi 40% y 20% (10 kX), espectros EDX.	129
Figura 79. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito P4 - Sn 100% (10-100 kX), espectro EDX.....	130
Figura 80. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito P4 - Sn 100% (200 kX).	131
Figura 81. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito nafion - Sn 100% (10-100 kX), espectro EDX.	131
Figura 82. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos obtenidos por spin coating sobre vidrio.	132
Figura 83. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos en matriz polímero P4 sobre sustrato de silicio.	133
Figura 84. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos en matriz polímero P4 sobre sustrato de grafito.	133
Figura 85. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos matriz polímero P6 sobre silicio.....	134
Figura 86. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos matriz polímero P6 sobre grafito.	134
Figura 87. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos matriz polímero Nafion sobre silicio.....	135
Figura 88. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos matriz polímero nafion sobre grafito.	135
Figura 89. Curvas de voltametría de onda cuadrada, [Cd] 506 µg/L, $E_{dep}=-1.0$ V, $t_{dep}=300s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=10Hz$	139
Figura 90. Potencial del pico en SWV como función de la constante cinética (k^0) y del coeficiente de transferencia de carga (α), $n=2$, $T=298K$ (simulación).....	139
Figura 91. Curvas sucesivas de SWV para algunos nanocompositos seleccionados, al interior la altura del pico para cada medición.	140
Figura 92. Altura promedio del pico para los polímeros y nanocompositos de diferente composición, [Cd] 506 µg/L.	141
Figura 93. Curvas de SWV para algunos nanocompositos seleccionados, [Cd] variable, $E_{dep}=-1.4$ V, $t_{dep}=100s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=50Hz$	143
Figura 94. Altura promedio del pico usando diferentes nanocompositos como electrodo en soluciones de concentración de cadmio variable, sin y en presencia cobre 512 µg/L. ..	144
Figura 95. Altura promedio del pico en soluciones de concentración de cadmio variable y en presencia plomo a 512 µg/L.....	145
Figura 96. Altura promedio del pico en soluciones de concentración de cadmio variable y en presencia zinc a 512 µg/L.	146

Figura 97. Curvas de SWV para aguas residuales del proceso de zincado por inmersión en: a) agua cruda con el electrodo P4 Bi 100%; b) agua tratada. $E_{dep}=-1.4$ V, $t_{dep}=100s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=50Hz$	147
Figura 98. Curvas de SWV para el análisis de aguas tratadas del proceso de zincado por inmersión, adición de Cd, Pb o Zn. $E_{dep}=-1.4$ V, $t_{dep}=100s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=50Hz$	148
Figura 99. Altura promedio del pico usando el nanocomposito nafion Bi 100% como electrodo en aguas residuales tratadas del proceso de zincado por inmersión, a concentración variable de cadmio, plomo o zinc.....	149
Figura 100. Altura promedio del pico usando el nanocomposito P4 Bi 100% como electrodo en aguas residuales tratadas del proceso de zincado por inmersión, a concentración variable de cadmio, plomo o zinc.....	150
Figura 101. Curvas de SWV para el análisis de aguas tratadas del proceso de zincado electrolítico, adición de Cd, Pb o Zn. $t_{dep}=100s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=50Hz$, (E_{dep} en cada una).....	151
Figura 102. Altura promedio del pico usando el nanocomposito P4 Bi 50% como electrodo en aguas residuales tratadas del proceso de zincado electrolítico, a concentración variable de cadmio, plomo o zinc.....	152
Figura 103. Altura promedio del pico usando el nanocomposito P4 Bi 80% como electrodo en aguas residuales tratadas del proceso de zincado electrolítico, a concentración variable de cadmio, plomo o zinc.....	153
Figura 104. Regresión lineal y extrapolación para cuantificar zinc en aguas tratadas del proceso de zincado por inmersión (Zn:I).....	154
Figura 105. Regresión lineal y extrapolación para cuantificar zinc en aguas tratadas del proceso de zincado electrolítico (Zn:E).....	154
Figura 106. Curvas de SWV en aguas del proceso de zincado por inmersión (Zn:I) tratadas a diferente pH. $E_{dep}=-1.4$ V, $t_{dep}=100s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=50Hz$	155
Figura 107. Curvas de SWV en aguas del proceso de zincado electrolítico (Zn:E) tratadas a diferente pH. $E_{dep}=-1.4$ V, $t_{dep}=100s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=50Hz$	155
Figura 108. Altura promedio del pico del zinc en aguas residuales tratadas del proceso de zincado por inmersión, adición variable de zinc.....	156
Figura 109. Imágenes de microscopía SEM de nanocompositos producidos con el polímero P4.....	158
Figura 110. Imágenes de microscopía SEM de nanocompositos producidos con nafion.....	159
Figura 111. Reacción de entrecruzamiento por acción de grupos sulfonato.....	163
Figura 112. Diagrama de fases para aleaciones bismuto estaño.....	167
Figura 113. Perfiles de concentración de la especie oxidada en solución a diferentes potenciales de reducción vs E^0 , con diferentes valores de la constante cinética (k^0): 1.0 y 0.01 [simulación numérica].....	170
Figura 114. Representación esquemática del crecimiento dendrítico sobre la superficie de electrodos de Polímero-Bi/Sn.....	170
Figura 115. Respuesta de la relación de intensidades de corriente I_2/I_1 en función de los coeficientes de difusión D_1/D_2 para una voltametría de onda cuadrada en un sistema con	

dos especies electro activas; $k^0=0.01$, n_1 y $n_2=2$, $\alpha=0.5$, $T=273$ K, $E_1^0=0$, $E_2^0=-0.3$
[Simulación numérica]..... 171
Figura 116. Esquema del sistema de aspersion propuesto para producción de películas de
nanocompositos..... 177

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Metales y concentraciones detectados mediante técnicas electro analíticas empleando electrodos de película de bismuto.	52
Tabla 2. Metales y concentraciones detectados mediante técnicas electro analíticas empleando electrodos de película de Bismuto-Estaño y Estaño.	61
Tabla 3. Reactivos empleados durante la etapa experimental.	63
Tabla 4. Parámetros para la síntesis de copolímeros por suspensión (T= 353 K).	66
Tabla 5. Parámetros del proceso de sulfonación (T= 353 K).	66
Tabla 6. Diseño de experimentos de Taguchi para: Composición de la mezcla reactiva para producción de terpolímeros por emulsión (T= 353 K).	69
Tabla 7. Tratamientos por cada polímero para el diseño de experimentos de superficie de respuesta.	73
Tabla 8. Técnicas de caracterización de polímeros y nanocompositos.	74
Tabla 9. Condiciones experimentales evaluación electroquímica etapa 1.	89
Tabla 10. Condiciones experimentales evaluación electroquímica etapa 2.	90
Tabla 11. Caracterización de aguas de enjuague procedentes de los dos procesos de zincado.	92
Tabla 12. Condiciones experimentales evaluación electroquímica etapa 3.	92
Tabla 13. Solubilidad de terpolímeros en agua y en dimetilformamida.	103
Tabla 14. Planos cristalinos y diámetro del cristalito para el bismuto en nanocompositos con matriz polimérica nafion.	115
Tabla 15. Planos cristalinos y diámetro del cristalito para el bismuto en nanocompositos con matriz polimérica P4.	115
Tabla 16. Planos cristalinos y diámetro del cristalito para el bismuto en nanocompositos con matriz polimérica P6.	117
Tabla 17. Composición elemental medida por XPS.	125
Tabla 18. Composición tomada por EDX en el nanocomposito nafion-Bi.	126
Tabla 19. Composición tomada por EDX en el nanocomposito P4-Bi 80% Sn 20%.	129
Tabla 20. Composición tomada por EDX en el nanocomposito P4-Bi 80% Sn 20%.	130
Tabla 21. Parámetro de rugosidad "R _a " y espesor de películas obtenidas a partir del polímero P4.	136
Tabla 22. Parámetro de rugosidad "R _a " y espesor de películas obtenidas a partir del nafion.	136
Tabla 23. Potenciales de reducción estándar para algunos metales.	139
Tabla 24. Parámetros de regresión lineal para nanocompositos empleados en la cuantificación de cadmio a diferente concentración.	144
Tabla 25. Caracterización de aguas de enjuague procedentes de dos procesos de zincado.	147
Tabla 26. Parámetros de la regresión lineal para estimar la concentración de zinc en aguas del proceso de zincado por inmersión tratadas a diferente pH.	156

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidades (SI)
J	Flujo	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
D	Coefficiente de difusión	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
C	Concentración	mol m^{-3}
x	Distancia	m
t	Tiempo	s
I	Corriente	A
n	Electrones transferidos	--
F	Constante de Faraday	C mol^{-1}
A	Area	m^2
k_f, k_b y k^0	Constantes de velocidad	$\text{m s}^{-1}; \text{s}^{-1}$
T, T_f	Temperatura	K
E, E^0, E_s, E_p	Potencial electroquímico	V
I, i_f, i_b	Densidad de corriente	A m^{-2}
G	Energía libre	J mol^{-1}
F	Fuerza	N
K	Constante, parámetro de ajuste	--
k_D	Parámetro de Debye Huckel	m
k_B	Constante de Boltzmann	J K^{-1}
r	radio	m
R	Constante de los gases	J mol K^{-1}
V_m	Volumen molar	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
n_r	Índice de refracción	--
Z_{ave}	Diámetro hidrodinámico de partícula	m

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Termino	Unidades (SI)
α	Coeficiente de transferencia de carga	--
τ	Tiempo de pulso	s
Δ	Delta	--
δ	Espesor de capa	m
Ψ	Función de potencial electrostático	V
σ	Energía superficial	J m ⁻²
μ	Potencial químico	mol m ⁻³
η	Viscosidad	N s m ⁻¹
λ	Longitud de onda	m
θ	Angulo	°
ε	Microdeformaciones	--

Abreviaturas

Símbolo	Termino
PM	Peso molecular
DLS	Dispersión de luz dinámica
DRX	Difracción de rayos X
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
EDX	Espectroscopía de energía dispersiva
IR	Espectroscopía infrarrojo
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X
Ox	Especie oxidada
red	Especie reducida
SWV	Voltametría de onda cuadrada
VLB	Voltametría lineal de barrido
CV	Voltametría cíclica
DPV	Voltametría de pulso diferencial

VNP	Voltametría normal de pulso
DC	Corriente directa
AC	Corriente alterna
DME	Electrodo de gota de mercurio
FME	Electrodo de película de mercurio
BiFE	Electrodo de película de bismuto
MNP	Nanopartículas metálicas
PM	Peso molecular
S	Estireno
DVB	Divinil benceno
Tol	Tolueno
PVOH	Polivinil alcohol
PB	Peróxido de benzoilo
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DMF	Dimetilformamida
V-SO ₃	Vinil vences sulfonato de sodio
KPS	Persulfato de potasio
LSS	Lauril sulfato de sodio
FWHM	Ancho de pico a la mitad de la altura
ppm	Partes por millón
‰	Composición, por mil
Zn:I	Zincado por inmersión en caliente
Zn:E	Zincado electrolítico

RESUMEN

En esta investigación se sintetizaron copolímeros sulfonados de estireno - divinilbenceno y terpolímeros de estireno – divinilbenceno – vinilbenceno sulfonato de sodio, los cuales fueron caracterizados y empleados como matriz polimérica para la producción de nanocompositos con partículas de bismuto y estaño.

La síntesis de nanopartículas se realizó en fase líquida mediante la reducción con borohidruro de sodio de las sales de cloruro de bismuto o estaño, empleando como solvente dimetilformamida. La estabilización de las nanopartículas en fase líquida se logró mediante un mecanismo combinado estérico y electrostático al emplear soluciones de polímero y del tensoactivo no iónico polioxietileno 23 lauril éter (brij 35). Dos de los terpolímeros sulfonados que presentaron la mayor solubilidad en dimetilformamida, así como la resina comercial nafion que es un copolímero fluorado y sulfonado fueron seleccionados como matriz polimérica.

Las variables de control del tamaño de partícula durante la síntesis fueron: concentración de brij 35 de 0.1 a 0.3 %, concentración de metal en solución de 3 a 5 mM y la relación atómica Bi/Sn de 0 a 100 %. Se estudiaron la estabilidad de las suspensiones y la cinética de crecimiento de nanopartículas mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS). Las suspensiones de nanopartículas producidas con una composición de 0.2 % de brij 35 y 4 mM de metal, presentaron tamaños de partícula del orden de 100 nm y una buena estabilidad, por esta razón fueron seleccionadas para preparar las películas de nanocomposito para su posterior caracterización estructural y electroquímica.

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM), espectroscopias infrarroja (IR), de fotoelectrones de rayos X (XPS) y de energía dispersiva (EDX), estos análisis permitieron verificar la existencia de un material nanoestructurado. Por último se evaluó la aplicación funcional de los nanocompositos mediante voltametría de onda cuadrada (SWV) usando el material como recubrimiento en electrodos de grafito para cuantificar metales pesados (Pb, Cd y Zn) en soluciones buffer pH 5.6 así como en aguas residuales procedentes de procesos industriales de zincado.

A partir de los resultados experimentales y de la simulación numérica del comportamiento esperado de estos materiales, se compararon las propiedades electroquímicas con respecto a las de los electrodos de película de bismuto que ya han sido empleados como sensores en técnicas electroanalíticas y se relacionaron con la estructura del nanocomposito obtenido, apuntando siempre hacia la posible aplicación de este material como electrodo en ambientes químicos complejos como lo son los vertimientos industriales con contenidos de metales pesados.

Los nanocompositos producidos presentaron un buen rendimiento en su aplicación para cuantificar metales pesados en aguas residuales, sin embargo se hace necesario mejorar el método de fabricación de los electrodos para lograr mayor uniformidad de los recubrimientos y de esta manera mejorar la precisión y disminuir la variación del error experimental.

Palabras clave: Nanocompositos, polímeros sulfonados, nafion, bismuto, estaño, electroquímica.

ABSTRACT

In this research, sulfonated styrene - divinylbenzene copolymers and sodium styrene - divinylbenzene - vinylbenzene sulfonate terpolymers were synthesized, which were characterized and used as polymer matrix for the production of nanocomposites with bismuth and tin particles.

The synthesis of nanoparticles was carried out in the liquid phase by reduction with sodium borohydride of the bismuth chloride or tin salts, using dimethylformamide as the solvent. The stabilization of the nanoparticles in the liquid phase was achieved by a combined steric and electrostatic mechanism when using solutions of polymer and the nonionic surfactant polyoxyethylene 23 lauryl ether (brij 35). Two of the sulfonated terpolymers which exhibited the highest solubility in dimethylformamide, as well as the commercial nafion resin which is a fluorinated and sulfonated copolymer were selected as polymeric matrix.

The particle size control variables during the synthesis were: brij concentration of 0.1 to 0.3%, concentration of metal in solution of 3 to 5 mM and the atomic ratio Bi / Sn of 0 to 100%. Suspension stability and nanoparticle growth kinetics were studied using the dynamic light scattering (DLS) technique. Suspensions of nanoparticles produced with a composition of 0.2% Brij 35 and 4 mM of metal had particle sizes of the order of 100 nm and good stability, for this reason they were selected to prepare the nanocomposite films for structural and electrochemical characterization.

The obtained materials were characterized by the following techniques: X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), infrared (IR) spectroscopy, X-ray photoelectron (XPS) and dispersive energy (EDX), these analyzes allowed to verify the existence of a nanostructured material. Finally the functional application of the nanocomposites by square wave voltammetry (SWV) using the material as a coating on graphite electrodes was used to quantify heavy metals (Pb, Cd and Zn) in buffer solutions pH 5.6 as well as in waste water from industrial zinc coating processes.

From the experimental results and the numerical simulation of the expected behavior of these materials, the electrochemical properties were compared with those of the bismuth film electrodes which have already been electrochemical sensors and were related to the structure of the obtained nanocomposite, always aiming at the possible application of this material as electrode in complex chemical environments such as industrial waste waters with heavy metal content.

The nanocomposites produced presented a good performance in their application to quantify heavy metals in wastewater, however, it is necessary to improve the method of manufacture of the electrodes to achieve greater uniformity of the coatings and in this way improve the accuracy and decrease the variation of the experimental error.

Keywords: Nanocomposites, sulfonated polymers, nafion, bismuth, tin, electrochemistry.

1 INTRODUCCION

La necesidad de nuevos materiales funcionales aumenta significativamente debido a los nuevos desarrollos tecnológicos. Los materiales basados en nano-partículas de metales se presentan como una alternativa adecuada para muchas aplicaciones tecnológicas ya que presentan nuevas propiedades magnéticas, ópticas y catalíticas entre otras.

Por otra parte el uso de películas delgadas de bismuto como electrodo es una alternativa muy atractiva para remplazar los electrodos de mercurio que son utilizados tradicionalmente para la determinación de metales pesados en solución mediante técnicas electro analíticas, ya que el bismuto presenta algunas propiedades similares a las del mercurio en cuanto a su rendimiento analítico con la ventaja de ser menos tóxico y menos contaminante [1]–[4]. En la literatura se ha reportado que la principal limitación de los electrodos de película de bismuto (que es generalmente un material en bloque) es la degradación sufrida por la superficie, que no es renovable al contrario de lo que ocurre con los electrodos de mercurio. Este proceso de degradación de los electrodos de película de bismuto trae como consecuencia la pérdida de señal durante la etapa de cuantificación del analito y es causado principalmente por: i) la oxidación debido a los sucesivos ciclos de voltametría, ii) la formación de compuestos o la adsorción de especies en solución producto de reacciones colaterales que disminuyen el área disponible para las reacciones electroquímicas y, iii) la formación de productos de corrosión que pueden ser más o menos evidentes dependiendo del electrolito que se esté analizando [5], [6].

Los electrodos de película de bismuto se producen mediante diferentes técnicas físicas o químicas y se ha reportado que es posible mejorar sus propiedades electroquímicas debido a la modificación de estas películas usando materiales poliméricos, principalmente las membranas de nafion que por sus grupos funcionales sulfonato ($R-SO_3^-$) le dan su característica de intercambiador iónico [7]–[15]. Recientemente se ha reportado también que aleando el bismuto con el estaño es posible mejorar las propiedades analíticas de este metal logrando mayor resolución y mayor resistencia a la oxidación [16]–[18]. A pesar de la creciente importancia de los materiales compuestos nanoestructurados, a la fecha no se tiene conocimiento de que se hayan reportado estudios sobre la producción electrodos empleando nanopartículas de estos dos metales embebidas en una matriz polimérica, ni tampoco sobre el efecto causado sobre las propiedades electroquímicas debidas a este tipo de micro estructura. Con base en lo anterior creemos que es importante conocer más sobre este tipo de materiales como lo es su comportamiento electroquímico en relación con su estructura y composición.

En este trabajo se plantea obtener nanocompositos de un material polimérico con partículas de bismuto y estaño, se espera que el material polimérico proteja la fase metálica de la degradación y que la nano estructura bismuto-estaño tenga características electroquímicas diferentes a las de los electrodos de película de bismuto, como por ejemplo mayor resistencia a la oxidación.

CONTENIDO Y DISEÑO DE ESTE TRABAJO

En esta sección se presenta la estructura del documento, los capítulos 2 y 3 corresponden al marco teórico. En el capítulo 2 se hace una introducción sobre los materiales compuestos haciendo énfasis en los sistemas polímero-metal, se describen los métodos de producción de materiales nanoestructurados más comunes y los fenómenos físicos y químicos involucrados en el comportamiento de este tipo de materiales.

En el capítulo 3 se presentan los conceptos teóricos básicos sobre el análisis cuantitativo de metales en solución mediante el uso de técnicas electro analíticas, el uso de electrodos de película de bismuto para este fin así como su síntesis y las principales modificaciones realizadas.

En el capítulo 4 se describe el procedimiento experimental realizado. Partiendo por la síntesis y caracterización de la matriz polimérica, posteriormente se describe el diseño de experimentos y el método de producción de las nanopartículas para luego explicar las técnicas de caracterización empleadas para estudiar la estructura del material compuesto. Al final de ese capítulo, se encuentra el diseño de experimentos para la evaluación del material como electrodo usando técnicas electroquímicas, la cual se realizó en tres etapas: una para seleccionar aquellos materiales con mejor comportamiento al cuantificar Cd a concentración constante en una solución buffer, otra etapa donde se cuantificaron simultáneamente dos metales Cd y otro metal entre Pb, Zn y Cu y finalmente en solución buffer, y por último se emplearon algunos de los nanocompositos para cuantificar Cd, Pb y Zn en aguas residuales industriales.

En el capítulo 5 se presentan los resultados de la síntesis y caracterización del material. Allí se presentan los aspectos más relevantes en cuanto a la caracterización de la matriz polimérica, los resultados de estabilidad de las suspensiones de nanopartículas así como la caracterización estructural de las nanopartículas y de los nanocompositos seleccionados. Finalmente los resultados de la evaluación funcional de los materiales como electrodo en soluciones buffer de composición conocida y posteriormente en aguas residuales industriales de procesos de zincado.

En el capítulo 6 se hace una breve discusión de los resultados obtenidos en donde se relacionan los fenómenos obtenidos con los resultados de caracterización morfológica y estructural así como con el comportamiento electroquímico esperado de las películas de bismuto puro.

Finalmente en el capítulo 7 se presentan las conclusiones generales y se hacen algunas recomendaciones para trabajos futuros acerca de las perspectivas que presenta este material compuesto para ser empleado como electrodo.

OBJETIVOS

Hipótesis:

Las películas de nanocompositos polímero/bismuto-estaño presentaran propiedades electroquímicas que permitirán su aplicación como electrodos para la cuantificación de cadmio, plomo y zinc en aguas residuales industriales

Objetivo General

Producir electrodos de película de nanocompositos de copolímeros sulfonados /bismuto-estaño y correlacionar las propiedades electroquímicas de este material con la microestructura obtenida.

Objetivos específicos

1. Sintetizar copolímeros que permitan obtener sistemas de nanopartículas estables de bismuto y estaño.
2. Obtener nanocompositos polímero/bismuto estaño de diferente composición.
3. Caracterizar química y morfológicamente los nanocompositos producidos.
4. Relacionar el comportamiento electroquímico del nanocomposito con respecto a su microestructura y composición.
5. Fabricar electrodos empelando los materiales compuestos y evaluar su rendimiento en aguas residuales industriales por técnicas electroanalíticas.

2 NANOCOMPOSITOS Y NANOPARTÍCULAS

2.1 NANOCOMPOSITOS

Los materiales compuestos se forman cuando dos o más materiales o fases de un material se juntan para proporcionar una nueva combinación de propiedades que no se pueden lograr de otra manera. Los materiales compuestos se pueden seleccionar para obtener combinaciones no usuales de rigidez, peso, resistencia a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. En los materiales compuestos se encuentran dos fases donde una es la fase continua o matriz y la otra se denomina fase dispersa (discontinua).

Estos sistemas ponen de manifiesto la forma en que diferentes materiales pueden trabajar sinérgicamente; las conchas de los moluscos, la madera, los dientes y los huesos son algunos ejemplos que se encuentran en la naturaleza de los materiales compuestos [19]. Por otra parte las aleaciones endurecidas por dispersión y por precipitación, son un ejemplo de materiales tradicionales que en este caso serían nanocompuestos (nanocompositos).

En un nanocomposito, la fase dispersa pueden ser partículas donde al menos en una de sus dimensiones se encuentra en la escala nanométrica (1-100 nm) y se encuentran inmersas en la fase continua. En esencia se ha aplicado el mismo concepto al desarrollo de materiales híbridos orgánicos e inorgánicos en los cuales su estructura molecular o microestructura consiste en una fracción inorgánica y un bloque orgánico.

Estos y otros materiales compuestos funcionales pueden dar combinaciones inusuales de propiedades electrónicas, magnéticas u ópticas. Muchos materiales de matriz polimérica son compuestos a escala nanométrica, las nanopartículas y nano-láminas tienen una alta relación superficie a volumen lo cual las hace ideales para su uso en materiales poliméricos como por ejemplo las resinas epóxicas cargadas con plata, donde las partículas de metal proporcionan una conductividad térmica superior al material con respecto a la que tendrían las resinas solas. Algunos materiales dieléctricos se fabrican utilizando múltiples fases de forma que las propiedades eléctricas de interés varíen poco con la temperatura, en conclusión el concepto del uso de los materiales compuestos es genérico y se puede aplicar a las escalas macro, micro y nano [19].

La nanotecnología es un campo ampliamente prometedor del siglo XXI que ya está haciendo una reestructuración total de las aplicaciones en los campos de semiconductores, almacenamiento de energía, biotecnología y en general materiales orgánicos e inorgánicos [20].

Se han realizado esfuerzos significativos para lograr controlar las nanoestructuras mediante diversos enfoques. Las propiedades de los nanocompositos no dependen únicamente de las propiedades de sus componentes individuales sino además de la morfología e interacciones entre fases. Las propiedades químicas, físicas y biológicas de

los nanomateriales difieren de las de los átomos individuales y moléculas o materiales en bloque, al crear nanopartículas es posible controlar algunas propiedades fundamentales de los materiales como su temperatura de fusión, propiedades magnéticas, capacidad de carga, potencial electroquímico e inclusive el color sin cambiar la composición química del material.

Otros de los parámetros a tener en cuenta en esta clase de materiales son las fracciones volumétricas de cada fase individual y dependiendo de las propiedades que se busquen mejorar también será importante la conectividad entre fases. El término conectividad se define en un material compuesto como “la continuidad de las fases componentes a través del material y que asoman al exterior de una muestra según las direcciones (x, y, z) del espacio”. En el caso de un sistema bifásico se representa por dos dígitos, indicando cada uno de ellos las conexiones continuas en las diferentes direcciones:(a, b) con a, b = 0, 1, 2, 3, donde pueden darse 10 posibles formas de conectividad, las más corrientes son las conectividades (0-3), (1-3) y (2-3) que se representan en la Figura 1 [21].

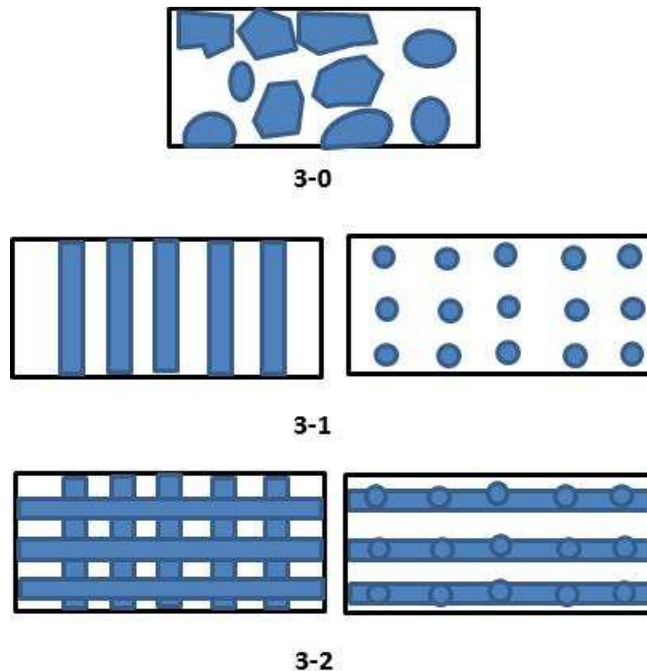


Figura 1. Esquema de tres conectividades: Adaptación [21].

La dimensionalidad juega un papel crítico sobre las propiedades de la materia, el desarrollo de materiales nano estructurados es el factor clave en el desarrollo de nuevas propiedades y en el control de la estructura a un nivel nanométrico. En los nanocompositos es la fase dispersa la que se encuentra en tamaños de orden nanométrico y según su forma, es posible encontrar diferentes dimensiones en la escala nanométrica las cuales permiten hacer la siguiente clasificación:

- Nanopartículas: tres dimensiones.
- Nanofibras: dos dimensiones.
- Nanoplacas: una dimensión.

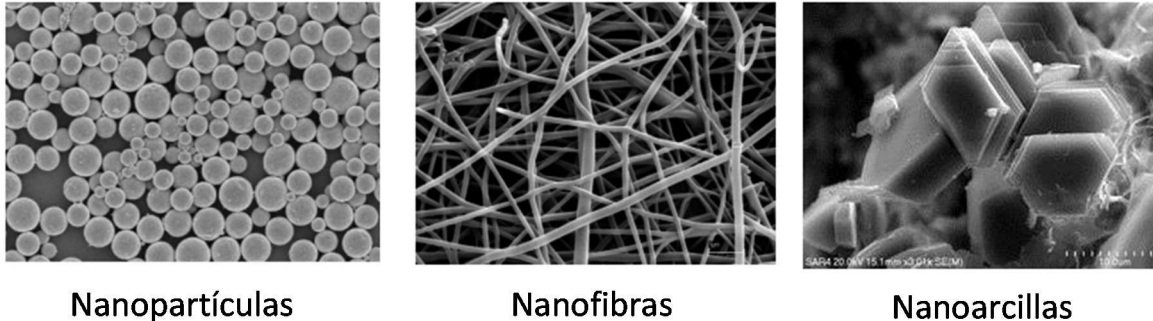


Figura 2. Ejemplos de los tipos de relleno en nanocompositos [22].

Por otra parte el componente inorgánico puede ser un arreglo tridimensional como en el caso de las zeolitas o bidimensional como en el caso de las arcillas, óxidos metálicos y calcogenuros en general, e incluso a nivel unidimensional y cero-dimensional como el caso de las cadenas y agregados de $(-Mo_3Se_3-)_n$. El trabajo experimental ha mostrado que en general cualquier tipo y clase de material nanocompuesto permite nuevas y mejores propiedades cuando es comparado con su contraparte a escala macroscópica. Por lo tanto los nanocompositos prometen nuevas aplicaciones en muchos campos como componentes ligeros reforzados mecánicamente, óptica no lineal, baterías, nanoalambres, sensores y otros sistemas [20].

Finalmente, los nanocompositos laminares representan un caso extremo de un composito en que las interacciones de la interfaz son maximizadas, las aplicaciones en ingeniería pueden lograr que las interacciones entre una matriz polimérica y su huésped se puedan producir con una amplia gama de propiedades [20].

2.2 PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Las nanopartículas de semiconductores y metales han sido estudiadas en los últimos años debido a sus nuevas propiedades que son muy diferentes a las de los materiales a granel [23]. Las nanopartículas son arreglos de cientos a miles de átomos con un tamaño que varía entre 1 y 50nm, estas pueden ser consideradas como una primera aproximación a un estado intermedio entre átomos simples o moléculas y materiales a granel.

Mientras que las propiedades de los átomos y las moléculas se pueden describir mediante la mecánica cuántica, las propiedades de los materiales en bloque se describen por la física del estado sólido. Sin embargo la descripción de nanopartículas desde ambas perspectivas es complicada ya que desde el punto de vista cuántico involucra un gran número de interacciones que se ve reflejado en complejos sistemas de ecuaciones, por otra parte los métodos empleados en física del estado sólido no siempre son adecuados

debido a los efectos cuánticos observados en las partículas metálicas de tamaño nanométrico, como por ejemplo la resonancia del plasmón de superficie [24].

Debido a su pequeño tamaño, las nanopartículas se caracterizan por tener una elevada área específica, lo cual se ve reflejado en que gran porcentaje de los átomos se encuentra en la superficie con respecto a lo observado para un material en bloque; por ejemplo, un nano cristal de 10nm tiene un 15% de sus átomos en la superficie [23]. En el caso de un electrodo de película bismuto con un área geométrica 1 cm^2 y 30nm de espesor, esta área sería la proporcionada por aproximadamente 3.54×10^{10} partículas de 30 nm de diámetro, las cuales a su vez tendrían una masa de aproximadamente $5 \mu\text{g}$ que es un orden de magnitud menor que la masa de la película del mismo espesor. Por otra parte los átomos de la superficie no son equivalentes y generalmente juegan papeles distintos en cuanto a su actividad química y catalítica.

La aplicabilidad de las nanopartículas metálicas depende de su estabilidad en el tiempo, pues debido a la gran área que proporciona la distribución de tamaños nanométricos estos sistemas son inestables por lo que las partículas tienden a aglomerarse para disminuir la energía total del sistema. La estrategia empleada para la estabilización de las nanopartículas determina que tan fuertemente están estabilizadas contra una posible aglomeración.

Tan pronto como la superficie metálica entra en contacto con la materia esta se adsorbe física o químicamente, inclusive cuando se trata de un gas inerte. El modo de adsorción determina que tan fuerte es la interacción y generalmente se dice que la adsorción es fuerte cuando la energía de adsorción ΔG_{ads} está entre $30\text{-}40 \text{ kJ mol}^{-1}$ [24]. El tiempo que pasa entre los procesos de adsorción y desorción de una molécula sobre una superficie es exponencialmente proporcional al ΔG_{ads} , sin embargo este tiempo puede verse modificado dependiendo de condiciones externas como campos eléctricos o magnéticos que pueden estar inducidos por ejemplo por la presencia de un solvente.

Los mecanismos de estabilización de las nanopartículas se pueden clasificar en electrostático, estérico y su combinación. El primero está basado en la separación de cargas debido a la formación de una doble capa eléctrica mientras que el segundo se basa más en consideraciones geométricas y espaciales.

2.2.1 Estabilización estérica

Este mecanismo de estabilización se basa en la repulsión estérica entre moléculas o iones adsorbidos sobre partículas vecinas, el tamaño y naturaleza química de estas moléculas determina el grado de estabilización. Debido a las restricciones geométricas alrededor de las partículas, aquellas partículas grandes y masivas proveen una estabilización más efectiva mientras que otros tipos de geometría (cortas y planas) permiten cierto acercamiento entre partículas como se observa en la Figura 3a.

Cuando un polímero se adsorbe sobre la superficie, algunas partes quedan adsorbidas mientras otras se extienden hacia el medio circundante, cuando dos capas de polímero se

traslapan ocurre un fenómeno de repulsión debido al incremento en la concentración de polímero, es decir que para que un polímero provea gran repulsión entre partículas es necesario que solo una pequeña porción de la molécula este fuertemente adsorbida [25].

Para un homopolímero, ambos criterios son contradictorios si el polímero se adsorbe fuertemente no se extenderá lejos de la superficie y si se extiende bien no se adsorberá bien, en general los copolímeros de bloque o por injertos proporcionan una buena adsorción. Cuando la longitud del estabilizante es significativamente mayor que la longitud característica de la nanopartícula, puede ocurrir un encapsulamiento de la partícula como se observa en la Figura 3b, este es el caso que se presenta al usar polímeros de alto peso molecular [24].

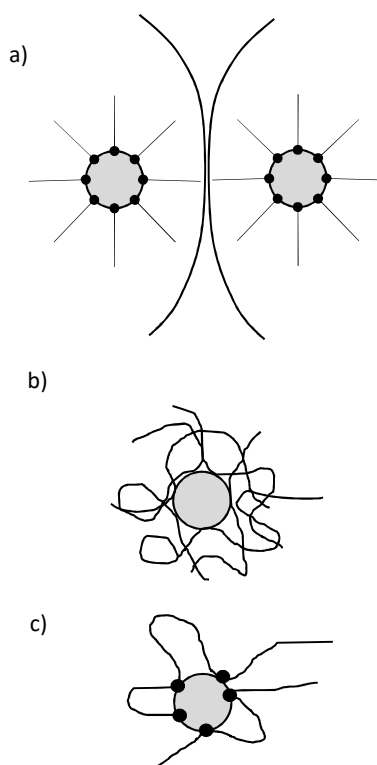


Figura 3. Esquema de la estabilización estérica: a) moléculas alargadas adsorbidas via puntos de anclaje (puntos negros pequeños) impiden que las nanopartículas entren en contacto; b) cadenas largas de polímero encapsulando una nanopartícula; c) efecto quelante cuando el estabilizador es adsorbido por más de un punto de anclaje. Adaptación [24].

Otro requerimiento a tener en cuenta es que el estabilizante debe ser fuertemente adsorbido sobre la superficie para de esta manera evitar su desorción espontánea, cuando el estabilizante presenta más de un centro de adsorción el efecto quelante puede incrementar la probabilidad de mantener adsorbido al estabilizante como se presenta en la Figura 3c. Frecuentemente, la quimisorción es la fuerza impulsora que proporciona una unión fuerte entre adsorbato y superficie metálica. Los metales con más orbitales de valencia que electrones de valencia tienen una superficie deficiente electrónicamente (por ejemplo el estaño 4 electrones), así las moléculas que son donadoras de electrones o con

electrones libres como el azufre divalente o grupos aromáticos con electrones π , se adsorben más fuertemente sobre las superficies metálicas [24].

El concepto de estabilización estérica juega un papel importante en la síntesis exitosa de nanopartículas. De Gennes ha propuesto una relación para describir la fuerza de interacción estérica $F(x)$ cuando dos capas de copolímero se traslapan [25].

$$F(x) = \frac{Kk_B T}{s^3} \left[\left(\frac{2\delta}{x} \right)^{9/4} - \left(\frac{x}{2\delta} \right)^{3/4} \right] \quad \text{Ec 2.1}$$

Donde x es la separación entre las superficies, δ el espesor de la capa de polímero, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, s la separación entre los extremos de las terminales adjuntas de la cadena polimérica y K un parámetro de ajuste. El primer término corresponde a la presión osmótica del polímero mientras que el segundo tiene en cuenta el estiramiento del polímero con respecto a su posición de equilibrio cuando este se adsorbe sobre la superficie [25].

2.2.2 Estabilización electrostática

El origen de la estabilización electrostática se debe a la fuerza repulsiva que las nanopartículas experimentan cuando son rodeadas por la doble capa eléctrica. La teoría DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) considera inicialmente partículas coloidales en donde las cargas están uniformemente distribuidas sobre la superficie. La energía potencial total de la interacción entre dos partículas corresponde a la suma entre fuerzas atractivas (Van der Waals) y repulsivas (debido a la doble capa eléctrica), la relación entre la energía cinética de las partículas y la barrera de potencial U determina si las partículas son estables: energía cinética $< U \rightarrow$ estables.

Sin embargo la estabilidad de las nanopartículas metálicas no puede ser descrita basada exclusivamente en términos de la estabilización electrostática, no se tiene un ejemplo en la literatura donde las nanopartículas metálicas coloidales logren ser estabilizadas por un largo periodo de tiempo únicamente por las cargas inducidas por la presencia de iones [24]. Esta inestabilidad es probablemente una consecuencia de la altísima energía específica superficial de las superficies metálicas (1000-2000 mJ m^{-2}) en comparación con la de otros materiales orgánicos e inorgánicos (20 mJ m^{-2} teflon y 462 mJ m^{-2} para la sílica) [24].

Las fuerzas de Van der Waals entre dos partículas esféricas idénticas de radio " r " a una separación " x " ($10 < x < 100\text{nm}$) se puede describir mediante la ecuación de Hamaker.

$$F_{VW} = \frac{Hr}{12x^6} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde H es la constante de Hamaker, que corresponde a una propiedad del material y sus alrededores. Como H es positiva la fuerza de Van Der Waals siempre es atractiva, a pesar de que se ha confirmado esta ecuación y su dependencia con la distancia cuando r

toma pequeños valores (1-2nm), se presentan anomalías debido a la naturaleza de nuevas interacciones cuánticas [25].

Por otra parte la disminución del potencial electrostático Ψ como una función de la separación x desde una superficie plana sigue aproximadamente la ecuación exponencial:

$$\Psi = \Psi_0 e^{-x/k_D} \quad \text{Ec. 2.3}$$

La longitud de decadencia está dada por el inverso del parámetro de Debye Huckel (k_D), que es el espesor de la doble capa y es inversamente proporcional a la fuerza iónica; es decir k_D disminuye cuando aumenta la carga y la concentración de las especies. A bajas concentraciones de electrolito el espesor de la doble capa aumenta y la energía repulsiva se hace mayor que las fuerzas de Van Der Waals proporcionando una barrera de energía que previene la aglomeración entre partículas [25].

La energía total de interacción electrostática depende del número de iones alrededor de la nanopartícula (Figura 4), esta energía se incrementa y se hace positiva cuando $N \geq 9$, la atracción electrostática es muy alta cuando unas pocas cargas se acercan a las nanopartículas y en magnitud es comparable con la energía de quimisorción. Cuando se incrementa el número de cargas próximas la energía se hace significativamente menor, lo cual es importante desde el punto de vista de la estabilización estérica de las nanopartículas [24].

Un ion interactúa fuertemente con una partícula metálica no cargada al igual que cuando el número de iones alrededor de la nanopartícula es pequeño. Sin embargo dada la diferente naturaleza química entre cationes y aniones esto resulta en diferentes interacciones, por lo tanto cuando la partícula interactúa con aniones y cationes se forma una doble capa de iones de carga opuesta. Esta doble capa provee las fuerzas repulsivas entre dos nanopartículas mientras que los momentos eléctricos dipolares inducidos (o de mayor orden) promueven el acercamiento entre partículas. Es interesante observar que la magnitud de los momentos dipolares localizados cerca de la superficie del metal pueden ser utilizados para controlar la aglomeración (cuando el momento dipolar es alto) o la redispersión (momento dipolar bajo) de las nanopartículas correspondientes.

La producción de cargas en la superficie puede ocurrir debido a la presencia de grupos ionogénicos o por la adsorción de surfactantes iónicos, desafortunadamente este mecanismo de estabilización no es suficiente en la práctica debido a las altas concentraciones de electrolito empleadas usualmente, además los surfactantes de bajo peso molecular no siempre se adsorben fuertemente sobre las superficies de las partículas y por lo tanto se desorben rápidamente.

Una alternativa es el uso de surfactantes no iónicos que pueden tolerar una alta concentración de electrolito, sin embargo como ocurre con los surfactantes iónicos estas moléculas generalmente no son fuertemente adsorbidas sobre la superficie de las partículas, al parecer el procedimiento más efectivo para estabilizar dispersiones de nanopartículas es usar polímeros surfactantes los cuales si se adsorben fuertemente sobre la superficie.

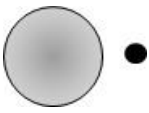

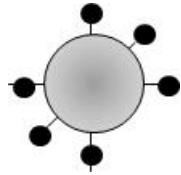
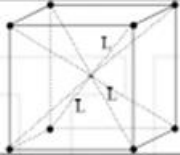
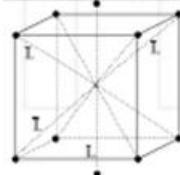
Numero de cargas	1	2	6	8	10
Geometría					
Interacción electrostática (kJ/mol)	-147	-126	-50	-16	+24

Figura 4. Geometría idealizada de iones con carga e cerca de una esfera neutra y su correspondiente valor de energía de electrostática. Adaptación [24].

La alta energía de adsorción de las cadenas poliméricas se atribuye a la interacción de Van Der Waals entre la superficie y las numerosas unidades repetitivas de la cadena polimérica. La energía total de adsorción por molécula debe ser compensada por la pérdida de entropía configuracional del polímero adsorbido.

En algunos casos los homopolímeros se pueden adsorber mediante una interacción específica como por ejemplo puentes de hidrógeno como en el caso de los polietileno-óxidos o la polivinil-pirrolidona sobre sílica. Mientras que no halla cargas iónicas involucradas estos polímeros surfactantes pueden ser usados en presencia de electrolitos a altas concentraciones y altas temperaturas [25].

La idea de emplear un adsorbente voluminoso y altamente cargado para la estabilización de nanopartículas más que un estabilizador neutro resulta en la llamada estabilización electroestérica, los mejores estabilizadores son aquellos que son iónicos y se adsorben fuertemente para conseguir simultáneamente la estabilización electrostática y estérica.

Los líquidos iónicos están formados únicamente de cationes y aniones por lo que proveen un exceso de iones que favorecen la coordinación. Es de anotar que esta fuerte coordinación es buena para aplicaciones físicas de las nanopartículas como el caso de puntos cuánticos, pero no lo es para aplicaciones como catálisis o sensores donde el acceso a la superficie de la partícula metálica se requiere para su aplicación [24].

2.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Los diferentes métodos de síntesis de nanopartículas se pueden clasificar en primera instancia entre físicos y químicos. Los primeros incluyen técnicas como la deposición química en fase vapor, la ablación laser, la polimerización asistida por plasma, el grabado y síntesis laminar tipo Langmuir-Blodgett. Por su parte los métodos químicos incluyen: sonoquímica, la electrodeposición y la síntesis por reducción en solución. Los métodos químicos presentan la ventaja de necesitar menos instrumentación y por lo tanto son más sencillos y económicos. También pueden producirse nanopartículas por vía química a través de métodos que utilizan surfactantes, dendrímeros y polímeros como nanoreactores [26][27].

El crecimiento de partículas metálicas involucra 3 etapas: nucleación, crecimiento y terminación. Mediante el control de la temperatura de reacción y la concentración de reactivos se provee un control rudimentario de los tres pasos ya que a menudo es casi imposible controlarlos de manera independiente, es por esta razón que se obtiene una distribución de tamaños en vez de un tamaño único, dicha distribución tiene normalmente un comportamiento Log-normal con una desviación del 10%.

Debido a que las propiedades de los nanocristales dependen de su tamaño es importante sintetizar nanocristales de dimensiones muy precisas con la mínima distribución de tamaño posible. Esto se puede lograr en una medida limitada mediante la precipitación selectiva de tamaños ya sea por centrifugación o mediante el uso de mezclas líquidas solvente-no disolvente para precipitar nanocristales [23].

La síntesis química de soles de metales permite la producción de nanopartículas embebidas en una capa de ligandos o agentes estabilizantes, que previene la coagulación de las partículas. Dentro de los agentes estabilizantes empleados se incluyen tensoactivos tipo tioles, aminas de larga longitud de cadena o polímeros como la polivinilpirrolidona. La reducción de la sal metálica disuelta en un solvente apropiado produce una partícula pequeña cuya dimensión varía según la distribución de tamaños obtenida, existe la posibilidad de usar diferentes agentes reductores teniendo en cuenta la naturaleza química del metal, dentro de los más empleados se encuentran: alcoholes, glicoles, borohidruros, hipofosfito entre otros [23].

Se han sintetizado nanocristales de forma exitosa al emplear plantillas (moldes) como en el caso de una micela inversa o la interfaz de las dos fases. Los métodos de micela inversa se han empleado para la preparación de nanocristales de Ag, Au, Co, Pt y Cu [23]. También se ha empleado para producir nanopartículas de metal, semiconductoras u óxidos la síntesis de nanocristales en la interfaz aire-agua como en una película de Langmuir-Blodgett o en una interfaz líquida-líquida (agua-tolueno). A continuación se describen brevemente algunos métodos empleados comúnmente para la síntesis de nanopartículas.

2.3.1 Síntesis electroquímica

La síntesis de partículas vía electroquímica involucra un sistema de óxido-reducción en donde el precursor metálico se puede reducir por dos formas: i) espontáneamente a expensas de la oxidación de un agente reductor (reducción química) o, ii) no espontánea al aplicar un potencial mediante una fuente de corriente (reducción electrolítica o electrodeposición). Este método es muy usado en la síntesis de nanopartículas metálicas sobre sustratos poliméricos ya que las partículas pueden ser generadas a partir del precursor en presencia de una matriz polimérica. En el caso de dispersiones, la solución del precursor metálico y el polímero se combinan para posteriormente realizar la etapa de reducción [28].

En el caso de la electrodeposición, se aplica un recubrimiento del polímero sobre un sustrato que actúa como electrodo (conductor eléctrico), el precursor metálico puede estar mezclado con el polímero o disuelto en el electrolito y al aplicar un potencial negativo el metal se reduce sobre la superficie del electrodo. En ambos casos el polímero cumple dos funciones: estabiliza las nanopartículas y dependiendo de su morfología puede controlar la distribución de tamaños sirviendo como una plantilla de nanopartículas o nano reactor [23] [28].

Yang [29] produjo nanopartículas mono dispersas de Bi y Pt con un diámetro aproximado de 60 ± 20 nm mediante reducción electrolítica, partiendo de una mezcla de cloruros de platino y bismuto en medio ácido, estas partículas fueron empleadas con éxito en un electrodo para catalizar la oxidación de metanol.

Haifeng y colaboradores [30] obtuvieron nanopartículas de bismuto por reducción directa del nitrato de bismuto con hidracina, las nanopartículas obtenidas presentaron una mono dispersidad aceptable con tamaños entre 50 – 100 nm. Balan y colaboradores [31] obtuvieron nanopartículas de bismuto con diámetros entre 2 – 6 nm a partir de cloruro de bismuto (BiCl_3) usando borohidruro de sodio como reductor (NaBH_4) y empleando terbutanol como solvente; posteriormente las nanopartículas fueron dispersadas en una solución de un polímero acrílico que luego fue curado foto químicamente.

Dechong y colaboradores [32] por su parte produjeron nanopartículas de bismuto con diámetros entre 10 - 50 nm a partir de nitrato de bismuto (BiNO_3) usando como reductor hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2) en medio alcalino a 90°C .

2.3.2 Método de microemulsión

En los métodos de microemulsión el tamaño de las nanopartículas se puede controlar exactamente. Una microemulsión es una mezcla entre una fase aceitosa y una fase acuosa con un tensoactivo y un co-tensoactivo el cual se encarga de reducir la fuerza de repulsión electrostática entre las moléculas de tensoactivo. Para la formación de las nanopartículas los reactivos se adicionan en la fase acuosa formando micelas que ayudan a la nucleación y crecimiento de nanopartículas, modificando la relación molar entre agua y surfactante se puede controlar el tamaño y morfología de las partículas.

Wang y colaboradores [33] obtuvieron partículas monodispersas de bismuto con tamaños entre 3 - 115 nm a partir de $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, y $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ usando como tensoactivo el copolímero poli(1-hexadeceno)_{0.67}(1-vinilpirrolidona)_{0.33} en una atmosfera libre de oxígeno, variando las condiciones de reacción lograron obtener nanoplacas y nanobarras, así como mejorar la dispersidad en un intervalo de 30 - 45nm. Este copolímero ha sido empleado por otros investigadores para obtener también nanopartículas de bismuto y sus compuestos a altas temperaturas [34]–[36].

Jiang y colaboradores [37] obtuvieron nanopartículas de estaño empelando acetato de estaño como precursor (0,21 mM) en presencia de tensoactivos (concentración 45 nM), borohidruro de sodio como reductor y metanol como solvente. El tamaño promedio de partículas fue cercano a los 60 nm, sin embargo al aumentar la relación molar tensoactivo/precursor lograron obtener partículas de menor tamaño de aproximadamente 21 nm.

Yun Huann y colaboradores [38] sintetizaron nanopartículas de la aleación Cu/Sn empleando acetato de sodio y acetil acetato de cobre, polivinilpirrolidona (PM=55000) como tensoactivo, borohidruro de sodio como reductor y 1-6 pentanodiol como solvente a temperaturas comprendidas entre 100 -200°C, los menores tamaños de partícula se obtuvieron a las temperaturas más bajas.

Sang Soo Chee y colaboradores [39] obtuvieron nanopartículas de estaño a partir de diferentes precursores de estaño (II): acetato, cloruro, sulfato y etil hexanoato. Como reductor usaron borohidruro de sodio, como estabilizante polivinilpirrolidona y como solvente dietilenglicol, las partículas de menor tamaño y menor dispersión se obtuvieron empleando sulfato y etil hexanoato como precursor (3 y 6 nm respectivamente).

2.3.3 Método sol gel

El proceso sol gel es una técnica química en medio acuoso conocida también como deposición química la cual es ampliamente empleada en campos como la ciencia de materiales y cerámicos. Estos métodos son muy usados para la fabricación de óxidos metálicos a partir de una solución química que actúa como precursor para la posterior formación de una red integrada (o gel) de partículas discretas o una red polimérica [40].

Este proceso es relativamente económico y generalmente se realiza a bajas temperaturas con lo cual se logra tener un estricto control de la composición química del producto final. Se suelen emplear sustancias orgánicas o compuestos de tierras raras que inclusive en pequeñas cantidades ayudan a obtener una dispersión uniforme del producto final con una estrecha distribución de tamaños. Por las características de los materiales obtenidos, estos tienen aplicaciones en óptica, electrónica, energía, biosensores, medicina y tecnologías de separación entre otras.

2.3.4 Síntesis mecano-química

Es una técnica donde la combinación de energía mecánica y tratamiento químico se aplican para la síntesis de nanopartículas. Las reacciones químicas ocurren en las

interfaces de los cristales nanométricos que son continuamente regenerados. Las reacciones pueden ocurrir en estado estable o de manera auto propagante. Cuando la reacción ocurre bajo un régimen auto propagante el resultado es la formación de partículas de tamaño micrométrico por el efecto causado por el aumento de la temperatura, mientras que las reacciones que ocurren en estado estable permiten la formación de nanopartículas. Para evitar la reacción de auto propagación los parámetros de operación deben ser cuidadosamente seleccionados para reducir la energía de colisión, también se acostumbra realizar la adición de solventes inertes al inicio en la mezcla para reducir la velocidad de reacción. Seleccionando las condiciones apropiadas como estequiometría y condiciones de proceso los procesos mecano-químicos pueden ser usados para sintetizar partículas nanocristalinas dispersas en una matriz soluble [40].

Uno de los tipos de fuerza mecánica empleada para la síntesis de nanopartículas es la ultrasónica. Los métodos sono-químicos se han usado ampliamente para fabricar nanopartículas con estructuras especiales. El efecto químico de las ondas ultrasónicas se debe a la cavitación acústica que consiste en la formación, crecimiento e implosión de burbujas de líquido que pueden promover reacciones químicas. En las investigaciones donde se ha empleado energía ultrasónica para obtener y estabilizar nanopartículas de óxidos o sulfuros con excelentes resultados, se recomienda emplear pulsos de ultrasonido con una duración de unos 10 segundos, con el objetivo de evitar un aumento excesivo de temperatura y así la aglomeración de las partículas [41], [42].

Hwan y Lee [43] obtuvieron nanopartículas de oro a partir de soluciones acuosas de tetracloruro áurico en un baño termostataado empleando energía ultrasónica, en este trabajo se modificó la energía total aplicada al sistema variando la potencia del ultrasonido (36 - 750 kJ) observando que el aumento de la potencia genera un aumento del tamaño de las partículas de 20 a 40 nm y también en la dispersidad de las mismas. Sambandan [44] obtuvo nanopartículas de estaño estabilizadas con grafeno con tamaño de 80-100nm a partir de cloruro de estaño (II) por vía sono-química.

2.3.5 Métodos físicos

Diversos trabajos han reportado la síntesis de nanopartículas por métodos físicos. Dentro de los métodos más empleados para la producción de nanopartículas encontramos la deposición química de vapor (CVD), pulverización catódica, condensación de gas levitacional [45], ablación laser [46] y los métodos de plasma como: haz de plasma, reducción química con plasma, solución en plasma, plasma inducido por láser entre otros [47][48]. Estos métodos se caracterizan por permitir la obtención de materiales químicamente puros y bajo condiciones bien controladas, distribuciones de tamaño de partícula estrechas.

Gyoung y colaboradores [46][47] produjeron nanopartículas de bismuto por la técnica de condensación levitacional de gas y obtuvieron partículas cristalinas esféricas con un diámetro aproximado de 50nm. Saito y colaboradores [48] obtuvieron partículas de níquel de 200nm empleando voltajes superiores a 180 V en una solución alcalina por el método de plasma en solución. El mismo autor [47] obtuvo nanopartículas de estaño aplicando un

voltaje de 250V en una solución de carbonato de potasio y empleando bromuro de cetiltrimetilamonio como tensoactivo estabilizante; este proceso le permitió producir nanopartículas con tamaños entre 50-200 nm, encontrando que al aumentar el contenido de tensoactivo en solución era posible disminuir el tamaño de las partículas y cantidad de especies oxidadas de estaño (SnO_2 y $\text{Sn}(\text{OH})_4$).

Verma y colaboradores [46] produjeron nanopartículas de bismuto cristalino con tamaños entre 5-20 nm empleando la técnica de ablación laser a partir de una solución de lauril sulfato de sodio como tensoactivo aniónico. Las nanopartículas preparadas en ausencia del tensoactivo no permanecieron estables por mucho tiempo produciendo la sedimentación completa de las mismas después de un día. Por otra parte la adición de tensoactivo permitió obtener partículas esféricas monodispersas que presentaron una fuerte absorción a 266 nm correspondiente a la resonancia del plasmón, la cual no varió ostensiblemente con el tiempo, en cambio sí se observó una variación de la energía de absorción del plasmón al variar la potencia del láser empleado.

2.4 CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS

Para mejorar la posible aplicación de las nanopartículas metálicas es importante conocer la cinética de la reacción de precipitación, dicha reacción es la combinación de dos etapas, la nucleación y el crecimiento [40]. La nucleación juega un papel importante para controlar algunas propiedades del producto final como su distribución de tamaño y naturaleza de las fases presentes.

La reacción de precipitación consiste en la transformación de fases desde el líquido al sólido mediante una reacción química. De acuerdo a la teoría clásica la etapa de nucleación corresponde a una minimización en términos de la energía total del sistema, cuando se generan partículas a partir de una mezcla líquida homogénea, la energía superficial generada correspondiente al sólido es proporcional al cuadrado del radio de la partícula, mientras que al considerar la energía ganada debida a la formación del sólido se tiene que esta es proporcional al cubo del radio.

$$\Delta G_{TOT} = \Delta G_S + \Delta G_b \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$\Delta G_{TOT} = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 (k_B T \ln \Delta \mu) \quad \text{Ec. 2.5}$$

Dónde σ es la energía superficial, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, r el radio de la partícula, μ es el potencial químico que se puede expresar en términos de concentración, siendo $\Delta \mu$ la supersaturación definida como la diferencia entre la concentración instantánea y la del equilibrio [49]. Estos dos términos de energía son opuestos y el cambio total de energía se debe a la contribución de los dos términos, sin embargo también se deben incluir otros factores como el movimiento de las partículas, la contribución electrostática entre otros. En el caso de la reacción de precipitación, la energía superficial domina la energía total y la reacción se hace desfavorable.

La nucleación es el proceso mediante el cual los átomos o iones que están libres en una solución se juntan para producir un bloque termodinámicamente estable. Este agregado debe exceder un tamaño específico (radio crítico r^*) determinado por la competición entre la curvatura del agregado (presión de Laplace) y la energía libre que favorece la formación de la nueva fase, cuyo valor está dado por la ecuación 2.6. Una vez el tamaño crítico es superado, el agregado se convierte en un núcleo supercrítico capaz de crecer, si el núcleo es muy pequeño puede ocurrir su redisolución espontánea [40].

$$r^* = 2\sigma / \Delta G_b \quad \text{Eq. 2.6}$$

La energía del cristal en su tamaño crítico (ΔG^*) es equivalente a una barrera de energía que debe ser superada para lograr un crecimiento continuo y se puede obtener al derivar la expresión de energía total. El resultado muestra que la energía del cristal es proporcional a la energía superficial al cubo e inversamente proporcional a la supersaturación al cuadrado.

$$\Delta G^* \propto \sigma^3 / \Delta\mu^2 \quad \text{Eq. 2.7}$$

La Mer y colaboradores en 1950 estudiaron cuidadosamente el proceso de nucleación y crecimiento de partículas, y propusieron un mecanismo que permite la comprensión del proceso de formación de coloides o nanocristales a partir de un medio homogéneo súper saturado (Figura 5). El mecanismo sugiere que la síntesis del coloide debe ser controlada de tal manera que la concentración se incremente rápidamente por encima de saturación (I) durante un largo periodo de tiempo lo que provoca una corta pero fuerte etapa de nucleación que produce la formación de un gran número de núcleos en un pequeño lapso de tiempo (II). Los núcleos ya formados crecen rápidamente y por ende disminuye la concentración por debajo del nivel de nucleación lo cual permite el crecimiento de partículas a una velocidad controlada por la etapa más lenta que es el proceso de crecimiento (III), separando así la nucleación y el crecimiento de partículas en el tiempo.

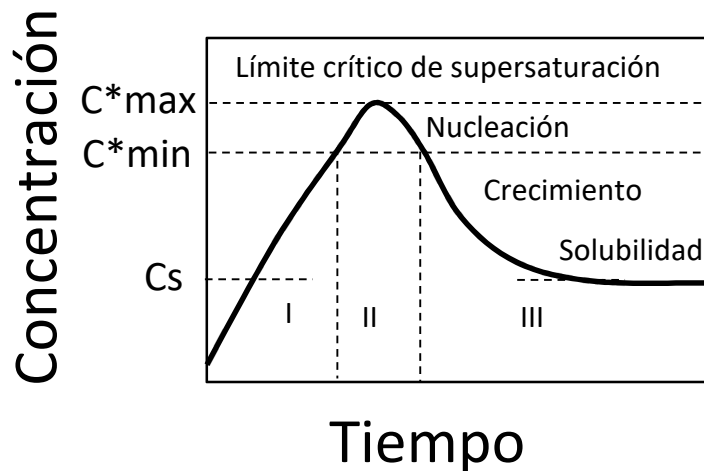


Figura 5. Mecanismo de nucleación de La Mer.

Según el mecanismo de La Mer, los requerimientos para lograr partículas de tamaño monodisperso implican:

- Una alta velocidad de nucleación que permita una ráfaga de nucleación en un periodo corto de tiempo, lo cual se logra por ejemplo con un reductor fuerte [50] como es el caso del NaHB_4 .
- Una velocidad inicial de crecimiento rápida de esos núcleos para que disminuya la concentración por debajo de la concentración de nucleación rápidamente y,
- Eventualmente una lenta velocidad de crecimiento al final que permita el crecimiento controlado durante un lapso de tiempo mayor comparado con el periodo de nucleación [40].

En general, la relación superficie/volumen de un sistema de nanopartículas es relativamente alto. Como resultado de la gran área presente se observa que el exceso de energía superficial se hace más importante en partículas muy pequeñas constituyendo un porcentaje importante del total de energía del sistema. Por lo tanto, para una suspensión que no está inicialmente en equilibrio termodinámico, un mecanismo que permita la formación de partículas grandes a expensas de las más pequeñas permite una reducción de la energía superficial la cual juega un papel clave en el crecimiento de nano cristales. Los efectos de crecimiento que están controlados ya sea por el transporte de masa o por difusión se conocen mediante el término “proceso de maduración de Ostwald”, este proceso es el mecanismo de crecimiento predominante, el cual consiste en que los cristales formados inicialmente desaparecen lentamente excepto los más grandes que a su vez crecen a expensas de los pequeños como se observa en las Figura 6 y Figura 7.

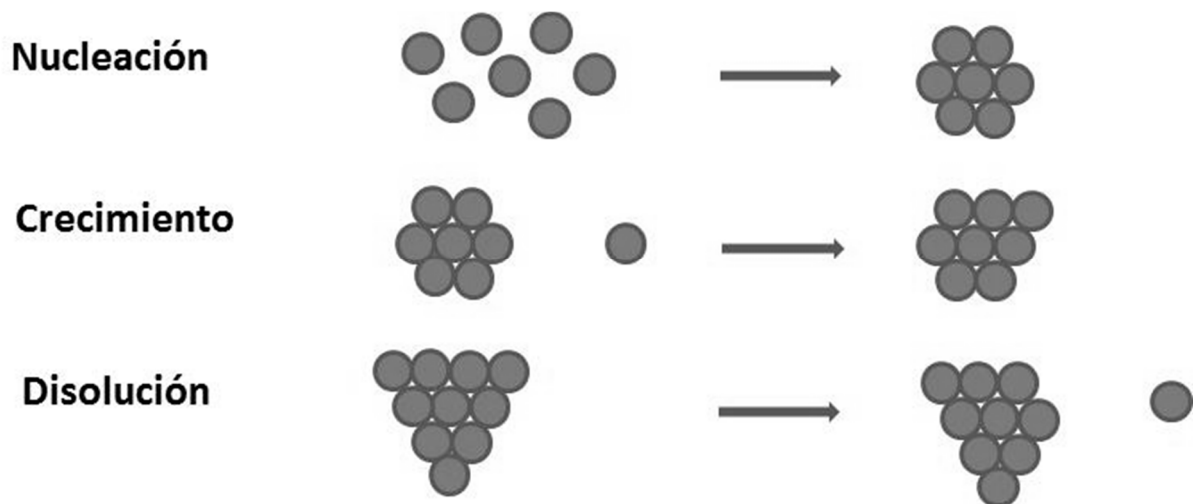


Figura 6. Proceso de crecimiento que involucra nanopartículas y monómeros: Adaptado de [50].

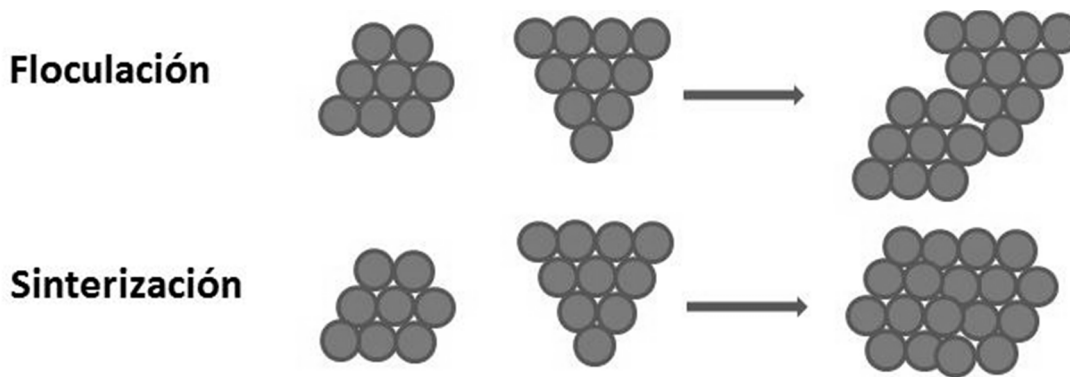


Figura 7. Proceso de crecimiento que involucra nanopartículas: Adaptado de [50]

Cuando el crecimiento está dado por coagulación, las áreas y los volúmenes de las partículas individuales se suman mientras que cuando ocurre la sinterización los volúmenes se suman mientras que el área tiende a minimizar.

El proceso de difusión se encuentra dominado por la energía superficial de las nanopartículas, asociada con una interfaz debido a las diferencias de potencial químico entre los átomos de la superficie y sus vecinos de la fase masiva. Para una especie sólida presente en una interfaz liquido-sólido, el potencial de la partícula aumenta al disminuir el tamaño de la misma, la concentración de disolución en equilibrio para una partícula pequeña es mucho mayor que para una partícula grande como se describe por la ecuación de Gibbs-Thompson.

$$C_r = C_\infty e^{\left(\frac{2V_m\sigma}{rRT}\right)} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Con C_∞ concentración de equilibrio en la superficie, V_m = volumen molar, r = radio de la partícula, σ = energía superficial, R la constante de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T temperatura absoluta. El gradiente de concentración resultante permite el transporte desde las partículas más pequeñas a las más grandes y la concentración de equilibrio del nanocrystal en la fase líquida depende de la curvatura local de la fase sólida.

Las diferencias locales en la concentración de equilibrio debidas a las variaciones de la curvatura, establecen gradientes de concentración y proporcionan la fuerza impulsora para el crecimiento de partículas grandes a expensas de las más pequeñas [51]. Se han desarrollado diferentes modelos para describir el mecanismo de formación de nanopartículas, por ejemplo para la formación de partículas núcleo-coraza a partir de intercambio iónico entre un catión del núcleo por un segundo que formara la coraza (p. ej $\text{Pb}^{+2}/\text{Cd}^{+2}$) [40].

Keuren y colaboradores [52] estudiaron la cinética de crecimiento de nanopartículas de antraceno usando un método llamado “cambio de solvente” en el cual reduce la solubilidad del soluto al cambiar la relación de dos componentes en un sistema binario para lograr la supersaturación rápidamente. Ellos usaron la técnica de dispersión de luz

dinámica (DLS) para caracterizar las partículas formadas con tamaños superiores a 10nm así como la espectroscopia UV-Visible para interpretar el ordenamiento a nivel molecular.

Wong y colaboradores [53] estudiaron la cinética de crecimiento de nanopartículas de Zn-ZnO a partir de suspensiones coloidales. La cinética fue determinada monitoreando el ancho de la banda óptica de absorción y usando un modelo de masa efectiva para aproximar el tamaño de las partículas como función del tiempo. De esta manera es posible ajustar los datos al modelo matemático desarrollado por Lifshitz-Sloyozov-Wagner (LSW) que a su vez se basa en el modelo de crecimiento de Ostwald. Los tamaños y estructura cristalina fueron determinados usando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y difracción de rayos X (XRD). A pesar de que en una suspensión tanto los factores de difusión y convección son importantes, los resultados experimentales muestran que para el crecimiento de nanopartículas el proceso está controlado por el proceso de difusión como predice el modelo de Ostwald, además tanto los coeficientes de difusión como la distribución de tamaños obtenida se ajusta a los modelos empleados LSW y Einstein-Stokes.

Hale y colaboradores [54] estudiaron la cinética de crecimiento de nanopartículas de ZnO, basados en el proceso de maduración de Ostwald lograron estudiar la cinética de crecimiento empleando las ecuaciones de Gibbs-Thompson y la primera ley de Fick para derivar la expresión de velocidad. Usando los valores experimentales de solubilidad y radio hidrodinámico es posible calcular el coeficiente de difusión de la ecuación de Stokes-Einstein y del modelo de Ostwald para poder comparar ambos modelos. Mediante el cálculo de la absorbancia de soluciones diluidas de partículas pequeñas según la teoría de Mie (que se usa para estudiar las propiedades dieléctricas), concluyeron que la formación de partículas pequeñas es cinéticamente favorecida mientras la formación de partículas grandes es termodinámicamente favorable.

Oskam y colaboradores [55] estudiaron la cinética de crecimiento de nanopartículas de óxido de titanio a partir de alcóxido de titanio a altas relaciones agua/titanio concluyendo que el radio de las partículas primarias varía entre 1.5 y 8 nm, mientras que la relación entre el cubo del radio vs tiempo aumenta de manera lineal al igual que en el modelo LSW.

En el modelo LSW se toma la difusión como el paso más lento y por ende el que controla la velocidad de reacción, aquí las nanopartículas se forman principalmente por difusión y el modelo se desarrolla usando la primera ley de Fick para la difusión según las siguientes suposiciones:

- Las partículas son esféricas y se encuentran en un medio supersaturado,
- La masa total de soluto se conserva y,
- El proceso de nucleación y agregación que produce nuevas partículas es despreciable.

Según la primera ley de Fick, el flujo que atraviesa una superficie esférica de radio "x" como se observa en la Figura 8, a partir de la capa límite de difusión es:

$$J = D 4\pi x^2 \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde J= flujo, D=coeficiente de difusión, dC/dx = gradiente de concentración. En estado estable J es constante en la capa de difusión y al resolver la ecuación con los límites adecuados se obtiene:

$$J = \frac{4\pi D(C_B - C_S)r(r+\delta)}{\delta} \quad \text{Ec. 2.10}$$

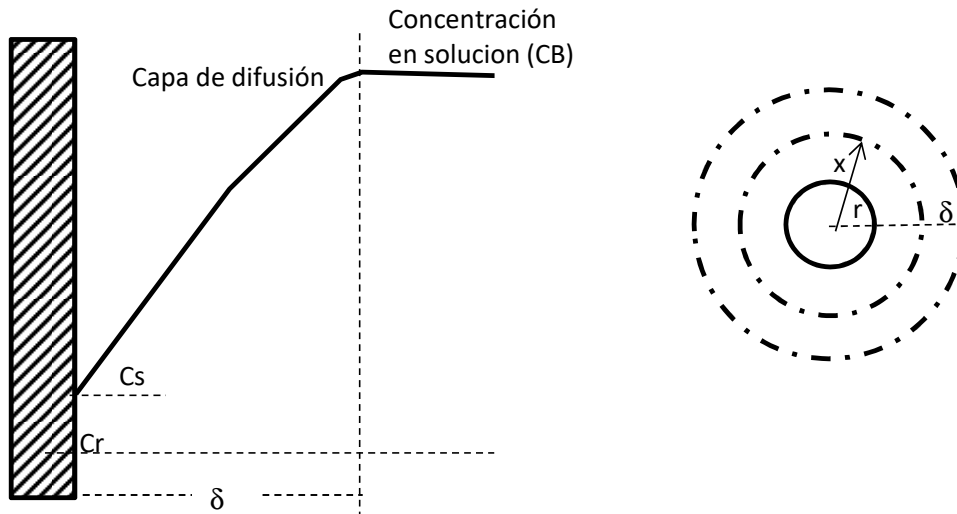


Figura 8. Perfil de concentración de soluto en la capa de difusión de una nanopartícula en crecimiento.

Donde, δ es el espesor de la capa límite de difusión, C_S la concentración en la interfaz, C_B la concentración en la solución y r el radio de la partícula. Otro flujo se debe a la reacción de primer orden sobre la superficie el cual puede ser igualado a la velocidad de consumo del monómero en la superficie de las partículas.

$$J = 4\pi r^2 \times K_d(C_B - C_r) \quad \text{Ec. 2.11}$$

K_d es la constante de velocidad de primer orden y C_r está dada por la ecuación 2.8, es la solubilidad de la partícula con radio r . Despejando y reemplazando se obtiene

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D\left(1+\frac{r}{\delta}\right)(C_S-C_r)V_m}{r\left(1+\frac{D}{rK_d}\left(1+\frac{r}{\delta}\right)\right)} \quad \text{Ec. 2.12}$$

De acuerdo a la ecuación de Gibbs-Thompson (Ec 2.8), y suponiendo que el término del exponente es muy pequeño se obtiene:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2V_m^2 \sigma C_\infty \left(1 + \frac{r}{\delta}\right) \left(\frac{1}{r_B} - \frac{1}{r}\right)}{r RT \left(\frac{1}{D} + \frac{1}{rK_d} \left(1 + \frac{r}{\delta}\right)\right)} \quad \text{Ec 2.13}$$

Teniendo en cuenta que el espesor de la capa de difusión es del orden de las micras, para un nanocrystal se tiene que $\delta \gg r$, y como la difusión es el paso controlante $D \ll rK_d$, por lo tanto:

$$\frac{dr}{dt} = K_D \frac{\left(\frac{r}{r_B} - 1\right)}{r^2} \quad \text{Ec. 2.14}$$

Donde K_D es una constante, y si la masa total es constante entonces la relación r/r_B también se mantiene constante resultando en:

$$r^3 - r_0^3 = Kt \quad \text{Ec. 2.15}$$

$$K = \frac{8V_m^2 D \sigma C_\infty}{9RT} \quad \text{Ec. 2.16}$$

De acuerdo a la ecuación de Einstein-Stokes, el coeficiente de difusión es:

$$D = \frac{T k_B}{6\pi\eta r_0} \quad \text{Ec. 2.17}$$

Con r_0 el radio inicial de la partícula, η la viscosidad del solvente, k_B constante de Boltzmann es posible calcular el radio hidrodinámico de la partícula “ r ” a un tiempo determinado. En la Figura 9 se presentan los resultados del modelo para partículas de bismuto y estaño en solventes de diferente viscosidad, los parámetros de ambos metales fueron tomados de información disponible bibliográficamente [19], [56].

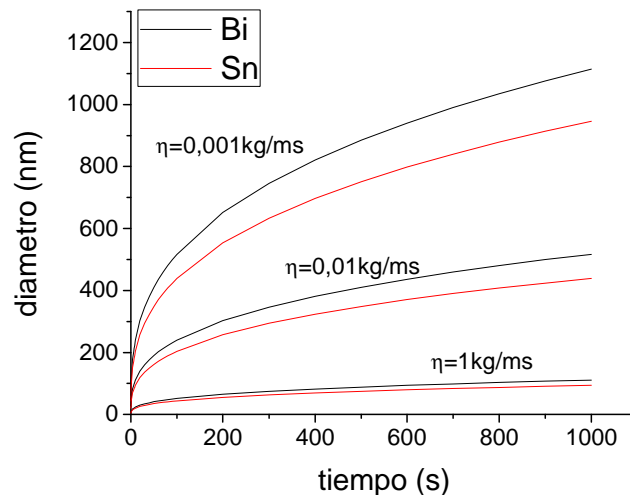


Figura 9. Modelo de crecimiento de nanopartículas LSW para bismuto y estaño en solventes de diferente viscosidad; para Bi: $V_m = 0,02137 \text{ m}^3 \text{ Kmol}^{-1}$, $r_0 = 1.63 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\sigma = 0.54 \text{ J m}^{-2}$; para Sn: $V_m = 0,01631 \text{ m}^3 \text{ Kmol}^{-1}$, $r_0 = 1.72 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\sigma = 0.62 \text{ J m}^{-2}$.

2.5 NANOCOMPOSITOS POLÍMERO-METAL

La investigación de los nanocompositos polímero-metal ha generado un creciente interés debido a que estos materiales ofrecen un mayor rendimiento por la combinación de propiedades de ambos tipos de componentes: inorgánico y el polímero. La matriz polimérica por ejemplo proporciona cualidades tales como: procesabilidad, solubilidad o estabilidad térmica [23], [31]. Los nanocompositos híbridos orgánico/inorgánico en general son de importancia por ejemplo para temas relacionados con biocerámicas y biomineralización, por ejemplo cuando se está produciendo *in situ* el crecimiento y la polimerización de biopolímeros en una matriz inorgánica [20].

Las partículas metálicas de tamaño nanométrico o nanopartículas metálicas (MNP) son consideradas como una situación intermedia entre los metales y los átomos que los componen. Debido a sus dimensiones las MNP presentan propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y especialmente catalíticas diferentes a las del metal a nivel macroscópico y a las de los átomos aislados. Sin embargo estas propiedades pueden ser efímeras si tenemos en cuenta la posible inestabilidad de este tipo de sistemas, la estabilización de las MNP es necesaria por las siguientes razones [23], [26], [27]:

- Para evitar un crecimiento descontrolado de las partículas.
- Para evitar la agregación de partículas.
- Para controlar la tasa de crecimiento.
- Para controlar el tamaño final de la partícula.
- Para permitir la dispersión de las partículas en algún disolvente.

Se pueden utilizar varios métodos para producir nanopartículas metálicas dentro de una matriz polimérica. La mayoría de ellos se basan en reacciones *in situ*, es decir que las partículas son generadas a partir del precursor de metal respectivo en presencia de la matriz polimérica [31].

El conocimiento fundamental de la preparación y naturaleza de nanocompositos polímero-metal tiene ya una larga historia que está relacionada con los nombres de famosos científicos. La técnica más antigua reportada en la literatura data de 1835, en esta una solución acuosa de una sal de oro se reducía en presencia de goma arábiga, posteriormente el material nanoestructurado se precipitaba formando un sólido color púrpura simplemente por co-precipitación con etanol. En 1904 Zsigmondy (Nobel de química en 1925) reportó que los nanocompositos de oro coloidal y gelatina cambian de color reversiblemente de azul a rojo después del hinchamiento con agua, para explicar el mecanismo del cambio de color del nanocomposito el sugirió que la absorción del material debía estar influenciada por la distancia entre partículas. Por la misma época los cambios de color de las partículas de oro embebidas en matrices dieléctricas fueron sujeto de un análisis teórico detallado por parte de Maxwell Garnett, quien explicó las variaciones de color como consecuencia del tamaño de partícula y su fracción volumétrica en el medio [23].

Actualmente se emplean diferentes procedimientos, desde reducción química, térmica, fotorreducción, descomposición, métodos de deposición de vapor y pulverización catódica. Usualmente las técnicas son muy específicas dependiendo de la aplicación final y se clasifican como métodos *in situ* o *ex situ*. En los métodos *in situ* se necesitan dos pasos; primero obtener un polímero en solución para el caso de las dispersiones, la solución del precursor de metal y el polímero se combinan y los iones metálicos se pueden introducir antes o después de la polimerización, luego viene la fase de reducción en solución. En los métodos *ex situ*, las partículas metálicas son sintetizadas y luego la superficie orgánica es modificada por ejemplo mediante deposición, donde el precursor de metal y el polímero primero son pulverizados sobre un sustrato y a continuación se realiza la reducción de coloides metálicos. Otro método es por inmersión, donde el material polimérico sólido se coloca en una solución que contiene el precursor de partículas de metal [23], [31].

Los metales se encuentran entre los materiales donde ocurren los cambios de propiedades más considerables por la reducción de tamaño. Las nuevas propiedades observadas en los metales nanométricos se producen por efectos cuánticos debidos al tamaño, como el confinamiento electrónico y el efecto de superficie. El efecto de confinamiento surge en los dominios del metal de tamaño nanométrico ya que la conducción de electrones ocurre en un espacio muy pequeño que es comparable con la longitud de onda de De Broglie, consecuentemente sus estados son cuantizados como en los átomos formando lo que llamaríamos *átomos artificiales*. Muchas de esas características químicas y físicas únicas observadas en los metales nanométricos permanecen inmodificables cuando estos se encuentran embebidos en polímeros por esa razón esta clase de materiales son muy interesantes para aplicaciones funcionales [23].

La formación de nanopartículas metálicas en una matriz polimérica se ha convertido en una herramienta popular para el diseño de nuevos nanocompositos polímero-metal. Para obtener nanocompositos de este tipo con propiedades bien definidas y bien reproducibles se debe llevar a cabo un adecuado control: del crecimiento de las nanopartículas, de la distribución de tamaño y de las interacciones entre las superficies. Estas son cuestiones claves para lograr las propiedades y aplicaciones deseadas de los materiales poliméricos. Una distribución de tamaño estrecha es crucial ya que las propiedades ópticas, magnéticas, catalíticas así como la capacidad de detección entre otras, dependen fuertemente del control del tamaño de partícula [23].

La selección de la matriz polimérica es fundamental para la optimización de los sistemas, pues con frecuencia los polímeros son empleados como el dispersante y medio estabilizante para las nanopartículas metálicas. En muchos casos, los polímeros que rodean las nanopartículas metálicas también ejercen una influencia directa sobre las partículas y sobre propiedades de los materiales. Varios tipos de estabilización y agentes de protección para las nanopartículas de metal han sido investigadas a fondo [31].

Aunque se han empleado diferentes clases de polímeros, entre los más destacados están los polímeros conductores como la polianilina o el polipirrol [57], [58], también han sido usados en algunos casos polímeros no conductores como el poliacrilonitrilo o algunos basados en óxido de polietileno [57], otra clase son los polímeros con grupos funcionales

que presenten algún tipo de afinidad con las estructuras metálicas como el caso de los grupos sulfonados (poliestireno-sulfonado o nafion) que han sido empleados exitosamente en la detección de compuestos orgánicos e inorgánicos [30], [59], [60].

En las últimas décadas se han desarrollado diferentes investigaciones con materiales de matriz polimérica (biopolímeros, polímeros conductores u otros) modificados con nanopartículas de metales u óxidos metálicos, no solamente para modificar sus propiedades físicas ya mencionadas (térmicas, ópticas, magnéticas) ni su resistencia mecánica como dureza o resistencia al impacto, sino que debido a la gran versatilidad que presenta este tipo de materiales también se ha generado un especial interés en el desarrollo de dispositivos para aplicaciones en electroquímica como baterías de estado sólido, componentes de electrodos selectivos, sensores y detectores [25], [57], [58].

Uno de los métodos para controlar los tamaños y morfología de nanopartículas es emplear nanoestructuras poliméricas funcionales con interfaces bien definidas, estas interfaces pueden ser generadas por la separación de microfases hidrofóbicas-hidrofílicas o debido a la presencia de microporos o microcavidades que se forman durante la síntesis del polímero. La presencia de grupos funcionales que sean capaces de interactuar con los compuestos metálicos permite la incorporación de la especie metálica dentro de la nanofase funcional, mientras la subsecuente reducción (química, térmica u otra) resulta en la formación de una nanopartícula en esta área restringida, el tipo de agente reductor así como otros parámetros son responsables de las características de las nanopartículas metálicas y del nanocomposito polímero-metal [23].

Como conclusión se puede decir que las propiedades generales de los nanocompositos híbridos polímero-metal no dependen únicamente de las propiedades de las nanopartículas que lo conforman sino también en gran medida de su interacción con la matriz polimérica que además sirve como estabilizante del material nanoestructurado, y debido a la amplia variedad de materiales que pueden ser usados existe una gran perspectiva para el diseño de diferentes materiales en diversas aplicaciones.

3 ELECTRODOS DE PELICULA DE BISMUTO Y TECNICAS ELECTROQUIMICAS.

A continuación se presenta una revisión general en el campo del análisis electroquímico por redisolución empleando electrodos de película de bismuto desde los últimos 16 años (2000-2015). Se tratan las diferentes modificaciones empleadas a la técnica de redisolución electroquímica, los medios químicos y metales analizados, los métodos de producción de los electrodos y por último, los aspectos relacionados con el desempeño de los electrodos y su relación con la microestructura de la película. Se presta también atención a los dispositivos diseñados para el funcionamiento en línea del electrodo.

3.1 TÉCNICAS DE ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO POR REDISOLUCIÓN

Bard y Wang describen las principales técnicas de pre concentración y detección durante el análisis electroquímico [61], [62], dentro de las cuales se tienen principalmente: polarografía, voltametría normal de pulso, voltametría de pulso inversa, voltametría de pulso diferencial y voltametría de onda cuadrada. Estas técnicas de pulso son ampliamente usadas en química analítica debido a su alta sensibilidad principalmente cuando se tienen corrientes de fondo como las que pueden resultar en presencia de oxígeno disuelto [63].

Las principales modificaciones que se realizan teniendo en cuenta el analito y la técnica de preconcentración son: voltametría de barrido lineal con redisolución anódica, voltametría diferencial de pulso con redisolución anódica, voltamperometría de onda cuadrada con redisolución anódica, voltametría de barrido lineal con redisolución catódica, voltametría diferencial de pulso con redisolución catódica, voltametría de onda cuadrada con redisolución catódica, voltametría lineal de barrido con adsorción, voltametría diferencial de pulso con adsorción, voltametría de onda cuadrada con extracción de adsorción, análisis de redisolución potenciométrico y análisis de redisolución a corriente constante [61].

Las técnicas de redisolución anódica son las más empleadas para el análisis de metales pesados, mientras que la redisolución adsortiva se utiliza para la detección de compuestos orgánicos y de metales que no pueden ser acumulados por electrólisis. A continuación se describen algunas características de las técnicas electroquímicas más empleadas.

3.1.1 Voltametría.

El comportamiento electroquímico de un sistema se puede obtener a través de una serie de pasos a diferentes potenciales registrando las curvas corriente-tiempo (i - t), para obtener una superficie en función del potencial i - t - E (Figura 10 a) sin embargo, la acumulación y análisis de estos datos puede resultar tediosa especialmente cuando se usan electrodos estacionarios. Además no es fácil reconocer la presencia de diferentes especies (observar ondas o picos) únicamente de las curvas i - t . Se puede obtener más información en un único experimento realizando un barrido de potencial en el tiempo y registrando la curva i - E directamente. Este experimento es equivalente a atravesar la superficie i - t - E (Figura 10 b) donde generalmente el potencial se varia de forma lineal en el tiempo (la señal de voltaje aplicado es una rampa) con velocidades de barrido " v " que puede variar desde 10 mV/s hasta los 1000 mV/s cuando se usan electrodos tradicionales. El nombre formal de este método es crono amperometría lineal de barrido de potencial sin embargo es comúnmente conocida como voltametría lineal de barrido (VLB).

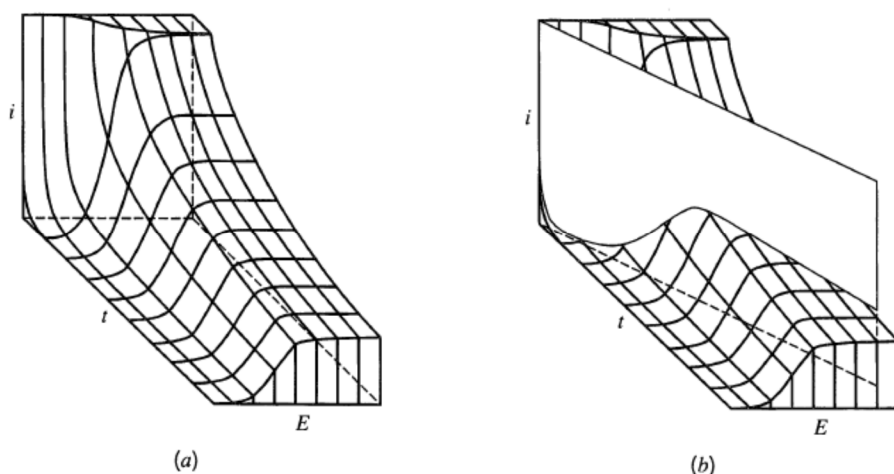


Figura 10. a) Superficie i - t - E para una reacción Nernstiana. b) barrido de potencial lineal a través de esta superficie. Adaptado de [61].

Aun cuando el fenómeno en general no se modifica, hay diferentes técnicas voltamperométricas dependiendo de la forma de aplicar el voltaje al electrodo de trabajo, estas diferencias pueden suministrar una gran variedad de información electroquímica, química y física, tales como análisis cualitativo o cuantitativo, constantes de velocidad para una reacción electroquímica, electrones transferidos en reacciones redox, coeficientes de difusión etc., en la Figura 11 se pueden observar algunas formas comunes de las señales de excitación eléctrica usadas en voltametría.

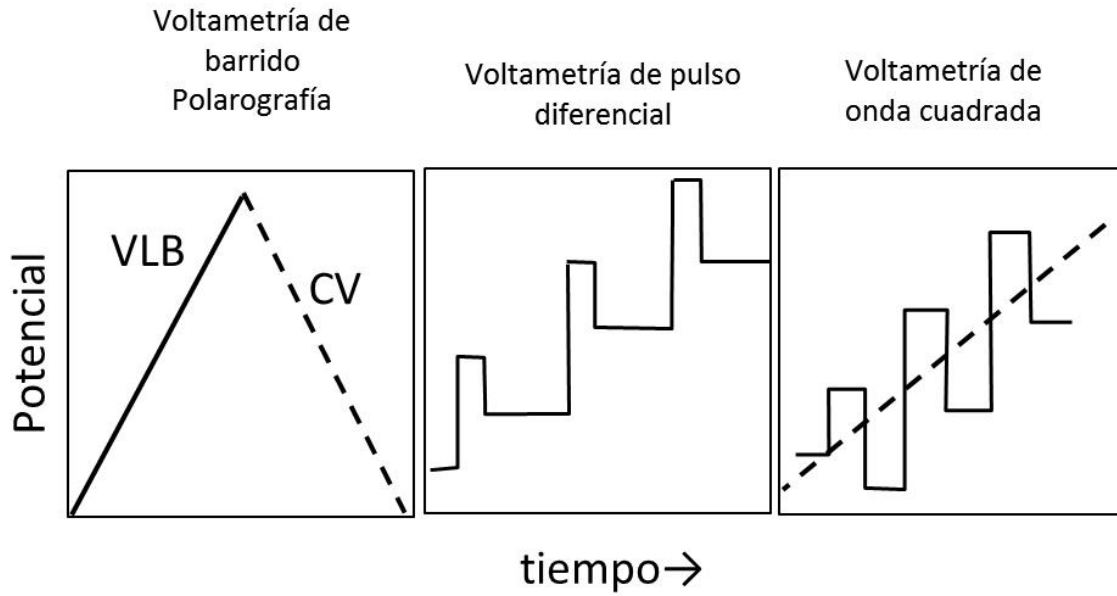


Figura 11. Tipos de voltametría dependiendo de la señal eléctrica de voltaje aplicado.

3.1.2 Voltametría lineal y cíclica

La concentración de especies electroactivas en las inmediaciones del electrodo de trabajo durante una reacción electroquímica está dada por la primera ley de Fick, que simplificando para un electrodo plano con transferencia de masa en una sola dirección se puede escribir como.

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde, D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, C la concentración, (x,t) las coordenadas espacio temporales y J el flujo, que es la cantidad de sustancia que fluye a través de una unidad de área durante un intervalo de una unidad de tiempo, que para este caso resulta ser igual a la corriente que pasa por el circuito y está dada por.

$$J(x, t) = \frac{I(t)}{n F A} \quad \text{Ec. 3.2}$$

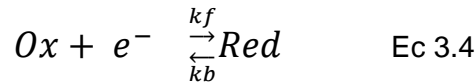
Donde, I(t) es la corriente en función del tiempo, n los electrones transferidos en la reacción electroquímica, F la constante de Faraday (96480 Col eq⁻¹) y A el área del electrodo.

Ahora bien como la corriente es función del tiempo la concentración también cambiara durante el experimento, este cambio se puede expresar mediante la segunda ley de Fick.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Dependiendo de las condiciones de frontera para este sistema de ecuaciones diferenciales se obtendrá una respuesta determinada para el comportamiento de la corriente en función del potencial aplicado.

La respuesta típica de una voltametría lineal cíclica para una reacción de reducción heterogénea con diferentes constantes cinéticas como la representada por las ecuaciones 3.4 a 3.7, se muestra en la Figura 12.



En este caso la corriente está dada por la ecuación de Butler-Volmer.

$$\frac{I(t)}{nFA} = k_f C_{ox}(0,t) - k_b C_{red}(0,t) \quad \text{Ec. 3.5}$$

$$k_f = k^0 e^{-\alpha F(E-E^0)} \quad \text{Ec.3.6}$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha)F(E-E^0)} \quad \text{Ec. 3.7}$$

Donde *ox* y *red* son las especies oxidada y reducida respectivamente, k_f y k_b son las constantes cinéticas, α es el coeficiente de transferencia de carga que está relacionado con la barrera de energía de activación de la reacción, E es el potencial instantáneo del electrodo y E^0 el potencial formal de reducción, los otros términos ya fueron definidos anteriormente.

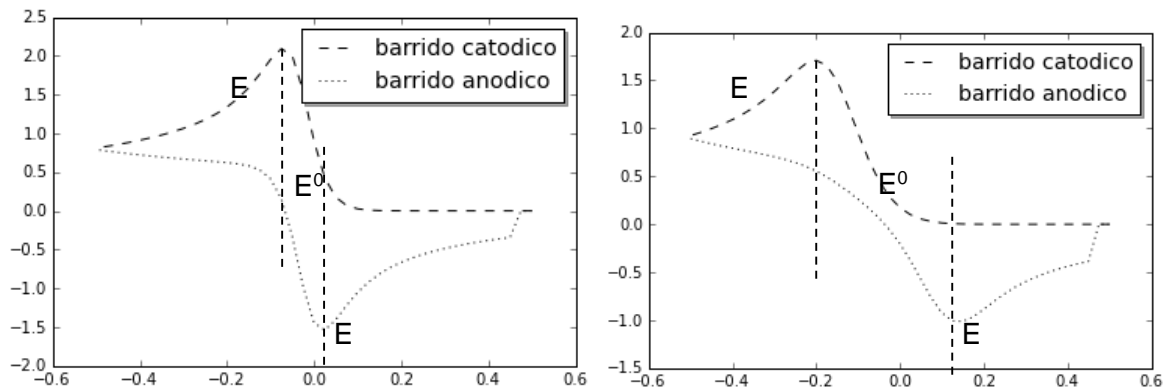


Figura 12. Voltamograma cíclico resultante para diferentes valores de la constante cinética adimensional, k^0 a) $k^0=100$. b) $k^0=0.1$; otros: $n=1$, $\alpha=0.5$, $T=273$ K, $E^0 = 0$ [simulación numérica]

Si el barrido empieza a potenciales más positivos que E^0 , inicialmente únicamente fluirán corrientes no Faradaicas por unos instantes. A medida que el potencial se hace más negativo, la concentración en la superficie de la especie reactiva debe disminuir, aquí el flujo hacia la superficie (y la corriente) aumentan. A medida que el potencial se acerca a E^0 la concentración en la superficie cae acercándose a cero, la transferencia de masa hacia la superficie se hace máxima (máxima corriente) y luego disminuye a medida que el

agotamiento de la especie se hace evidente, el resultado es por tanto, una curva de intensidad-potencial con un punto máximo como el observado.

Si se realizara un barrido de potencial en sentido contrario (hacia la dirección positiva), a medida que el potencial se acerca a E^0 , el balance electroquímico en la superficie se hace más favorable hacia las especies neutras. Así el radical aniónico se re-oxida y fluye una corriente anódica. Esta inversión de la corriente se presenta con una forma similar a la del pico catódico, esencialmente por las mismas razones. Este experimento que es llamado voltametría cíclica (CV) que es una técnica de inversión y es equivalente a una doble crono amperometría lineal de barrido de potencial. La voltametría cíclica se ha hecho una técnica muy popular para realizar estudios electroquímicos de nuevos sistemas y ha probado ser muy útil para obtener información de reacciones ligeramente complicadas sobre electrodos.

3.1.3 Voltametría de pulso

Los métodos voltamperométricos se pueden modificar empelando formas de ondas de potencial complejas que involucran combinaciones de barridos y pasos desarrollados a partir de la polarografía (diferentes a una rampa simple), con el fin de mejorar los límites de detección [61], las técnicas voltamperométricas de pulso más comunes se presentan en la Figura 13.

Los cuatro métodos presentados pueden ser considerados como técnicas de potencial ajustado con la corriente siendo monitoreada después de que el potencial se ha mantenido constante por un tiempo " τ " suficiente del orden de unos 50 ms. La efectividad del método consiste en poder discriminar la corriente de carga, por eso el monitoreo de la corriente se realiza justo antes del final del pulso, donde la corriente de carga capacitiva (descarga de la doble capa eléctrica) es despreciable comparada con la componente Faradaica debida a la transferencia de electrones [61]. En la voltametría de pulso diferencial (DPV) y en la voltametría de onda cuadrada (SWV) se mejora además la sensibilidad por la sustracción de valores de corriente monitoreados en tiempos diferentes. En la SWV se combinan las ventajas de los otros tres sistemas y ofrece mejoras significativas, el resultado es una respuesta voltamperométrica similar a una señal Gaussiana, caracterizada por una excelente supresión de la corriente de fondo que permite mejorar la calidad de la información cuantitativa.

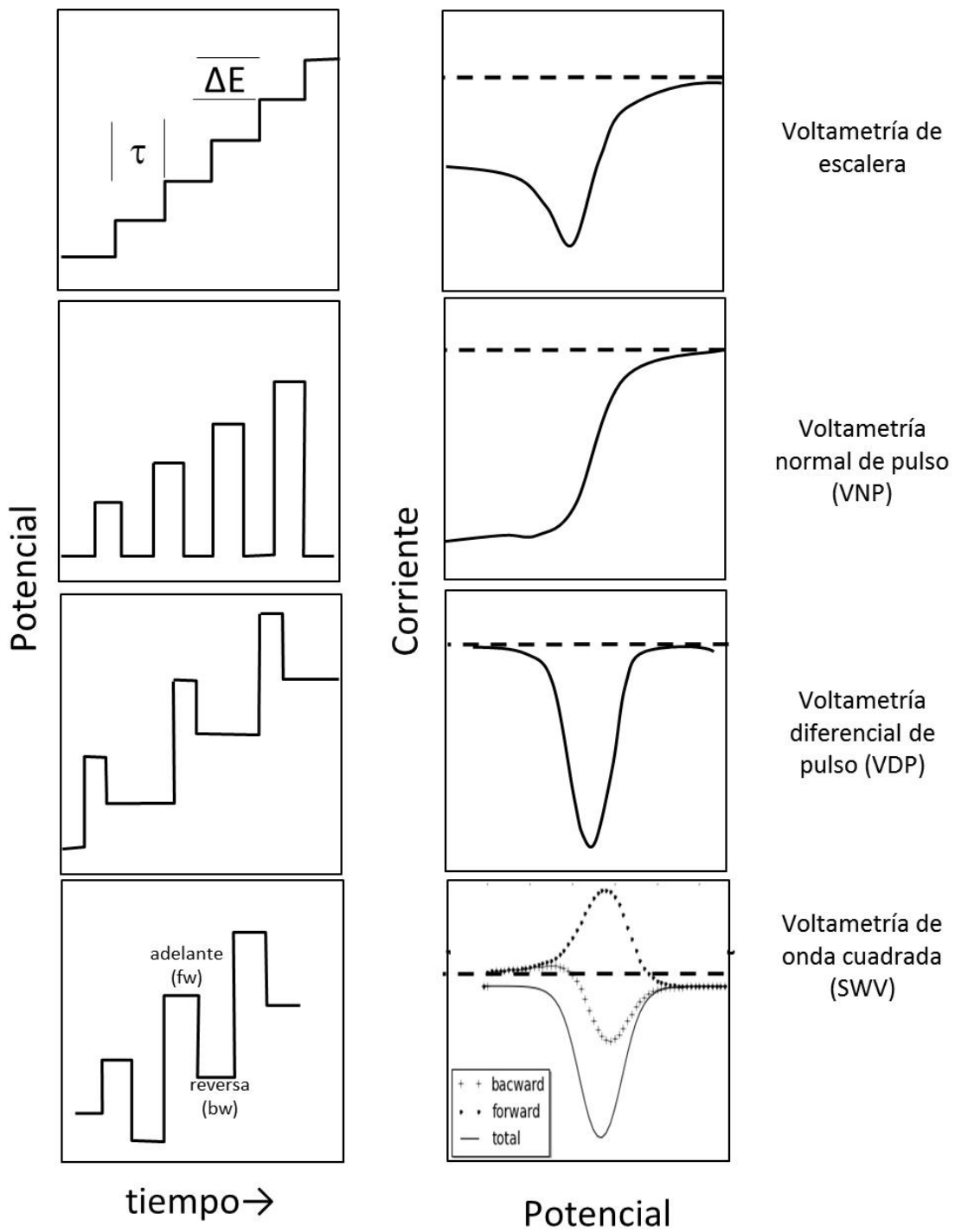


Figura 13. Tipos de voltametría de pulso más comunes.

3.1.4 Voltametría de onda cuadrada

La voltametría de onda cuadrada (SWV) es básicamente una técnica de impedancia Faradaica en la cual se sobrepone una onda de potencial AC sobre una media de potencial E_{DC} , a valores arbitrarios que usualmente difieren del valor de equilibrio. Normalmente, E_{DC} varía linealmente en una larga escala de tiempo comparado con la variación de E_{AC} (10Hz a 200Hz). El resultado es una gráfica de la magnitud del componente AC de la corriente vs. E_{DC} , aunque también puede ser de interés el ángulo de fase entre la corriente alterna I_{AC} y E_{AC} aplicado.

La onda cuadrada se caracteriza por una altura del pulso ΔE_p (componente AC), medido con respecto al paso correspondiente a la escalera E_{DC} y un pulso τ , que puede ser expresado en términos de la frecuencia de la onda $\tau=1/2f$. La escalera se incrementa en un valor ΔE_s (componente DC) al principio de cada ciclo, así la velocidad de barrido v es $\Delta E_s/2\tau=f \Delta E_s$. El barrido empieza desde un potencial arbitrario que se aplica durante un tiempo determinado según el sistema.

Las corrientes son monitoreadas dos veces por ciclo al final de cada pulso, la corriente de avance (forward) va desde el primer pulso que es en la dirección del barrido DC. La corriente de reversa (backward) se toma al final del segundo y va en la dirección opuesta. La respuesta está dada como una diferencia de corriente $\Delta i = i_f - i_b$, también hay información importante en las curvas individuales de avance y reversa que se conservan por separado; por lo tanto el resultado de una sola ejecución de SWV son tres voltamogramas [61].

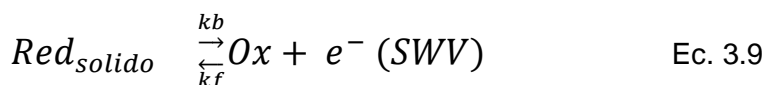
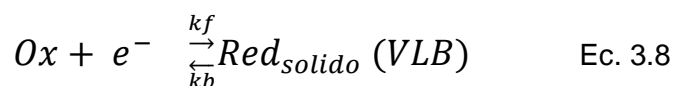
El tratamiento de este problema se simplifica desacoplando el término de difusión a gran escala debido a E_{DC} de las fluctuaciones difusionales debidas a E_{AC} . La respuesta se obtiene sustituyendo las concentraciones en la superficie impuestas por E_{DC} directamente entre las relaciones de impedancia. La concentración media en la superficie impuesta por E_{DC} depende de varios factores: a) la forma en que varía E_{DC} , b) si la capa de difusión se renueva periódicamente o no, c) la curva característica de potencial-corriente y d) si ocurren reacciones homogéneas o heterogéneas asociadas con la reacción total sobre el electrodo.

Esta técnica mantiene las mejores características de dos técnicas complementarias. La voltametría cíclica convencional que es esencialmente informativa sobre aspectos cualitativos de los procesos de electrodo, sin embargo, las repuestas en forma de ondas no permiten ellas mismas una completa evaluación cuantitativa de los parámetros cinéticos. La SWV mantiene la utilidad del diagnóstico de las mediciones de voltametría cíclica convencional, pero esto se hace adicionando una función de la respuesta que permite evaluaciones cuantitativas tan precisas como aquellas obtenidas con los enfoques usuales de AC.

Las escalas de tiempo AC y DC son variables independientes, por lo que se asume que difieren notablemente. Luego un tratamiento del aspecto DC permite calcular concentraciones en la superficie que son usadas para calcular las impedancias

Faradaicas que definen la respuesta AC por la amplitud y el ángulo de fase. Se asume que el electrodo es estacionario y que la solución se considera como estable durante el ciclo DC.

La Figura 14 compara las respuestas de las voltametrías de onda cuadrada para dos casos: una reacción de reducción de una especie en solución (Ec 3.9) y una de reducción sobre la superficie del electrodo para luego ser re disueltas mediante SWV desde potenciales negativos hasta positivos (Ec 3.8 y 3.9).



La reversibilidad cinética se observa en el experimento DC por una separación del pico cercana a los $60/n$ mV (a 298 K) sin tener en cuenta la velocidad de barrido. Por otra parte en el experimento de onda cuadrada, esta se presenta como un pico idéntico en ambas direcciones de ancho $90/n$ mV (a 298 K, una vez más despreciando la velocidad de barrido). La ventaja en el experimento AC es que la respuesta tiene una línea base obvia para mediciones cuantitativas, mientras la línea base para el experimento DC es más difícil de fijar.

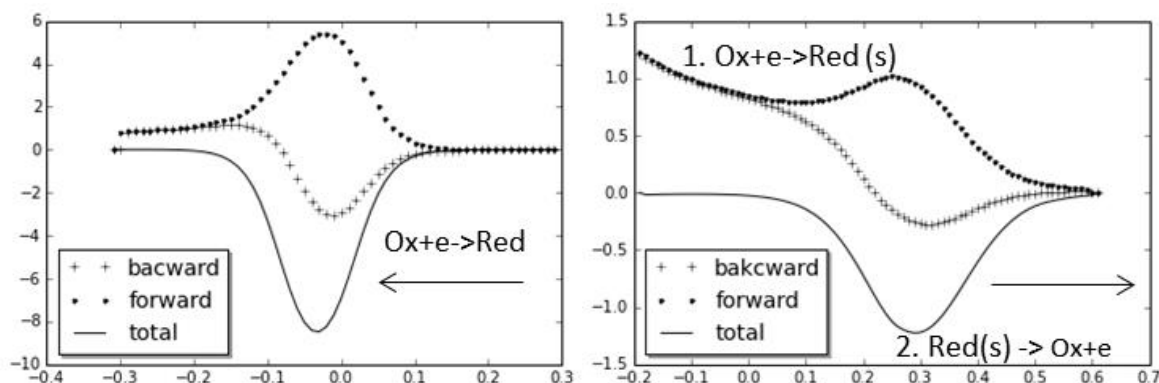


Figura 14. Comparación de la respuesta en forma de ondas para una voltametría de onda cuadrada en un sistema de reducción y uno de preconcentración - oxidación; $k^0=100$, $n=1$, $\alpha=0.5$, $T=273$ K, $E^0=0$ [Simulación numérica]

3.1.5 Voltametría de onda cuadrada con redisolución como técnica analítica.

El análisis electroquímico por redisolución se ha establecido como una poderosa técnica electroquímica de análisis para detectar y cuantificar metales pesados en trazas durante más de tres décadas [7], [61], [64]. El análisis por redisolución es un término general que engloba una familia de técnicas electro-analíticas que hacen uso de una etapa de preconcentración del analito (o de un complejo del analito con un ligando adecuado) en la superficie del electrodo de trabajo seguido de una etapa de detección donde el analito es cuantificado. En este proceso tanto la etapa de preconcentración como de detección

están relacionadas con la sensibilidad de la técnica electroquímica. La detección se realiza mediante técnicas voltamperométricas, cronoamperométricas, o una combinación de estas, además en los últimos años se han diseñado prototipos para realizar este tipo de mediciones en línea [7], [61], [64], [65], encontrando entre sus ventajas: eficiencia en la etapa de pre concentración, alto grado de automatización, flexibilidad y rapidez en el análisis de datos, alta precisión y exactitud además de bajo consumo de reactivos.

Wang [1] ha empleado la técnica de voltimetría lineal con adsorción para medir níquel a concentraciones del orden de $20\mu\text{g/L}$ usando tres tipos de electrodo: gota de mercurio, película de mercurio y de película de bismuto, las condiciones experimentales fueron: tiempo de preconcentración de 90s, en soluciones aireadas y desaireadas (Figura 15). El observó que en ausencia de oxígeno todos los tipos de electrodo permiten detectar el pico del níquel ($E_p=-1,03\text{V}$), pero las soluciones aireadas provocan una alta corriente de fondo sobre los electrodos de mercurio lo que dificulta la cuantificación del analito en este tipo de situaciones, resultados similares se obtienen al detectar trazas de cobalto después de una etapa de pre-concentración a $-0,7\text{V}$ durante 90 s [66]. También se observa un aumento en la señal de fondo presentada por los electrodos de mercurio al emplear la técnica de voltimetría de onda cuadrada con redisolución anódica para diferentes concentraciones de Talio e Indio en soluciones aireadas [3].

Por su parte Legeai [67] ha empleado la técnica de voltimetría de onda cuadrada con adsorción y redisolución para la determinación de níquel empleando un potencial de preconcentración de -0.7V durante 600s encontrando un límite de detección de $6\mu\text{g/L}$ aunque según concluyó, es posible mejorar el límite de detección en un orden de magnitud aumentando el tiempo de preconcentración hasta 900s.

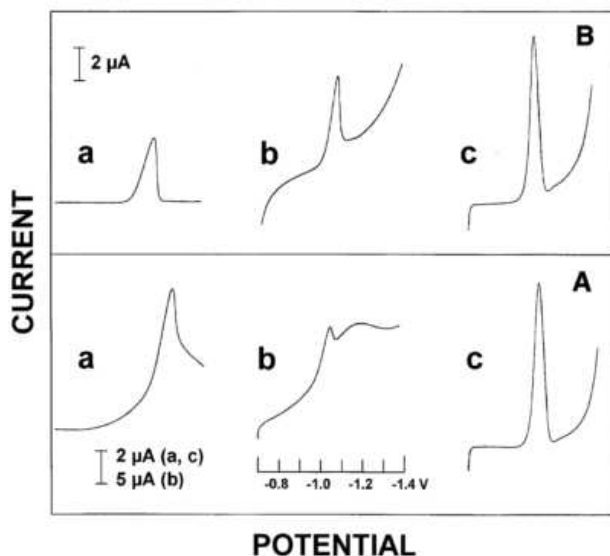


Figura 15. Comparación de las curvas de voltimetría lineal con adsorción obtenidas para soluciones de $20\mu\text{g/L}$ de níquel en presencia (A) y en ausencia (B) de oxígeno en electrodos de: gota de mercurio (a), película de mercurio (b) y película de bismuto (c) [1].

Krolicka y colaboradores [68] han empleado la técnica de voltametría diferencial de pulso con adsorción para determinar cobalto en concentración de $2\mu\text{g/L}$ usando dimetilglioxima como ligante y encontraron que modificando el potencial durante la etapa de preconcentración del Co a potenciales más negativos ($E < -0.45\text{ V}$) la señal disminuye hasta en un 50% y que también disminuye la reproducibilidad de la misma.

Hutton y colaboradores [69] han usado las técnicas de redisolución anódica y de barrido con adsorción catódica para determinar Cd y Co a bajas concentraciones en extractos de suelos, adicionando metal en solución a una tasa de $5\mu\text{g/L}$ se observaron picos bien definidos con una baja señal de fondo, inclusive en presencia de oxígeno y de materia orgánica disueltos, también se obtiene una relación lineal entre el pico de corriente y la concentración de metal en la muestra.

Li y colaboradores [13] han empleado la técnica de voltametría diferencial de pulso con redisolución anódica para determinar simultáneamente Pb y Cd, variando el potencial de preconcentración desde -0.9 V hasta -1.4 V , lograron encontrar un punto óptimo donde ambas corrientes de disolución son máximas en $E_{\text{dep}} = -1,2\text{ V}$ aproximadamente, al emplear un tiempo de deposición de 120s es posible detectar ambos metales hasta en concentraciones tan bajas como $0,2\mu\text{g/L}$.

3.2 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO Y ELECTRODOS DE BISMUTO

El poder y el alcance del análisis electroquímico por redisolución se han mejorado enormemente durante las últimas dos décadas, debido a la introducción de protocolos de adsorción durante la etapa de pre-concentración [1], [3], [70]. Tales procedimientos se basan en la acumulación en la interfaz electrodo-electrolito de moléculas complejas del analito. El material más usado como electrodo para este tipo de mediciones es el mercurio ya sea en gota o en película (DME o FME por sus siglas en inglés), ya que este metal posee un alto sobre potencial para la producción de hidrógeno y la superficie no se modifica entre sucesivos experimentos por lo que ofrece un rendimiento adecuado durante la etapa de redisolución. Sin embargo debido a consideraciones ambientales existe la necesidad de reemplazar el mercurio por materiales menos tóxicos y que sean más amigables con el medio ambiente [2], [3], [68].

Un requisito para poder usar electrodos de otros materiales es que no debe sacrificarse la capacidad adsortiva ni el rendimiento del electrodo durante la etapa de redisolución. En los últimos años se ha experimentado con una amplia variedad de materiales para los electrodos, entre los que se encuentran principalmente oro [71]–[74], carbón [75]–[78] e iridio [79], [80]. Un inconveniente evidente del uso de metales preciosos es el costo de producción de los mismos, además la eficiencia del proceso de redisolución es menor que con los electrodos de mercurio ya que estos presentan un bajo valor de sobrepotencial de hidrógeno [2], [8], [81], [82].

Recientemente, en numerosos estudios se han utilizado electrodos de película de bismuto (BiFE por sus siglas en inglés) sobre diferentes tipos de carbón como sustrato y en la

etapa de redisolución estos electrodos presentaron un rendimiento que es comparable con el de los electrodos de mercurio [1], [3], [7], [63], [64], [70].

Varias características hacen del bismuto un material bastante atractivo para su uso en este tipo de electrodos incluyendo la posibilidad de fabricación por métodos sencillos como la electrólisis (*in situ* o *ex situ*), alta sensibilidad, señal bien definida y sin distorsión durante el proceso de redisolución, excelente resolución entre picos vecinos como se observa en la Figura 16 y por último, no es necesario desplazar el oxígeno del sistema pues no causa interferencia como en el caso del electrodo de mercurio [3].

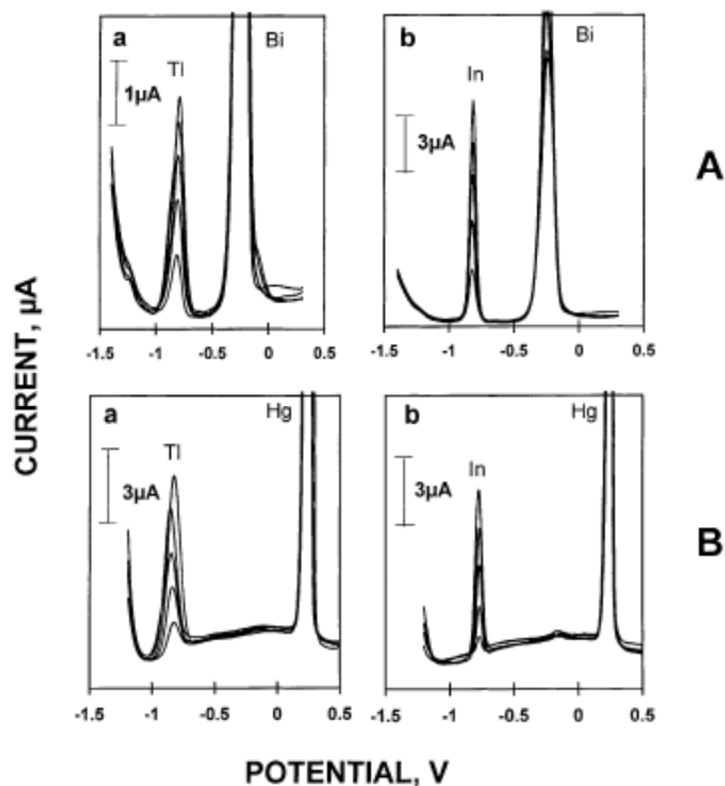


Figura 16. Voltametría por redisolución sobre bismuto (A) y mercurio (B) depositado sobre electrodos de grafito amorfo para detectar: talio (a) e indio (b) soluciones de concentración creciente 20g/L, 2 min de deposición a -1,4V, limpieza por 30 s a +0,3V (Bi) y +0,5V (Hg) [3].

3.2.1 Análisis de metales pesados con electrodos de película de bismuto.

A pesar de que el bismuto es un metal pesado, es un metal “amigable con el ambiente” de baja toxicidad y de uso generalizado en aplicaciones farmacéuticas por lo que su uso se puede extender a la fabricación de electrodos para técnicas analíticas en diversas aplicaciones evitando así la contaminación que se produce al utilizar mercurio.

En diversos trabajos se ha reportado el uso de electrodos de película de bismuto depositados por electrólisis sobre grafito para detectar metales pesados como Ni, Cd, Pb, Cu, Ga, Zn, Tl, In, Co, Al, Fe, Mn, U, Cr y Sn en solución empleando técnicas electroquímicas [1], [3], [7], [63], [64], [70], [83], [84]. Las películas de bismuto se obtienen generalmente por vía electroquímica *in situ* o *ex situ*, a partir de soluciones con contenido de Bi^{+3} en concentraciones que pueden ir de 100 a 1000 mg/L y empleando generalmente un medio buffer ácido. En la Tabla 1 se presenta un resumen de los metales y concentraciones detectadas que se han reportado empleando electrodos de película de bismuto.

Tabla 1. Metales y concentraciones detectados mediante técnicas electroanalíticas empleando electrodos de película de bismuto.

Metal	Rango de linealidad o límite de detección $\mu\text{g/L}$	In situ/Ex situ	Observaciones	Ref
Ni	5-40	In situ	Ligante dimetilglioxima DCAAdSV	[1]
	0,08	Ex situ		[66]
	2-20	Ex situ		[67]
Cd	10-70	In situ	Mezcla de metales	[3]
	5-25	In situ	Mezcla de metales	[69]
	5-50	In situ	Mezcla de metales, dispositivo en línea, electrodo recubierto con Nafion.	[7]
	0.5-5	In situ	Dispositivo en línea	[85]
	10-100	In situ	Dispositivo en línea, varios metales	[65]
	1-80	Ex situ	Electrodo modificado Bi/ Bi_2O_3	[86]
	10-100	Ex situ	Electrodo Bi varios metales DPV	[87]
	1.5-100	Ex situ	Electrodo modificado con nafion 2-2 bipirridina	[11]
	3-10	In situ	Electrodo modificado con ácido p-aminobenceno-sulfónico	[88]
	1-100	In situ		
	10-100	Ex situ	Electrodo modificado con poliuretano	[89]
	0.41-100	Ex situ	Electrodo modificado: composito carbón-bismuto	[90]
0.025-0.25	In situ	Electrodo modificado con Nafion	[8]	
0.5-55	In situ	Electrodo modificado con estaño y ácido p-aminobenceno-sulfónico	[16]	
1-12	Ex situ	Electrodos grafito/ Bi_2O_3 o grafito/ Sb_2O_3	[91]	
		Electrodos modificados con Nafion	[14]	
Pb	10-100	In situ	Mezcla de metales	[70]
	5-50	In situ	Mezcla de metales, dispositivo en línea, electrodo recubierto con Nafion	[7]
	1-6	In situ	Electrodo grafito-DLC	[92]
	0.5-40	Ex situ	Dispositivo en línea	[87]
	10-100	In situ	Electrodo modificado Bi/ Bi_2O_3	[65]
	2.3-100	Ex situ	Electrodo modificado con Nafion	[86]
	6-20	In situ	Electrodo modificado con ácido p-aminobenceno-sulfónico	[11]
			[88]	

	1-130	In situ	Electrodo modificado: composito carbón-bismuto	[90]
	0.49-100	Ex situ	Electrodo modificado con Nafion	[8]
	0.025-0.25	In situ	Electrodos de fibras de carbón	[82]
	10-150	In situ	Electrodos grafito/Bi ₂ O ₃ o grafito/Sb ₂ O ₃	[91]
	2.7-33	Ex situ	Electrodos modificados con Nafion	[14]
Cu	10-80	In situ	Mezcla de metales	[86]
	25-100	In situ	Solo Cu	[3]
	0.6-18	In situ	Mezcla de metales	[10]
	30	Ex situ	Mezcla de metales	[8]
Zn	20-120	In situ	Mezcla de metales	[3]
	5-50	In situ	Mezcla de metales, dispositivo en línea, electrodo recubierto con Nafion.	[7]
	1.5-80	Ex situ	Dispositivo en línea	[87]
	10-100	In situ	Electrodo modificado con Nafion	[65]
	10-120	In situ	Electrodo modificado con ácido p-aminobenceno-sulfónico	[11] [88]
	1-110	In situ	Electrodo modificado con poliuretano	[89]
	70-2100	Ex situ	Electrodo usado en leche	[93]
	3-180	In situ	Electrodos modificados con Nafion	[14]
Co	0,26	Ex situ	Ligante dimetilglioxima	[68]
	10-250	Ex situ	Mezcla de metales	[69]
Cr	90-900	Ex situ	Ligante Dietilentriamina-ácido-penta-acético	[94]
Sn	5-100	In situ	Ligante Catecol	[83]
Tl	0.025-0.3	In situ	Con agitación	[81]
Ga	20-60	In situ	En aguas residuales industriales	[95]

Durante la etapa de detección, algunos metales se pueden reducir directamente sobre el electrodo de bismuto formando una aleación metálica como el caso del Cu, Pb, Cd, Zn, In y Tl, mientras que otros deben ser adsorbidos como moléculas complejas sobre el electrodo para lo cual se emplean compuestos orgánicos como la dimetilglioxima (DMG para Ni y Co) [1], [66]–[69], el ácido dietilen-triamino-penta-acético (DTPA para Cr⁺⁶) [94] y el catecol (Sn) [83] que sirven como ligantes.

El límite de detección varía para cada elemento según la técnica electroquímica empleada y los parámetros tiempo y potencial de preconcentración, así como la concentración de ligando (cuando este es necesario), también influyen las condiciones de producción del electrodo de bismuto, el pH de la solución a analizar y la presencia de otros metales o de materia orgánica en solución que pueden modificar el rendimiento del electrodo.

Por ejemplo, Hutton [2] estudió el efecto del pH de diferentes soluciones buffer sobre la ventana de potencial en la cual pueden ser usados los electrodos de película de bismuto sin observar las reacciones de oxidación del bismuto o la reducción de hidrógeno, se emplearon soluciones con pH de 1.1 a 9.7 encontrando que a valores bajos de pH como 1.1 unidades, la película no se oxida inclusive empujando potenciales superiores a -0,2 V; mientras que si se observa oxidación para soluciones con pH cercano a 10 unidades. Con respecto a la reacción de producción de hidrógeno esta empieza a potenciales de

aproximadamente -0,8 V para los menores valores de pH mientras que la ventana de potencial se extiende hasta casi -1.2 V para altos valores de pH.

Posteriormente Hutton [83] también estudio el efecto del pH de la solución durante el análisis sobre la corriente y posición de los picos correspondientes al Sn^{+2} en concentración de 50 $\mu\text{g/L}$, encontrando que se obtiene un máximo en la señal de corriente a valores de pH cercanos a 4 unidades mientras que el potencial del pico registra un corrimiento continuo hacia potenciales más positivos a medida que se incrementa el pH de la solución. Este hecho lo relaciona con la constante de formación del complejo a diferentes valores de pH; a bajos valores no se forma el complejo por lo que la señal de corriente es baja y a valores altos de pH el estaño se hidroliza disminuyendo también el rendimiento del electrodo (Figura 17). El efecto del pH de la solución también se ha observado en otros trabajos al determinar la concentración de Cr^{+6} en solución [94].

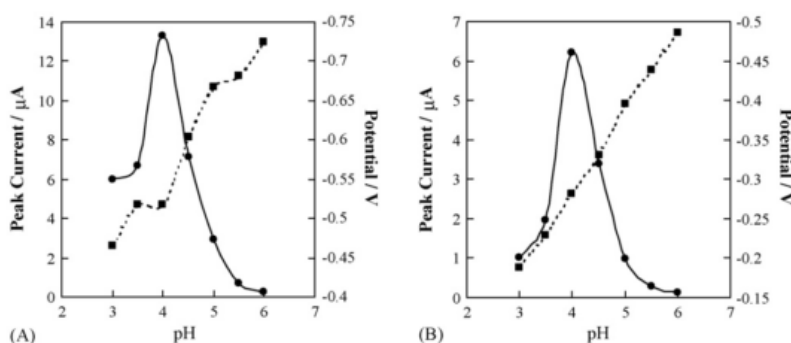


Figura 17. Efecto del pH de la solución sobre la señal de redisolución (línea sólida) y el pico del potencial (línea punteada) obtenidos para electrodos de película de bismuto correspondientes a soluciones con estaño disuelto en concentración de 50 $\mu\text{g/L}$ [83].

La presencia de otros iones inorgánicos, así como de materia orgánica, tensoactivos, proteínas u otra sustancia presente en la solución durante el análisis puede disminuir la eficiencia del electrodo de bismuto, pues las especies electro adsorbidas disminuyen el área disponible para la reacción electroquímica [11], [88], esto hace que sea necesario remover mecánicamente (por abrasión) la película exterior del electrodo disminuyendo la vida útil y rendimiento del mismo.

Una de las principales interferencias metálicas ocurre cuando se determinan simultáneamente: cobre y zinc debido a la formación de un compuesto intermetálico entre estos elementos el cual opaca completamente la señal del zinc [3], sin embargo este efecto no es exclusivo de los electrodos de bismuto pues también se presenta en los de gota de mercurio, este problema se puede solucionar parcialmente mediante la adición de galio el cual forma un compuesto más estable con el cobre restableciendo así el pico correspondiente al zinc, aunque se modifica de manera parcial el del cobre.

Para evitar esto también se suele modificar la solución mediante la adición de quelantes como el EDTA [81] o más recientemente recubriendo el electrodo con resinas poliméricas que funcionan como una membrana de intercambio iónico, protegiendo la estructura del

electrodo de su posible contaminación. Dentro de las resinas más empleadas están las denominadas comercialmente nafion [2][20][34][35][40] así como otras moléculas orgánicas y también con diversos óxidos metálicos [16], [89]–[91].

3.3 TÉCNICAS DE PRODUCCIÓN DE ELECTRODOS DE PELÍCULA DE BISMUTO

El método más empleado para la obtención de películas de bismuto es la electrólisis debido a la facilidad para obtener las películas *in situ* adicionando sales de bismuto en la solución problema, o también *ex situ* empelando una solución diferente para producir el recubrimiento de bismuto.

Krolicka [68] reporta un estudio sobre el efecto de las condiciones de deposición de la película de bismuto mediante el proceso de electrólisis (composición, pH, agitación y densidad de corriente) en soluciones de composición 0,02 M de BiCl_3 encontrando que la microestructura del material depende fuertemente del potencial empleado durante la electrodeposición, mientras que el número de núcleos formados depende además de la morfología del sustrato y de la composición de la solución. Estos cambios estructurales se ven reflejados por ejemplo en la capacidad de detección de metales en solución como se observa en la Figura 18.

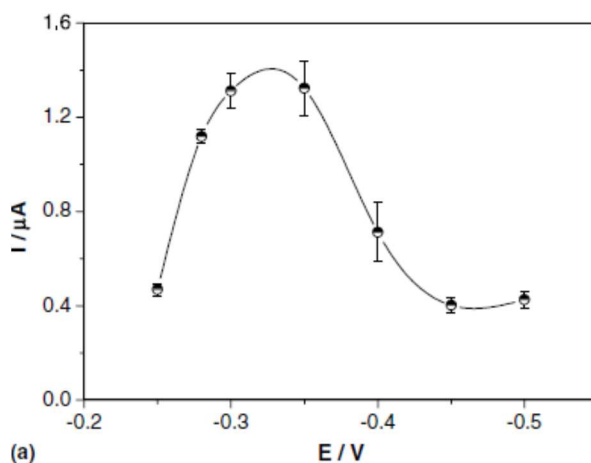


Figura 18. Efecto del potencial de deposición de bismuto sobre la corriente de redisolución en una solución de Co 2 g/L. Buffer amoniac 0,1 M, dimetilglioxima 1×10^{-4} M [68].

En este mismo estudio, el parámetro que más afectó la calidad del recubrimiento de bismuto fue la composición del electrolito. Al emplear iones de Bi^{+3} no complejado se forman compuestos insolubles (por ejemplo BiOCl) debido a la hidrólisis del Bi^{+3} estos compuestos se redisuelven fácilmente en medio ácido por lo que únicamente se emplearon como electrolitos soluciones acidas (HCl , HNO_3 o CH_3COOH) para la producción de los recubrimientos. La adición de iones Br^- a la solución causa un

corrimiento en los potenciales de óxido-reducción del bismuto, lo cual indica la formación de complejos más estables que los formados con Cl^- o NO_3^- .

Hocevar y colaboradores [96] también usaron sales de bromo (50 mg/L NaBr) para mejorar la estabilidad del electrodo replicando las condiciones de deposición empleadas en otros trabajos [83]. En dicho trabajo se usó la técnica de microscopía de barrido electroquímico con un contra electrodo de Pt de 25 μm , encontrando que al usar bromo en el proceso de deposición es posible obtener superficies más uniformes con menor rugosidad lo cual se ve reflejado en una mayor estabilidad química.

Watsaka y colaboradores [65] obtuvieron electrodos de bismuto *in situ* usando soluciones de Bi con diferente concentración (1-10 mg/L) en presencia de varios metales (Zn, Pb, Cd). Se reportó que el máximo de corriente correspondiente a las diferentes concentraciones de analito se presenta cuando la concentración de bismuto en solución es de aproximadamente 2.5 mg/L, lo cual se explica a partir del efecto que tiene producir una película de mayor espesor cuando se aumenta la concentración de Bi en solución, pues una película más gruesa dificulta el proceso de disolución anódica de los otros metales por lo que se obtienen picos de menor intensidad pero más anchos.

Por su parte Tesarova [85] produjo los electrodos en soluciones con contenido de Bi donde la concentración de metal variaba entre 23 y 40 mg/L. Sus estudios se enfocaron a la caracterización del fenómeno de nucleación mediante la medición de la reflectancia de la superficie durante el proceso de electrodeposición, este procedimiento permitió además estudiar la etapa de pre limpieza de la superficie entre diferentes ensayos. En otros estudios [87] se han modificado también las concentraciones de analito en el electrolito durante la obtención de las películas de Bi *in situ*, observando diferentes tendencias de los picos de oxidación los cuales están relacionados con las diferentes fases metálicas que se pueden formar.

Gyoung y colaboradores [46][47] produjeron nanopartículas de bismuto por la técnica de condensación levitacional de gas. Por este método es posible obtener partículas cristalinas esféricas con un diámetro aproximado de 50 nm. Kim [97] obtuvo películas de Bi por la técnica de magnetron RF a partir de bismuto de 99,999% de pureza sobre sustratos de grafito empleando un sistema rotatorio (con una velocidad de rotación de 100 rpm) para garantizar mayor uniformidad del recubrimiento, la temperatura se varió entre 373 a 473 K. En este trabajo se estudiaron las propiedades eléctricas y la morfología de los recubrimientos y se observó la formación de partículas nanométricas (100nm) cuyo tamaño aumentó al aumentar la temperatura. También se observó que a temperaturas superiores a los 473 K no es posible obtener películas continuas pues esa temperatura corresponde a 0,87 veces la temperatura de fusión del bismuto ($T_f = 544 \text{ K}$) y debido al pequeño diámetro de las partículas y a la baja presión del sistema algunas de estas podrían estar en fase líquida lo cual hace ineficiente el proceso de nucleación.

También se ha empleado la técnica de pulverización catódica para obtener películas delgadas de bismuto [97]–[101]. En estos trabajos se ha reportado la posibilidad de obtener películas con espesores nominales de aproximadamente 400 nm con un tamaño de grano del orden de 30-100 nm, dependiendo de las condiciones empleadas durante el

proceso de producción, observando también cambios en la morfología de las películas mediante análisis de microscopía por fuerza atómica. Estas diferencias en la microestructura y morfología se relacionan con otras propiedades del material como sus propiedades eléctricas [97], ópticas y mecánicas [100], mientras que la configuración estructural a escala macroscópica permite observar diferencias en el comportamiento electroquímico del material [98], [101].

En otros trabajos se combinaron diferentes técnicas de procesamiento incluyendo microlitografía y electrólisis [86] [90], magnetrón y electrólisis [92][102], condensación de gas y electrólisis [103] o microlitografía y magnetrón [15] para obtener materiales de multicapas o composites buscando mejorar las propiedades electroquímicas y estructurales de los electrodos de bismuto.

3.4 EFECTO DE LA ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DEL RECUBRIMIENTO Y DEL SUSTRATO

Ziying y colaboradores [93] produjeron electrodos de película de bismuto en soluciones con diferentes concentraciones de Bi de 2 a 8 $\mu\text{mol/L}$. El mejor desempeño de los electrodos se obtuvo a concentraciones del orden de 5 $\mu\text{mol/L}$, la explicación para este fenómeno es que con soluciones de mayor concentración se obtienen mayores espesores y puede ocurrir la formación de multicapas de Bi que disminuyen la adhesión del recubrimiento y por ende el rendimiento del mismo.

Gyoung [5] estudió mediante XRD y SEM el efecto de sucesivas pruebas de voltametría sobre el rendimiento de los electrodos de bismuto. Se encontró que los recubrimientos pierden resolución después de 100 experimentos de voltametría. En la Figura 19 (a). se presentan las imágenes de microscopía electrónica SEM donde se aprecia la degradación de las nanopartículas obtenidas inicialmente, se pueden observar cambios de la forma esférica a una forma de pétalos aglomerados lo cual contrasta con un cambio de composición química debido a la formación de cloruros y óxidos de bismuto, en dicho trabajo se plantea que es necesario modificar los electrodos ya sea química o estructuralmente con el objetivo de mantener la estructura del material para no perder resolución.

Saturno [6] produjo recubrimientos de bismuto sobre un sustrato de alúmina buscando obtener una microestructura nanométrica para lograr mejor rendimiento de los electrodos (Figura 19 b), estos electrodos permiten detectar Pb, Cd y Cr(VI) a menores concentraciones que con los electrodos tradicionales de película de bismuto, lo cual se atribuye a una mayor cantidad de sitio activos presentes en este material nanoestructurado.

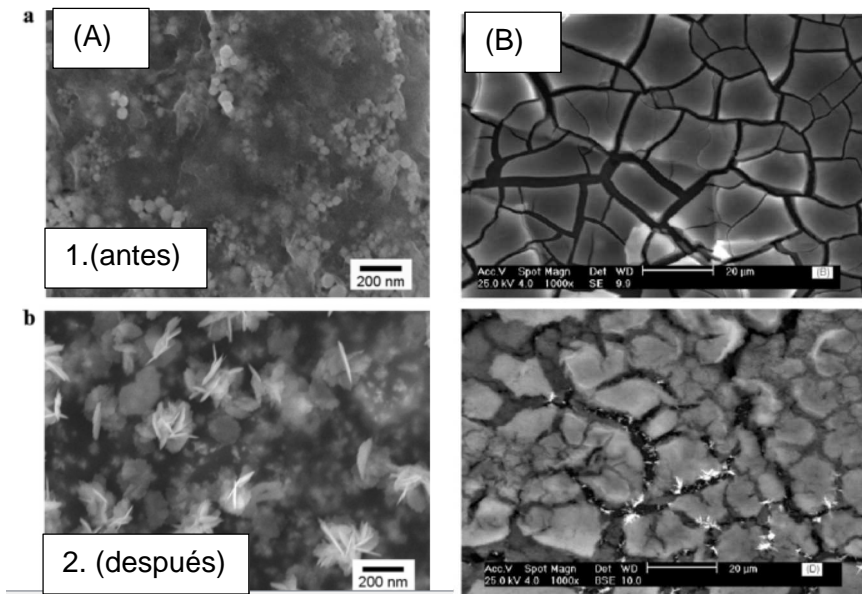


Figura 19. (A) Imagen de microscopía electrónica SEM de las superficies de nano partículas de bismuto; 1) recién procesadas, 2) después de 50 barridos (200 min operación) [5]. (B) Imagen de microscopía electrónica SEM de superficies de nanopartículas de Bi sobre alúmina; 1) sustrato de alúmina, 2) con recubrimiento de Bi [6].

Se han usado electrodos de bismuto mezclados con óxido de hierro [104], con antimonio y oxido de antimonio [91][105], con estaño [16][17][106] con recubrimientos DLC [92] y con membranas poliméricas tipo nafion [7] [8] [13] [11] [14] [5][15][10] que pueden o no estar mezcladas también con otros compuestos orgánicos. Estos electrodos presentaron diferentes propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y electroquímicas que se ven reflejadas en la capacidad de detección de diferentes metales como se observa en la Figura 20.

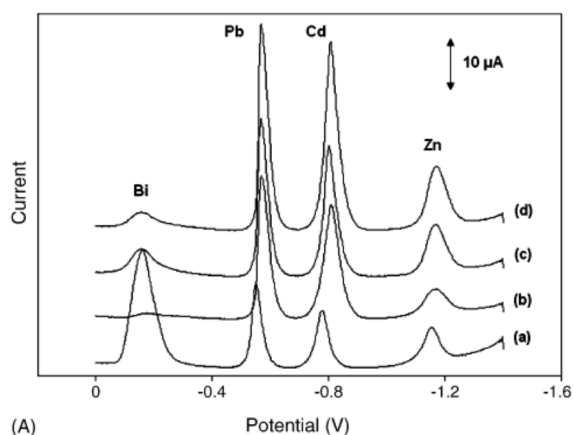


Figura 20. Efecto de la concentración de polímero en solución sobre corriente de redisolución para diferentes metales en solución. SWV en una solución con contenido de 50 μg/L de Zn(II), Cd(II) y Pb (II). a) BiFE no modificado, BiFE modificado con b)2%, c)0,5% y d) 1% de nafion®. [7]

Las membranas nafion han sido ampliamente utilizadas como recubrimiento polimérico en catalizadores y sensores de película de bismuto o mercurio, debido a sus características fisicoquímicas [8][11][15][107][108][109] encontrando siempre excelentes resultados que mejoran la selectividad y las propiedades mecánicas del electrodo, principalmente la adherencia.

Li y Jiang [10], [13] fabricaron electrodos modificados con resinas poliméricas nafion donde reportaron que esta se comportó como una membrana de intercambio catiónico que ayuda a acumular cerca del bismuto las especies metálicas en solución, en dicho trabajo se midió la concentración de cadmio y el efecto causado por la adición de Pb, Cu e In para ver la posible interferencia. Al igual que con otros elementos el Cu causó la mayor interferencia debido a la formación de compuestos intermetálicos con el Cd; Sin embargo al parecer la película modificada con resina nafion presenta sitios activos para la adsorción del Cd lo cual aumenta la eficiencia de la etapa de concentración. Se debe tener en cuenta que películas poliméricas de gran espesor pueden provocar una disminución en la señal de corriente debido a un aumento en la resistencia a la transferencia de carga a través de la membrana así como a la disminución del área libre para la deposición del bismuto.

Torma y colaboradores [11] emplearon electrodos modificados con resina nafion y con 2-2-bipiridina. Este último funciona como un ligante selectivo que se adhiere a la membrana y de esta manera aumenta la corriente durante la etapa de detección de Pb, Cd y Zn, en este estudio se encontró además que se presenta una fuerte interferencia en la medición de estos metales en presencia de Fe, Ni o Co en solución debido a la formación de complejos muy estables entre estos últimos metales y el ligante.

Chen y colaboradores [110] utilizaron el ácido 2-mercaptoetanosulfónico y poli anilina para modificar los electrodos con buenos resultados para la detección de Cd y Pb. La dimetilglioxima también se ha usado como agente ligante en combinación con la resina nafion principalmente para la detección de Ni con electrodos de mercurio [108]. En otros trabajos se ha reportado el uso de otras resinas poliméricas como el ácido polibencensulfónico obtenido por electro polimerización [16], [88], [111], [112] o el poliuretano [89] los cuales también al ser combinados con electrodos de película de bismuto permiten obtener buenos resultados en la detección de metales y sustancias orgánicas.

En el trabajo de Metelka [113] se emplearon pastas de grafito modificadas con óxido de bismuto, como sustrato de las películas de bismuto obtenidas electrolíticamente en una solución externa de BiNO_3 o en la solución *in situ*. Se observó que las películas obtenidas externamente presentaron un mejor rendimiento desde el punto de vista analítico y que la adición de Bi_2O_3 mejora la resolución de la medición, con un efecto posiblemente similar al que ocurre en electrodos de mercurio cuando se adiciona HgO .

Hwang [86] obtuvo las películas de bismuto a partir de óxido de bismuto empleando técnicas litográficas. El Bi_2O_3 se redujo electroquímicamente a -1.2 V durante 5 minutos garantizando la completa transformación a bismuto; se observó que a potenciales más negativos y por tiempos prolongados se deteriora la superficie del electrodo por la

reacción de evolución de hidrógeno. Además se observó que durante el proceso de reoxidación del electrodo para eliminar los metales reducidos produce una pérdida de la señal cercana al 15%, estos efectos fueron asociados a la formación de óxido de bismuto lo cual se verifico mediante la técnica XPS. También la realización de pruebas sucesivas provoca la pérdida de señal, efecto que es asociado en este caso a la pérdida de bismuto debido a la degradación del metal que al dejar una mayor área del sustrato expuesta disminuye la eficiencia del electrodo.

Legai [67], [114], [115] obtuvo recubrimientos Bi sobre sustratos de Cu y Pt, y también modificados con resina nafion. Mediante ensayos de voltametría estudió el efecto y comportamiento del sustrato a diferentes condiciones de tiempo y potencial durante la deposición de bismuto. Los electrodos con sustrato de cobre y cobre/nafion presentaron un buen comportamiento (similar al del platino) para la determinación de metales por técnicas de redisolución y adsorbtivas, lo cual sumado a las ventajas de costo y facilidad de procesamiento de los electrodos en diferentes formas y tamaños representa una alternativa para la posible aplicación de estos electrodos a nivel comercial.

Haifeng y colaboradores [30] obtuvieron nanopartículas de bismuto por reducción directa del nitrato de bismuto con hidracina empleando además poliestirensulfonato de sodio como polímero estabilizante, las nanopartículas obtenidas presentaron mono dispersidad con tamaños entre 50-100 nm y fueron usados como electrodos para determinar plomo y cadmio a concentraciones de 10 µg/L.

3.4.1 Electrodo de Bismuto y Estaño

Teniendo en cuenta la posición del estaño con respecto al bismuto en la tabla periódica se espera que compartan algunas de sus propiedades[116]. En los últimos años (2011 en adelante) se ha venido estudiando el comportamiento de electrodos de película de bismuto-estaño [16][17][106] y estaño [116]–[119] obtenidos *in situ* por electrólisis o a partir de aleaciones de soldadura de Bi-Sn, para el análisis de metales en solución. Los resultados obtenidos en dichos trabajos se resumen en la Tabla 2. En general se ha encontrado que los estos electrodos con contenido de estaño tienen un comportamiento similar al de los electrodos de bismuto en cuanto a la posibilidad de determinar metales en bajas concentraciones, con buena linealidad de la técnica analítica, poco ruido debido a la presencia de oxígeno y bajo impacto ambiental durante su uso ya que ambos metales son poco contaminantes.

Xiong y colaboradores [16] buscando mejorar el efecto del ácido poli-bencensulfónico adicionaron estaño a la solución original con contenido de bismuto para obtener electrodos de la aleación Bi-Sn *in situ*. Los resultados mostraron que la adición de estaño proporciona un punto óptimo en cuanto al desempeño electroquímico del electrodo y que también se mejoraron las propiedades mecánicas y la adherencia del mismo con el sustrato.

El uso de estaño presenta teóricamente una ventaja y es la posibilidad de analizar otros metales sin interferencia (por ejemplo cobre) debido a que es posible llegar a mayores potenciales sin que haya competición entre el analito y el metal del electrodo, lo cual se ve

reflejado como una mayor corriente de resolución. Pese a los resultados favorables que se han encontrado en cuanto al desempeño de estos materiales como electrodo, no se han reportado estudios sobre electrodos Bi-Sn obtenidos por otros métodos de síntesis ni sobre el efecto de la microestructura en el rendimiento a largo plazo de estos materiales durante su aplicación.

Tabla 2. Metales y concentraciones detectados mediante técnicas electro analíticas empleando electrodos de película de Bismuto-Estaño y Estaño.

Electrodo	Metal:Rango de linealidad o límite de detección µg/L	In situ/Ex situ	Observaciones	Ref
Bi-Sn	Cd: 0,5-55	In situ	Modificado con ácido poli-aminobencen sulfónico.	[16]
	Cd: 4×10^{-5} - 4×10^{-3}	Ex situ	Soldadura Bi-Sn (58-42 %)	[17]
	Zn: 7×10^{-3} - 4×10^{-1}	Ex situ	Soldadura Bi-Sn (58-42 %)	[106]
Sn	Cu: 5-100	In situ		[116]
	Cd: 2-90	In situ		[117]
	Cd, Zn: 10-200			
	Tl:10-100	In situ		[118]
	Cu:10-70			
	Pb:5-50			
	Cd, Zn: 5-100	In situ	Modificados con nanotubos de carbono y Dodecil-bencen-sulfonato de sodio	[119]

4 ASPECTOS EXPERIMENTALES Y TECNICAS DE CARACTERIZACION.

A continuación se describen los métodos experimentales desarrollados para la obtención del material de estudio, partiendo desde la síntesis de la matriz polimérica, la producción de los nanocompositos y las técnicas de caracterización empleadas junto con las condiciones de trabajo utilizadas. Finalmente se presenta la descripción de los procedimientos empleados para la fabricación de los electrodos y su caracterización electroquímica.

4.1 SINTESIS DE LA MATRIZ POLIMERICA

Dentro de la familia de los polímeros de estireno están incluidos: el poliestireno, los copolímeros de estireno con otros monómeros de vinilo, así como las mezclas del poliestireno y copolímeros de estireno con elastómeros. El poliestireno es un termoplástico con propiedades deseables en muchas aplicaciones como: transparencia, fácilmente coloreable y fácil de producir, además posee propiedades mecánicas y térmicas razonablemente buenas, es frágil y se reblandece a menos de 100°C. El poliestireno por lo general es un polímero amorfo, soluble en muchos disolventes orgánicos y relativamente estable al ataque químico. En la cadena principal de carbono, cada dos unidades $-CH_2-$ lleva un anillo aromático como sustituyente, lo que le confiere carácter amorfo y su reactividad característica [120].

Otro material de amplio uso en diversas aplicaciones es el poliestireno entrecruzado sulfonado, dentro de sus usos están: resinas de intercambio iónico, celdas de membranas y soporte de catalizadores entre otras. Este polímero es creado a partir del entrecruzamiento entre divinilbenceno y poliestireno sulfonado y debido a su composición y estructura característica puede formar una estructura dotada de nano o meso poros [121], los cuales pueden funcionar como nanoreactores que confinen y hospeden a las nanopartículas metálicas [23], en la Figura 21 se muestra la estructura química del copolímero entrecruzado.

Para este trabajo, inicialmente planeamos usar algunas resinas de intercambio iónico comerciales (quelante Amberlite IRC 748 o catiónica Lewatit) sin embargo debido a su alto contenido de divinil benceno (entrecruzante), estas resinas presentaron solubilidad nula en diferentes solventes, lo que hace prácticamente imposible llevar a cabo algún proceso de transformación. Por esta razón decidimos sintetizar resinas de estireno- divinil benceno sulfonadas, similar a la usada en las resinas de intercambio iónico comercial pero variando su contenido de divinil benceno para poder obtener un material con algo de solubilidad, ya que como ha sido reportado esta depende de la formulación empleada [122]. En la Tabla 3 se presentan los reactivos usados en esta etapa experimental y en el ANEXO 1 se presenta información técnica adicional de algunos reactivos empleados.

Tabla 3. Reactivos empleados durante la etapa experimental.

Reactivo	Abreviación	Formula química	Marca/especificación	Uso
Agua		H ₂ O	Desionizada millipore 15Mohm	varios
Estireno	S	C ₆ H ₅ C ₂ H ₃	Aldrich/RA	monómero
Divinil benceno	DVB	C ₆ H ₅ (C ₂ H ₃) ₂	Merck/RA	monómero
Vinilbencensulfonato de sodio	V-SO ₃	C ₈ H ₇ NaO ₃ S	Aldrich/RA	monómero
Peróxido de benzoilo	BP	(C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	Merck/RA	iniciador
Polivinil alcohol	PVOH	(C ₂ H ₄ O) _n	Aldrich/RA (PM 30000-50000)	estabilizante
Ácido sulfúrico		H ₂ SO ₄	Merck/RA	sulfonación
Oleum		H ₂ SO ₄ +SO ₃	Merck/RA	sulfonación
Dimetilformamida	DMF	C ₃ H ₇ NO	Aldrich/RA	Solvente
Tetrahidrofurano	THF	C ₄ H ₈ O		Solvente
Tolueno	Tol	C ₆ H ₅ CH ₃	Merck/RA	Solvente
Dodecil sulfato de sodio	LSS	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	Merck/RA (PM 288.4)	Síntesis MNP
Polioxietilen (23) Lauril éter	Brij	C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) _n OH, n~23	Fisher-Aldrich /RA (PM 1198)	Síntesis MNP
Cloruro de bismuto		BiCl ₃	Aldrich/RA	Precursor MNP
Cloruro de estaño		SnCl ₂ 2 H ₂ O	Merck/RA	Precursor MNP
Borohidruro de sodio		NaBH ₄	Merck/RA	Reductor MNP
Nafion		(C ₇ HF ₁₃ O ₅ S).C ₂ F _{4n}	Aldrich/RA	Síntesis MNP
Hidróxido de sodio		NaOH	Panreac/ RA	soluciones
Bromuro de potasio		KBr	Merk/RA	IR
Ácido clorhídrico		HCl	Mollabs/ RA	soluciones
Ácido acético		CH ₃ COOH	Merck/RA	Soluciones buffer
Acetato de sodio		CH ₃ COONa 3H ₂ O	Merck/RA	Soluciones buffer

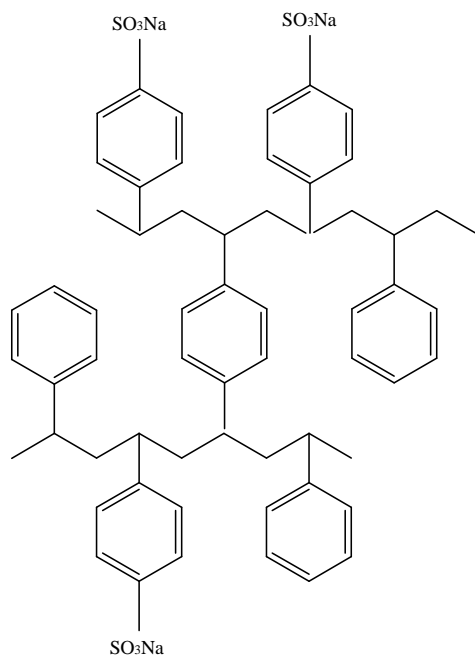


Figura 21. Estructura química del copolímero entrecruzado, poliestireno-divinil benceno sulfonado.

4.1.1 Copolímeros producidos por la técnica polimerización por suspensión

En una primera etapa se empleó la técnica de polimerización por suspensión para la obtención de copolímeros de estireno-divinilbenceno. Los reactivos empleados fueron: monómeros de estireno (S) y divinil benceno (DVB), tolueno (Tol) como solvente, polivinil alcohol (PVOH) como estabilizante reológico y peróxido de benzoilo (BP) como iniciador. Las condiciones de concentración, temperatura y tiempo de reacción fueron previamente calculadas tomando como base el modelo cinético propuesto por O. Okay para este tipo de polímeros [121] y se presentan en la Tabla 4. El procedimiento realizado se presenta en la Figura 22 y se describe a continuación: Se burbujeo nitrógeno gaseoso durante 10 minutos a la temperatura de reacción para desplazar el oxígeno, posteriormente se adicionaron los diferentes reactivos de la mezcla y se mantuvo la temperatura constante durante el tiempo de reacción previamente establecido. Finalizada la reacción la mezcla se retiró de la fuente de calentamiento y se enfrió rápidamente con hielo, se adiciono metanol para precipitar todo el polímero el cual fue filtrado y secado a 60°C.

El material obtenido presento forma de partículas en forma de pequeñas esferas como se observa en la Figura 23 b. Las partículas de polímero pasaron a la etapa final de sulfonación, para la cual se emplearon ácido sulfúrico u óleum, teniendo en cuenta condiciones de operación reportadas previamente por otros investigadores [120], [123], [124]. Las condiciones de sulfonación seleccionadas se presentan en la Tabla 5. Los copolímeros sulfonados obtenidos fueron llamados P_nS_m , donde $n=1-5$ indica la composición de la mezcla reactiva del copolímero estireno-divinil benceno y $m=1-4$ indica el proceso de sulfonación empleado.

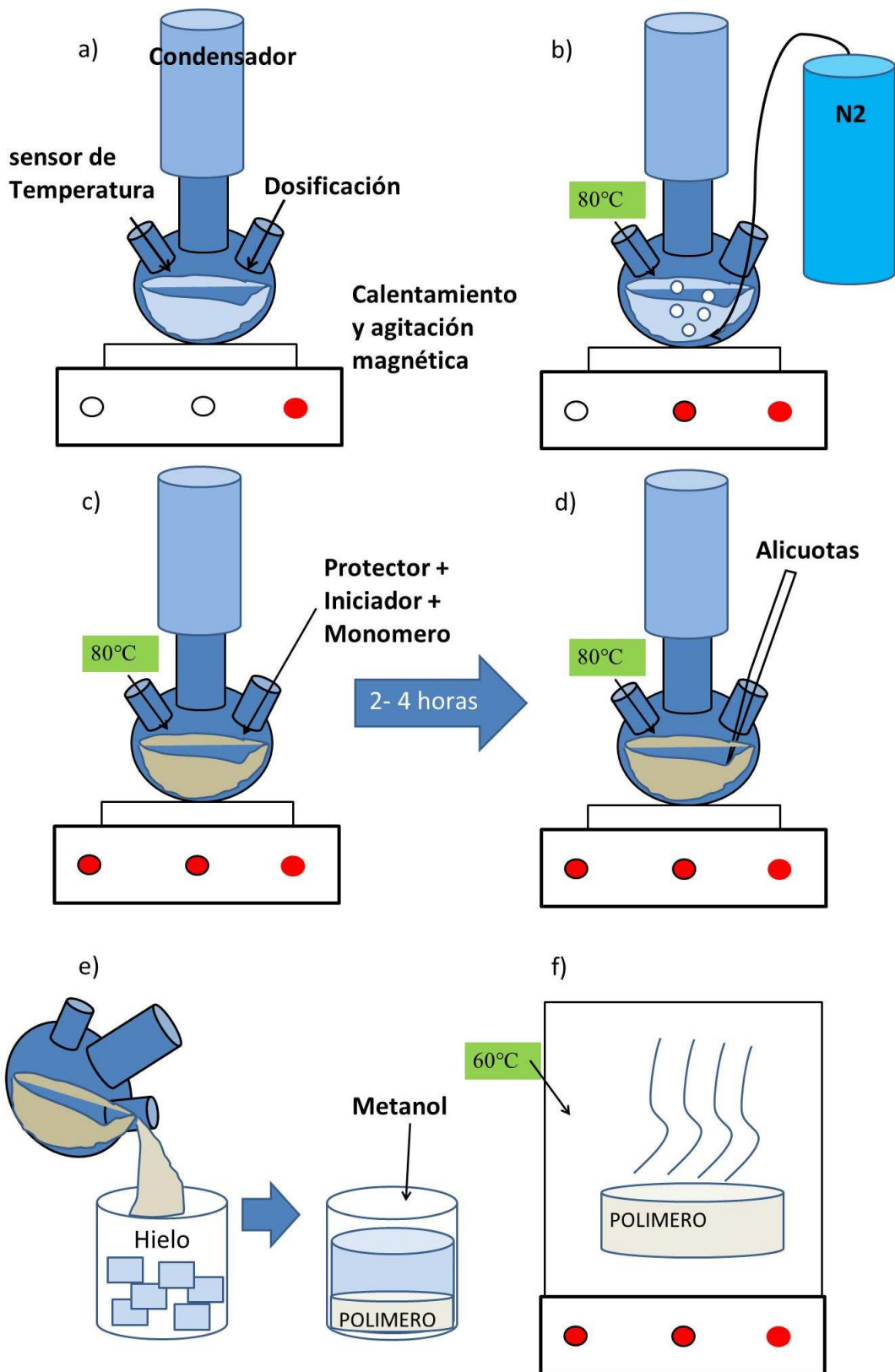


Figura 22. Proceso de producción de polímeros (E y F únicamente para los polímeros obtenidos por suspensión).

Tabla 4. Parámetros para la síntesis de copolímeros por suspensión (T= 353 K).

Pol (n)	Mezcla reactiva/agua	Composición de la mezcla reactiva			Iniciador %w	Tiempo de reacción (h)
		S % vol	DVB% vol	Tol % vol		
P ₁	0.20	47	3	50	0.42	4
P ₂	0.10	70	5	25	0.42	4
P ₃	0.10	65	10	25	0.42	4
P ₄	0.10	67	3	30	1.3	3
P ₅	0.10	74,5	0,5	25	0.5	4

Tabla 5. Parámetros del proceso de sulfonación (T= 353 K).

Proceso (m)	Agente de sulfonación	Tiempo de reacción (min)
S ₁	H ₂ SO ₄ 98%	180
S ₂	H ₂ SO ₄ 98%	90
S ₃	Oleum	180
S ₄	Oleum	90

Durante la caracterización de estos copolímeros se evaluaron algunas de sus características como:

- La solubilidad en diferentes solventes polares y no polares como dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano y tolueno.
- Grado de sulfonación por titulación volumétrica.
- Las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- La porosidad y área superficial mediante absorción con nitrógeno y
- Su morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Con esos resultados se publicó un artículo titulado “*Synthesis and structural characterization of sulfonated styrene divinylbenzene copolymers as stabilizers for metallic nanoparticles*” presentado en el ANEXO 2.

En resumen estos materiales presentaron una baja solubilidad, esto limitó su posibilidad de uso como matriz polimérica para los nanocompositos pues implica el consumo de grandes cantidades de solvente. Sin embargo dado que si fue posible solubilizar algunos

de ellos (como se observa en la Figura 23 d), estos se usaron para los ensayos preliminares mediante los cuales se estandarizo el proceso de síntesis de las nanopartículas metálicas el cual se describirá posteriormente.

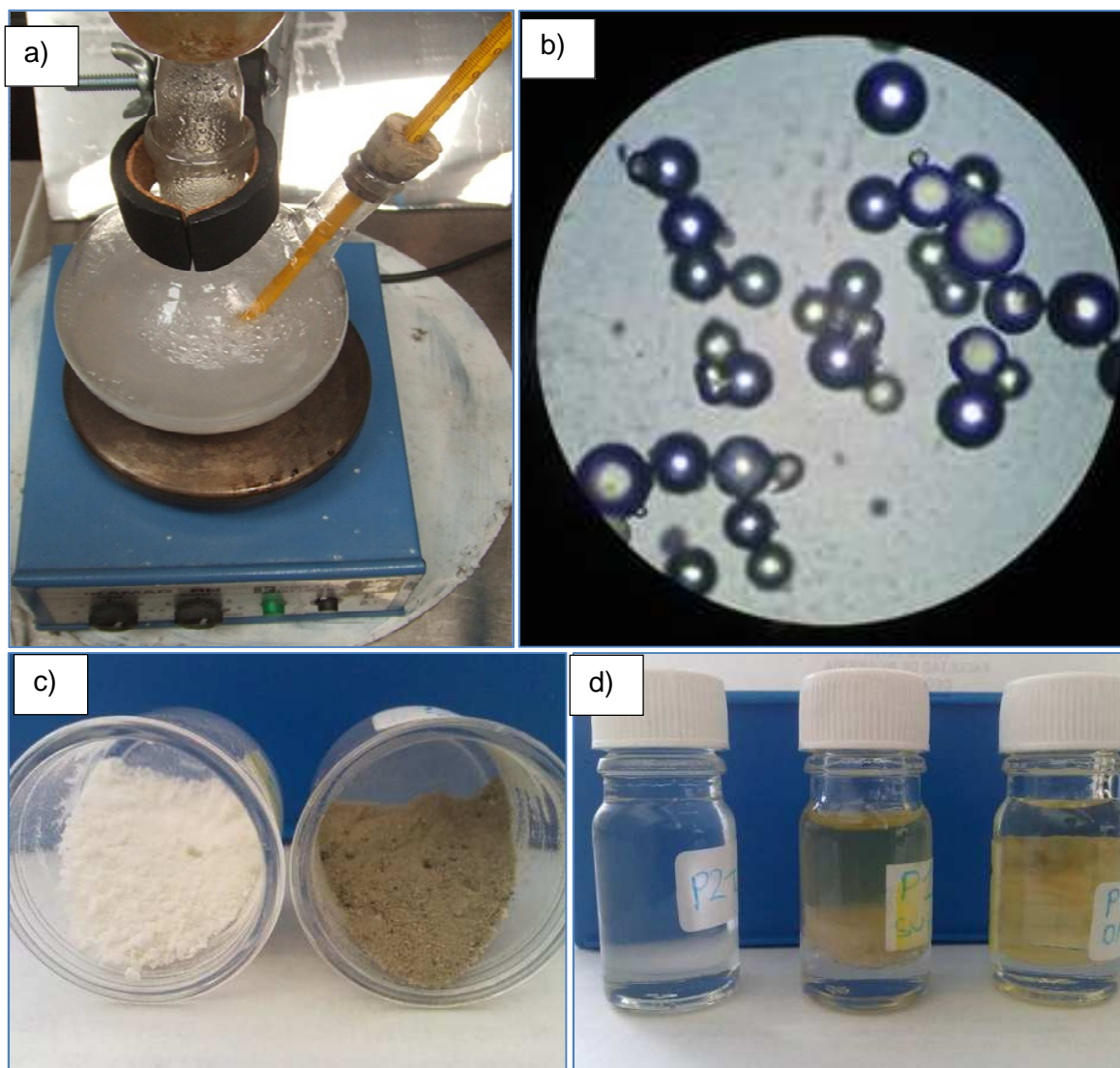


Figura 23. a) Montaje para producción de copolímeros; b) Imagen de microscopía óptica polímero P_2S_1 a 200X; c) Copolímeros en sólido; d) soluciones de copolímeros. No sulfonado (blanco) y sulfonado (café).

Mediante los ensayos de solubilidad se logró identificar que un balance entre los contenidos de DVB y el grupo sulfonato ($-SO_3H$) podría aumentar la solubilidad de los copolímeros. Por esa razón decidimos en una etapa posterior emplear un monómero con contenido del grupo sulfonato y de esta manera poder controlar mejor esta variable.

5.1.2 Terpolímeros producidos por la técnica polimerización por emulsión.

Durante esta etapa se buscaba obtener copolímeros con un mayor contenido del grupo sulfonado y más controlado, además ya se tenía un intervalo de concentración del entrecruzante que permitía la solubilidad en dimetilformamida (1-2% DBV). Los terpolímeros se sintetizaron empleando los monómeros: estireno (S), divinil-benceno (DBV) y vinilbencen-sulfonato de sodio (V-SO₃), este último monómero es completamente soluble en agua (insoluble en tolueno) por lo que la técnica de polimerización para este caso fue por emulsión.

Para aumentar de manera significativa el contenido de grupos -SO₃H, el contenido de monómero sulfonado empleado fue del 6 al 30% en peso con respecto a la masa reactiva (0.58 y 2.91 meq/g como SO₃H⁻), no se podía usar 100% de este monómero pues el polímero resultante (poliestireno sulfonado) es completamente soluble en agua y esta es una propiedad no deseada de la matriz del nanocomposito ya que puede llevar a la solubilización del material durante su posible aplicación como electrodo en aguas residuales. Las condiciones de proceso como: temperatura, tiempo de reacción y tipo de iniciador (persulfato de potasio, KPS) se seleccionaron a partir de resultados reportados previamente para la síntesis de polímeros de estireno por emulsión [125]. Como variables por definir quedaron finalmente: la composición de la mezcla reactiva (S + DVB + V-SO₃), la cantidad de iniciador, cantidad y tipo de tensoactivo. Para este último se tomaron dos opciones: un tensoactivo aniónico característico de este tipo de procesos de polimerización por emulsión como el lauril sulfato de sodio (LSS) y un tensoactivo no iónico polioxietilén (23) lauril éter (Brij 35 o Brij L23Aldrich) el cual fue empleado en los ensayos preliminares como ayudante de estabilización electrostática de las nanopartículas metálicas con buenos resultados (ANEXO 2) pero que no se encontró reportado como estabilizante de procesos de polimerización.

Como se tenían dos nuevas variables sobre las cuales no se contaba con información sobre su posible efecto en la solubilidad de los polímeros (tensoactivo y su concentración), se decidió realizar un diseño de experimentos de Taguchi para ver el efecto de estas variables sobre la solubilidad de los terpolímeros el cual se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Diseño de experimentos de Taguchi para: Composición de la mezcla reactiva para producción de terpolímeros por emulsión (T= 353 K).

Terpolímero #	Tensoactivo (%/agua)	Composición mezcla reactiva			
		S (%)	DVB (%)	V-SO3 (%)	KPS (%)
1	LSS (1)	93	1	6	0,1
2	Brij (2)	93	1	6	0,1
3	LSS (1)	69	1	30	0,5
4	Brij (2)	69	1	30	0,5
5	LSS (2)	92	2	6	0,5
6	Brij (1)	92	2	6	0,5
7	LSS (2)	68	2	30	0,1
8	Brij (1)	68	2	30	0,1

La polimerización se realizó en un balón de 3 bocas con un volumen de 100mL de agua, el proceso es similar al descrito anteriormente para la polimerización por suspensión, con la excepción de que para este caso se eliminan los pasos de precipitación con metanol y sulfonación (Figura 22 E y F). El monómero V-SO₃⁻ se adiciono 30 min después de iniciada la polimerización con el objetivo de tener ya unos bloques de polímero estireno-divinilbenceno formados antes de empezar el entrecruzamiento con el monómero sulfonado [122], [126], [127]. La mezcla reactiva total correspondió a un 10% del solvente p/v y el proceso de polimerización se llevó a cabo a una temperatura de 353 K, el tiempo de reacción fue de 2 horas durante las cuales se tomaron muestras para el seguimiento de la reacción por gravimetría y por dispersión de luz dinámica.

Finalmente a estos polímeros se les midió su solubilidad en dimetilformamida y en agua, para esto se prepararon muestras de 5 mL con una concentración de 25mg de polímero por cada mL de solvente, la mezcla fue agitada por ultrasonido durante 5 minutos y posteriormente se permitió la sedimentación, la fase líquida se pesó y se llevó a evaporación, el peso del residuo sólido se usó para calcular la fracción de polímero disuelta. Estos resultados se usaron para una preselección de los polímeros que se emplearían para la síntesis de nanopartículas.

4.2 SINTESIS DE NANOCOMPOSITOS

Durante la etapa preliminar se emplearon los copolímeros P₄S₄ y P₅S₄ obtenidos por suspensión para estandarizar el proceso de producción de los nanocompositos (ver ANEXO 2), sin embargo la etapa final el trabajo se desarrolló empleando únicamente los terpolímeros P4 (30% V-SO₃) y P6 (6% V-SO₃), ambos sintetizados empleando el tensoactivo brij. Para comparar el desempeño de estos materiales se usó también la resina comercial nafion que ya había sido empleada por nosotros en trabajo preliminar así como por otros autores para estabilizar nanopartículas de metales producidos por diferentes técnicas. Esta resina tiene diversas aplicaciones en electroquímica sin embargo su principal desventaja es su elevado costo, en la Figura 24 se presenta un esquema de la estructura química reportada de la resina nafion.

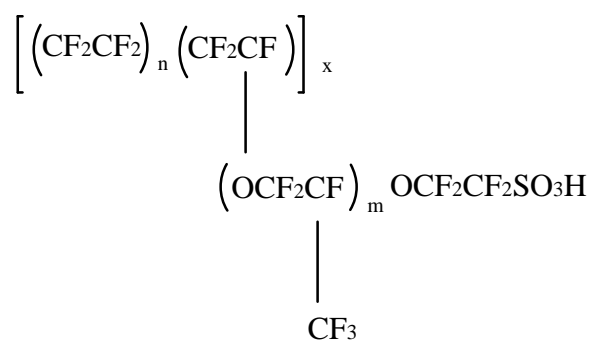


Figura 24. a) Estructura química del nafion (forma acida); donde: m=1,2 o 3; n varia regularmente entre 6 y 7; x es aproximadamente 1000 [107].

El método de síntesis empleado para la síntesis de nanopartículas metálicas fue su producción en suspensión asistida por ultrasonido a partir de la reducción química de sus sales precursoras disueltas (*in situ*). Para verificar que los productos de reacción entre las sales de bismuto o estaño y el reductor fuesen efectivamente una fase metálica, se realizaron ensayos sin la adición de polímero ni tensoactivo y los precipitados fueron analizados por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Durante el proceso de reducción se empleó un cuerno ultrasónico BRANSON 250 el cual además de servir como medio de agitación permitió obtener una distribución de tamaño de las partículas más homogéneas y a su vez suspensiones más estables en el tiempo [43], [44]. Las nanopartículas metálicas fueron estabilizadas por la acción conjunta del polímero y del tensoactivo no iónico brij.

Por cada unidad experimental se hicieron los cálculos para obtener un volumen total de suspensión precursora de nanopartículas de 2.7mL, para evitar calentamiento excesivo el reactor se mantuvo en un baño de agua-hielo cuya temperatura no excedió los 4°C. Como solvente se usó dimetilformamida que disolvió bien: el cloruro de estaño, el borohidruro de sodio (reductor) y el brij y los polímeros seleccionados como estabilizantes. El cloruro de bismuto no presentó solubilidad en este solvente por lo que fue necesario agitar con

ultrasonido la mezcla durante 5 minutos para lograr una suspensión homogénea antes de adicinarla a la mezcla reactiva.

Mediante ensayos previos se determinó que con un tiempo de 5 minutos, con una potencia del 40 W y un exceso de reductor de 5:1 con respecto a la cantidad estequiométrica se obtenían buenos resultados y en general no se justificaba modificar estas variables. También se determinaron previamente los intervalos de estudio de las otras variables, la concentración de metal total en la solución máximo 5 mM y la concentración de Brij mínimo 0.1% (1 ‰), la composición de las nanopartículas expresada como la relación molar Bi/Sn (% atómico) se varió de 0 a 100.

El procedimiento de síntesis se presenta en la figura 4.5 y se describe a continuación: una vez encendido el ultrasonido cada componente de la mezcla se fue adicionando según la composición de la formulación en el siguiente orden: i) solución de polímero, ii) solución de brij, iii) suspensión de cloruro de bismuto, iv) solución de cloruro de estaño, v) solución de reductor.

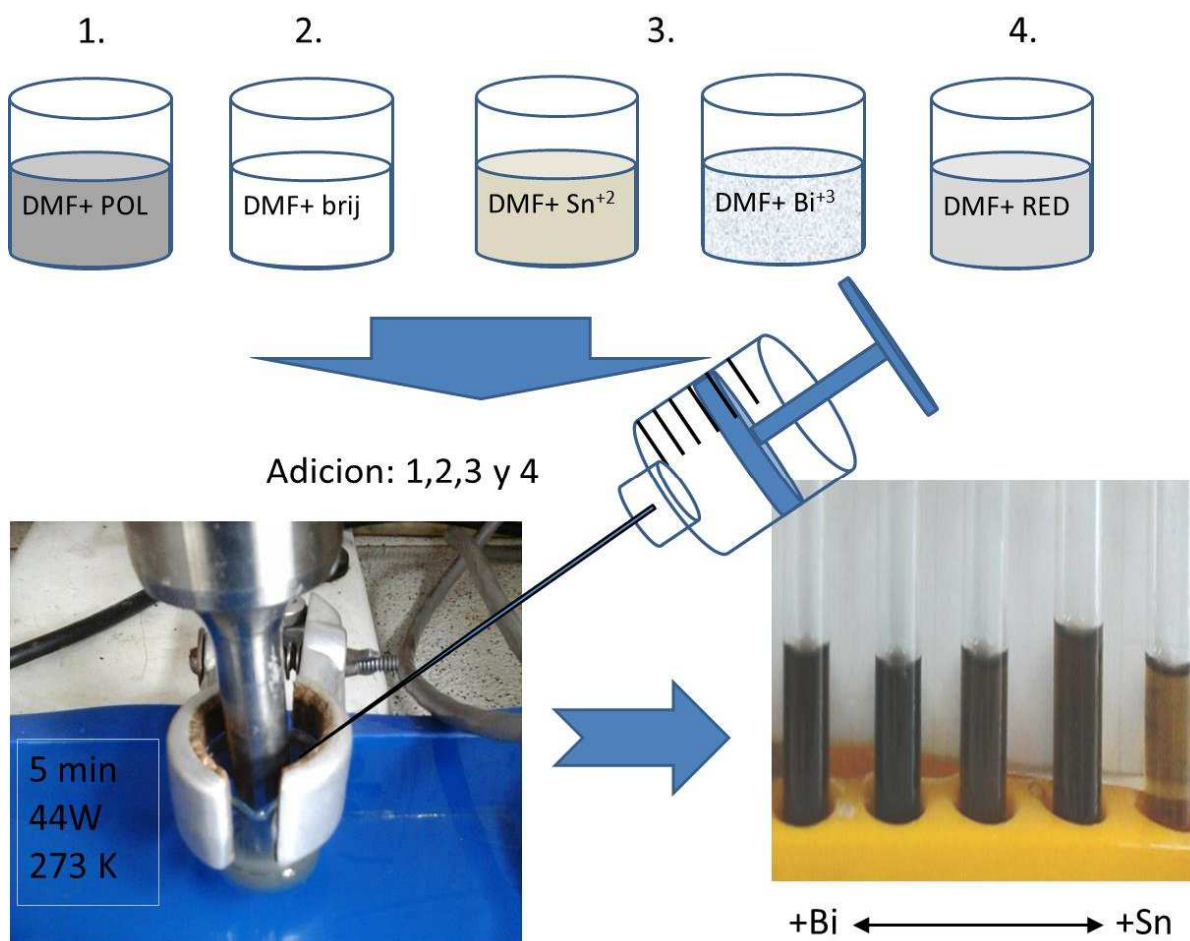


Figura 25. Proceso de producción de suspensiones de nanopartículas polímero-metal.

El diseño de experimentos se realizó buscando poder seleccionar aquellas suspensiones de nanopartículas que fuesen estables y que cumplieran con los siguientes requisitos:

1. Mínima cantidad de brij, el cual puede afectar la morfología así como otras propiedades del polímero y;
2. Máxima cantidad posible de metal que es el material activo en la aplicación final como electrodo.

Previamente se estimó que se necesitaban 3 réplicas (ANEXO 3) para observar diferencias significativas entre tratamientos. Para disminuir el número de ensayos, se decidió emplear un diseño de experimentos de superficie de respuesta en el cual se usa el punto medio para calcular el error experimental, así como otros puntos con valores del 25% y 75% de cada una de las variables para determinar si la respuesta presenta curvatura debido a la interacción de los factores sin necesidad de realizar experimentos con la totalidad de combinaciones. El diseño se presenta en la Figura 26 y los valores de las variables para los tratamientos en la Tabla 7, los experimentos se realizaron por bloques y de manera aleatoria para disminuir el efecto del error experimental.

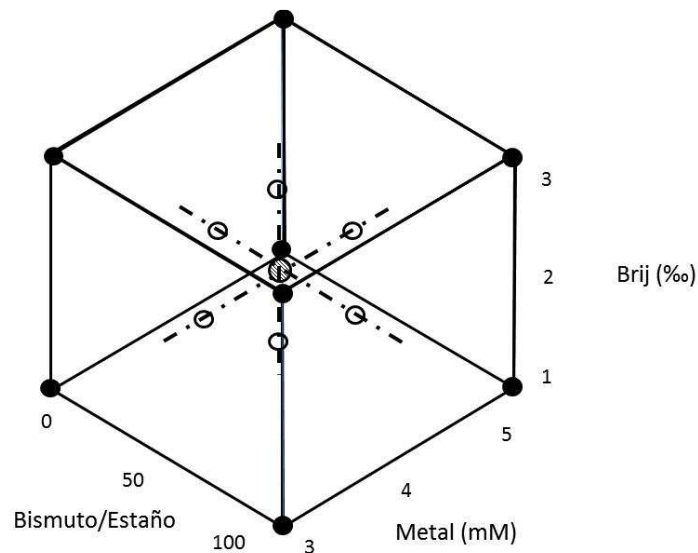


Figura 26. Representación del espacio de estudio en el diseño de experimentos de superficie de respuesta; puntos negros=extremos, puntos blancos=variables al 25 y 75%, achurado=punto central.

A cada suspensión se le midió el diámetro hidrodinámico promedio de partícula mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS). Las mediciones se realizaron entre 5-10 minutos después de finalizado el proceso de síntesis y para algunas mezclas se realizó seguimiento en el tiempo durante una hora aproximadamente, de esta manera se seleccionaron aquellas de mayor estabilidad en el tiempo para producir las películas para caracterización morfológica, estructural y electroquímicamente.

Tabla 7. Tratamientos por cada polímero para el diseño de experimentos de superficie de respuesta.

No	Bloque	Bi/Sn (%at)	Brij ‰	Metal (mM)
1	A	0/100	1,0	3,0
2	A	100/0	3,0	3,0
3	A	100/0	1,0	5,0
4	A	0/100	3,0	5,0
5	A	50/50	2,0	4,0
6	A	50/50	2,0	4,0
7	B	100/0	1,0	3,0
8	B	0/100	3,0	3,0
9	B	0/100	1,0	5,0
10	B	100/0	3,0	5,0
11	B	50/50	2,0	4,0
12	B	50/50	2,0	4,0
13	C	25/75	2,0	4,0
14	C	75/25	2,0	4,0
15	C	50/50	1,5	4,0
16	C	50/50	2,5	4,0
17	C	50/50	2,0	3,5
18	C	50/50	2,0	4,5
19	C	50/50	2,0	4,0
20	C	50/50	2,0	4,0

Experimentalmente se pudo observar que algunos de los sistemas de nanopartículas presentaron mayor inestabilidad y por eso al transcurrir del tiempo ocurrían cambios importantes en la distribución de tamaño de partículas, por esa razón decidimos comparar los resultados del seguimiento de tamaño de partícula con el modelo cinético de crecimiento de nanopartículas LSW (sección 2.4).

Teniendo en cuenta los cambios que pudiesen ocurrir al sistema de nanopartículas en suspensión antes de la preparación de las películas de nanocomposito, se seleccionó una de las formulaciones y se tomaron muestras a diferentes tiempos después de ser sintetizadas con ultrasonido durante 5 minutos. Se prepararon películas sobre una rejilla de cobre luego de 180 s, 0.5 h y 1.5 h, para su observación en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y de esta manera poder observar si había efectivamente un crecimiento de las partículas metálicas o por el contrario estas se mantenían del mismo tamaño.

El procedimiento para para la preparación de las probetas se describe a continuación y se presenta en la Figura 27. Se colocó una gota de suspensión precursora de

nanocomposito sobre papel parafinado, sobre la gota se puso la rejilla de cobre dejando el lado del recubrimiento de carbón en contacto con la suspensión, la rejilla se mantuvo durante unos 10 minutos y pasado este tiempo la gota de suspensión fue absorbida con papel filtro dejando la rejilla impregnada, esta se terminó de secar en un horno a 60°C.

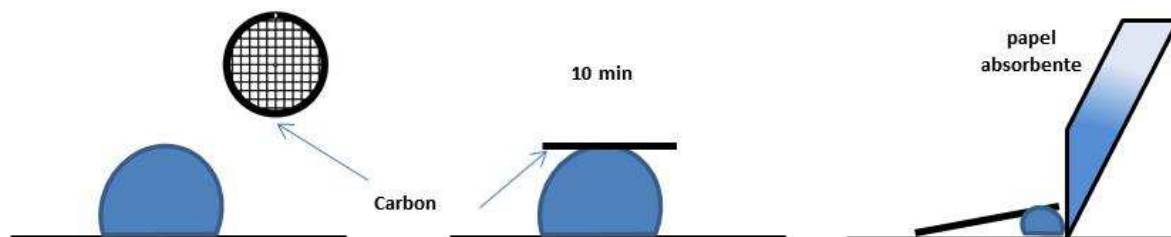


Figura 27. Procedimiento de preparación de muestras para TEM.

4.3 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.

A partir de las suspensiones de polímero-metal seleccionadas de los polímeros P4, P6 y nafion se fabricaron películas de nanocompositos sobre silicio mediante evaporación del solvente, estas películas se usaron para realizar la caracterización estructural del material compuesto mediante las siguientes técnicas:

Tabla 8. Técnicas de caracterización de polímeros y nanocompositos.

Técnica	Material analizado	Respuesta
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	Polímeros por suspensión Productos de reacción metálicos.	Transición vítrea Punto de fusión
Dispersión de luz dinámica (DLS)	Polímeros Suspensión de nanocompositos	Diámetro hidrodinámico de partícula Cinética de crecimiento de partículas
Espectroscopia Infrarroja (IR)	Polímeros en polvo nanocompositos	Estructura química
Difracción de rayos X (DRX)	Películas de nanocomposito	Microestructura
Espectroscopía de fotoelectrones (XPS)	Películas de nanocomposito	Composición - Interacción química
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Películas de nanocomposito	Morfología
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	Películas de nanocomposito	Microestructura
Espectroscopía de energía dispersiva (EDX)	Películas de nanocomposito	Composición química

A continuación se describen las técnicas y los detalles experimentales empleados durante el proceso de caracterización.

4.3.1 *Dispersión de luz dinámica (DLS)*

El tamaño de partícula se puede determinar midiendo los cambios aleatorios en la intensidad de la luz dispersada de una solución o suspensión. Las nanopartículas en suspensión presentan un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano. La dispersión de luz dinámica (DLS) es una técnica ampliamente usada para determinar la distribución de tamaños promedio de nanopartículas con un movimiento Browniano en suspensiones coloidales. Con esta técnica, primero se determina el coeficiente de difusión de las nanopartículas y posteriormente se calcula su diámetro hidrodinámico promedio empleando dicho coeficiente en la ecuación de Stokes –Einstein.

Los resultados primarios obtenidos de la dispersión de luz dinámica son reportados como una distribución de intensidades de tamaños de partícula (número de partículas por cada tamaño), los valores presentados como resultado de un ensayo DLS son: el valor medio del tamaño en la distribución de intensidad (Z_{ave}) y el índice de polidispersidad (PI) que se usa para cuantificar el ancho de la distribución. Bajos valores de polidispersidad como 0.05 no son muy usuales exceptuando en patrones monodispersos, por otra parte valores superiores a 0.7 indican distribuciones de tamaño muy amplias. Los valores de Z_{ave} únicamente son comparables con los obtenidos por otras técnicas cuando la forma de las partículas es cercana a la esférica y la distribución de tamaño de la muestra es monomodal y monodispersa. Al cumplir con estos requisitos se puede transformar la distribución de intensidad a una distribución por volumen o por área, sin embargo el resultado depende fuertemente de las condiciones experimentales y del método analítico empleado [128], [129].

La señal obtenida durante un experimento de DLS puede ser interpretada usando una función de correlación exponencial que depende del tiempo de retardo de la forma:

$$FC = \exp^{-2\Gamma t} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Γ , se calcula fácilmente ajustando los datos experimentales, el coeficiente de difusión se obtiene de la relación:

$$\Gamma = D_t q^2 \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde q , es el vector de dispersión dado por:

$$q = \left(\frac{4\pi n_r}{\lambda} \right) \text{sen}(\theta/2) \quad \text{Ec.4.3}$$

n_r es el índice de refracción del medio dispersante, para nuestro caso, del solvente DMF ($n_r=1.42689$ @298 K) [130], λ es la longitud de onda del láser (He-Ne 633 nm) y θ el ángulo de dispersión (173°). Usando el coeficiente de difusión translacional calculado D_t en la ecuación de Stokes-Einstein se obtiene el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas.

$$Z_{ave} = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_t} \quad \text{Ec. 4.4}$$

Donde, Z_{ave} = Diámetro hidrodinámico promedio, k_B = constante de Boltzmann ($1.3803 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta a la cual se realiza el experimento (298 K), η es la viscosidad dinámica de la dimetilformamida ($7,96 \times 10^{-4} \text{ N s m}^{-2}$) [130]. El equipo empleado fue un Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments, en la Figura 28 se presenta un ejemplo de la distribución de tamaños obtenida para algunas soluciones de polímeros seleccionados.

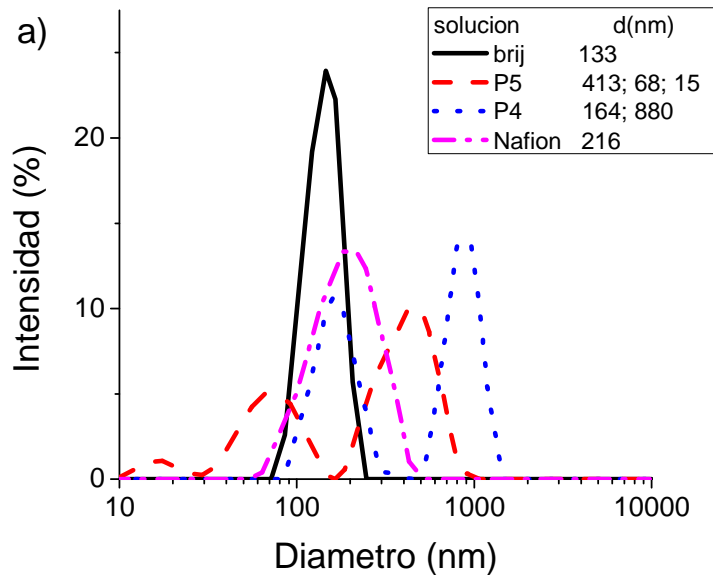


Figura 28. Distribución de tamaño de copolímeros sintetizados por suspensión disueltos en DMF

4.3.2 Espectroscopia Infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica de absorción que permite la identificación de grupos funcionales y la recolección de información estructural de una molécula. El espectro infrarrojo es un registro gráfico del porcentaje de radiación transmitida o absorbida por una muestra de sustancia en función de la longitud de onda o el número de onda de la radiación incidente y presenta el comportamiento de la molécula frente a la radiación en la región del infrarrojo. La región infrarroja normal se extiende desde 4000 a 667 cm^{-1} ($2,5 - 15 \mu\text{m}$), por otra parte entre 12500 y 4000 cm^{-1} ($0,8$ y $2,5 \mu\text{m}$) se encuentra el infrarrojo cercano y entre 667 a 50 cm^{-1} (15 a $200 \mu\text{m}$) está el infrarrojo lejano.

En el espectro, se presentan bandas y picos que pueden describirse en términos de posición, intensidad y forma. Cada una de las bandas corresponde a la vibración molecular característica de un enlace químico específico, muchas de ellas no pueden ser asignadas con exactitud, pero las que pueden proporcionar información sobre la estructura molecular. La Figura 29 muestra la simulación de un espectro infrarrojo del dímero estireno- divinilbenzeno- sulfonado.

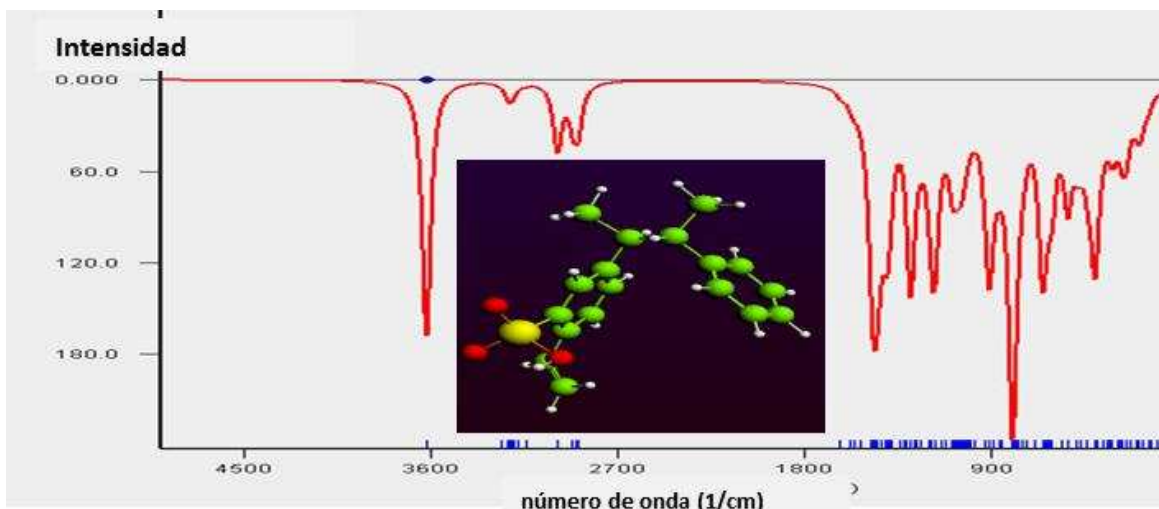


Figura 29. Espectro infrarrojo del estireno- divinilbenzeno- sulfonado (Simulación realizada en software: ADF Jobs)

Los espectros de IR presentados en este trabajo se obtuvieron en un espectrofotómetro NICOLET iS10 en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , las probetas se analizaron en un porta muestras de pastilla prensada. Para preparar la pastilla se mezclaron aproximadamente 0.5 mg de polímero por cada 100 mg de KBr de alta pureza, mientras que los espectros de los nanocompositos se obtuvieron con pastillas con una menor concentración de muestra. La mezcla se pulverizó en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino que se colocó en el dispositivo de prensado.

4.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las técnicas termoanalíticas comprenden una serie de técnicas complementarias entre sí, tales como: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico y análisis termomecánico. En el ensayo de DSC, la muestra y una referencia se colocan en crisoles de metal y se someten a enfriamiento o calentamiento controlado midiendo el flujo de calor, esta técnica permite identificar temperaturas de transición endotérmicas y exotérmicas para caracterizar materiales orgánicos e inorgánicos, también cristalinidad entre otras características. En el caso de los materiales poliméricos por ejemplo es posible determinar la temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión cristalina, temperatura de cristalización, calor de polimerización, calor de curado, entre otras. La Figura 30 muestra los resultados de un ensayo de DSC realizado sobre polímeros obtenidos por la técnica de polimerización por suspensión.

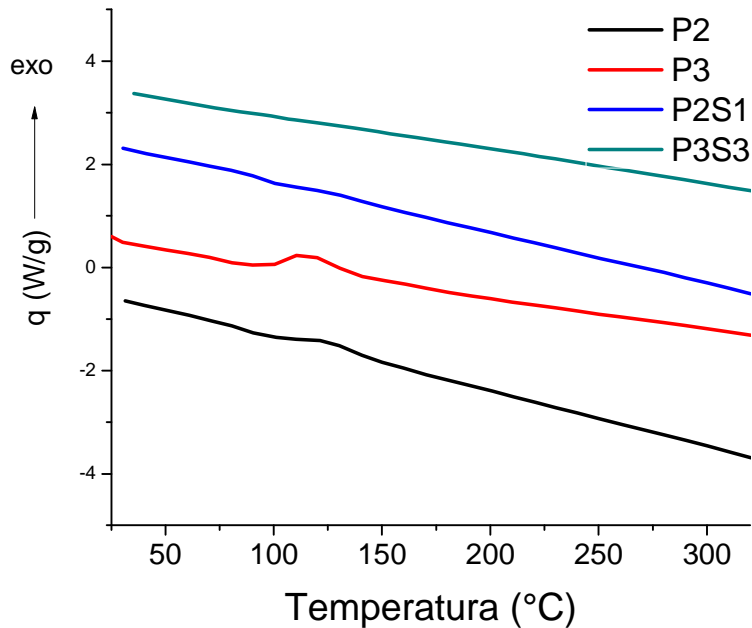


Figura 30. Ensayo DSC para polímeros obtenidos por suspensión.

Los experimentos fueron llevados a cabo en un equipo TA Instruments modelo TA2910, el material fue previamente secado a 388 K, la prueba fue realizada usando capsulas de aluminio con un flujo de nitrógeno de 50 mL min⁻¹ y a una velocidad de calentamiento de 10 K min⁻¹.

4.3.4 Difracción de rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de alta energía, por lo tanto al tener una pequeña longitud de onda del orden de los espacios interatómicos, la materia puede interactuar con estos de varias maneras. Para este análisis se usa un haz de luz monocromática, cuando el haz de rayos X incide en el material una parte se dispersa en todas direcciones a causa de su interacción con los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el trayecto, mientras que otra parte del haz genera la difracción de rayos X, la cual se da si existe una estructura cristalina.

Esta es una técnica de caracterización no destructiva utilizada para determinar las fases presentes, proporción relativa de las mismas, orientación cristalina (textura cristalina), tamaño de grano y micro-deformaciones en el material. La ley de Bragg plantea que los Rayos X incidentes sobre una muestra cristalina se difractan según la siguiente ecuación:

$$l\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Ec 4.5}$$

Donde, λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ es el ángulo de difracción (Medido con respecto a los planos de difracción), d es la separación entre planos y l es el orden del plano de reflexión. Las direcciones de los rayos reflejados están determinadas

completamente por la geometría de la red que a su vez depende de la orientación y espaciamiento de los planos cristalinos como se observa en la Figura 31.

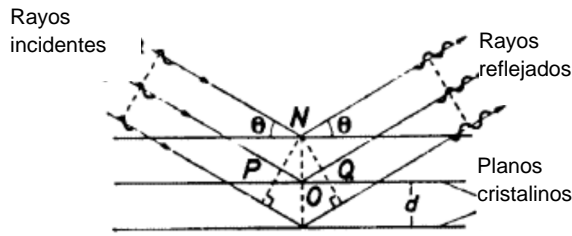


Figura 31. Difracción de rayos X por planos cristalinos.

El equipo empleado fue un X-PertPro Panalytical, en la configuración Bragg-Brentano θ - 2θ de 10° a 70° , con un paso de 0.02° , una fuente de radiación de cobre $K\alpha$ (0.154nm), el tamaño de cristalito metálico en los nanocompositos se calculó usando la ecuación de Debye-Scherer.

$$2r = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} + \frac{4\epsilon \sin\theta}{\cos\theta} \quad \text{Ec. 4.6}$$

Donde, r es el radio medio del cristalito, λ la longitud de onda de la radiación incidente $CuK\alpha$, θ el ángulo de Bragg, K una constante (0.9) y ϵ las microdeformaciones. Este segundo término de la ecuación corresponde a la contribución de esfuerzos residuales que para este caso se asumió como cero teniendo en cuenta que las partículas metálicas se encuentran embebidas dentro de la matriz polimérica por lo que el material se consideró como un polvo.

4.3.5 Espectroscopía de fotoelectrones (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), es una técnica semi-cuantitativa utilizada para estimar la composición y estequiometría (con un error aproximado del 10%), así como el estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros XPS son obtenidos al irradiar la superficie de un material sólido con rayos X (generalmente obtenidos de un ánodo que puede ser de Al o Mg). Estos rayos X entregan energía suficiente a los electrones del material para que inclusive aquellos de niveles de energía más interno logren escapar de la superficie y hasta unos 10 nm de profundidad. La emisión de estos fotoelectrones proporciona información de cada nivel y por lo tanto del átomo emisor, en la práctica es posible detectar todos los elementos con número atómico superior a tres (Litio).

La técnica de XPS se puede usar para analizar cualquier clase de material (metal, cerámico, semiconductor, polímero, etc.) y los límites de detección de los equipos modernos pueden llegar a las partes por millón, sin embargo para lograrlo se requieren condiciones especiales y tomar datos por largos periodos de tiempo, lo cual puede no ser

siempre adecuado pues algunos materiales sufren daños debido a la irradiación con rayos X como ocurre con los polímeros [131].

Los fotoelectrones son detectados por un analizador que es capaz de medir el número de electrones que llegan a diferentes energías cinéticas. Esta energía depende de la energía del rayo incidente por lo que no es una característica intrínseca del material y se encuentra dada por la ecuación:

$$EL = h\nu - EK - W \quad \text{Ec.4.7}$$

Donde, EL es la energía de ligadura, $h\nu$ la energía de los fotones incidentes, EK la energía cinética del fotoelectrón emitido y W la función de trabajo (del analizador y de la muestra).

El proceso de fotoemisión se presenta esquemáticamente en la Figura 32, para un electrón que sale de la capa K del átomo, la energía de ligadura para cada nivel energético si es propia del entorno químico del átomo por lo que es como una huella digital que permite su identificación.

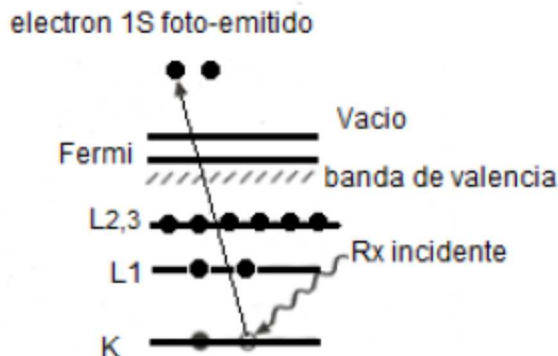


Figura 32. Esquema de proceso de fotoemisión de un electrón del nivel K.

Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra-alto vacío ($10^{-8} - 10^{-9}$ mbar) debido fundamentalmente a que a presiones mayores la tasa de adsorción de moléculas en la superficie alcanza el orden de varias monocapas atómicas las cuales impiden que quede expuesta la superficie que realmente se quiere analizar.

Durante este trabajo los experimentos fueron realizados en un espectrómetro PHI 5000 Versa Probe II, con una fuente monocromática de aluminio ($K\alpha$ de 1486.6 eV a 25.4 W). Antes de tomar los espectros se realizó la erosión del material con Argón durante 15 s a 1.0 kV y 500 nA. El ancho del haz de electrones fue de 200 μm , las muestras se colocaron perpendiculares al eje del analizador y la carga del neutralizador fue de 1.0 V y 20 μA .

La resolución fue de 30 eV de energía y 0,5 eV / paso para el espectro general y 15 eV de energía y 0,15 eV / paso para los espectros detallados de los diferentes elementos. Las

mediciones se realizaron en una cámara de ultra alto vacío a una presión por debajo de 5×10^{-8} mbar.

Para los ajustes y deconvoluciones, los espectros se calibraron con la línea C1s del polímero a 284.8 eV, se utilizaron funciones Gaussianas con una línea base tipo Shirley, las posiciones de los picos se tomaron en base a información bibliográfica y en el caso de elementos que presentan dobletes además se restringió la diferencia de energía y el área entre picos. La información sobre composición empelada para la formulación de los nanocompositos se utilizó para estimar los porcentajes de cada uno de los tipos de enlace durante el ajuste de los datos.

4.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)

Uno de los instrumentos más versátiles para la investigación en materiales es el microscopio de barrido electrónico SEM (Scanning Electron Microscopy). Comparado con el microscopio óptico no únicamente presenta una mayor resolución y profundidad de campo, además presenta imágenes que se pueden interpretar como superficies tridimensionales como por ejemplo en el caso de fracturas, ataque químico o superficies corroidas y materiales porosos.

En el microscopio electrónico de barrido se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, el haz de electrones se produce por emisión termo-iónica de un filamento metálico, típicamente de tungsteno. El haz de electrones primarios viaja a lo largo de una columna desde el filamento hasta la muestra, dicha columna se encuentra en alto vacío, para evitar la dispersión de los electrones.

El trayecto del haz de electrones con una energía del orden de 10-30 KeV se concentra y guía utilizando un conjunto de bobinas deflectoras y lentes condensadoras, lo que permite barrer la muestra punto por punto y a lo largo de líneas paralelas. Cuando los electrones primarios impactan la muestra, estos interactúan de diferentes maneras como se observa en la Figura 33 provocando la emisión de electrones secundarios y retro dispersados de la muestra. El flujo o cantidad de electrones detectados determina la luminosidad punto a punto y se forma una imagen bidimensional donde las diferentes intensidades reflejan la topografía de la muestra, en el SEM se pueden obtener imágenes con unos 50000 aumentos y resolución del orden de 1 nm. En el presente trabajo se usaron un microscopio electrónico FEI QUANTA 2000 para el estudio morfológico de polímeros y un JEOL JSM-7600F con emisión de campo para la observación de alta resolución de los nanocompositos.

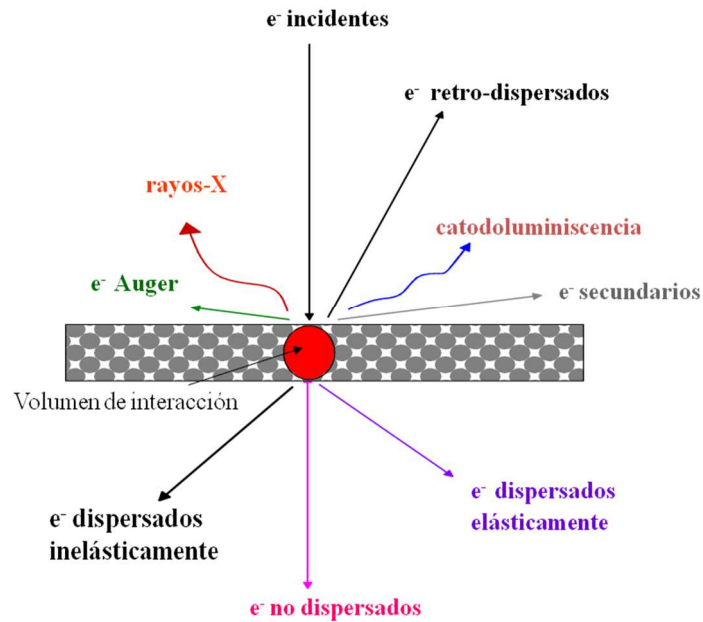


Figura 33. Interacciones de electrones con una muestra durante el bombardeo en un microscopio electrónico.

En el caso del microscopio electrónico de transmisión TEM (Transmission Electron Microscopy) al igual que en el microscopio de barrido, el haz de iones se genera a partir de un filamento de tungsteno pero en este caso los electrones deben tener mayor energía del orden de 400 keV para poder atravesar y observar muestras relativamente gruesas del orden de 0.2 μm . Esto significa que se debe trabajar con muestras ultra finas para garantizar que sean atravesadas por el haz de electrones y por lo tanto es necesario usar técnicas de preparación especiales para asegurar que los detalles estructurales de las muestras se mantengan después de la preparación. Las imágenes obtenidas pueden brindar información del interior del material a 1 000 000 de aumentos y con una resolución de hasta de 0.1 nm. En la Figura 34 se presentan esquemas de los microscopios electrónicos de barrido SEM y TEM.

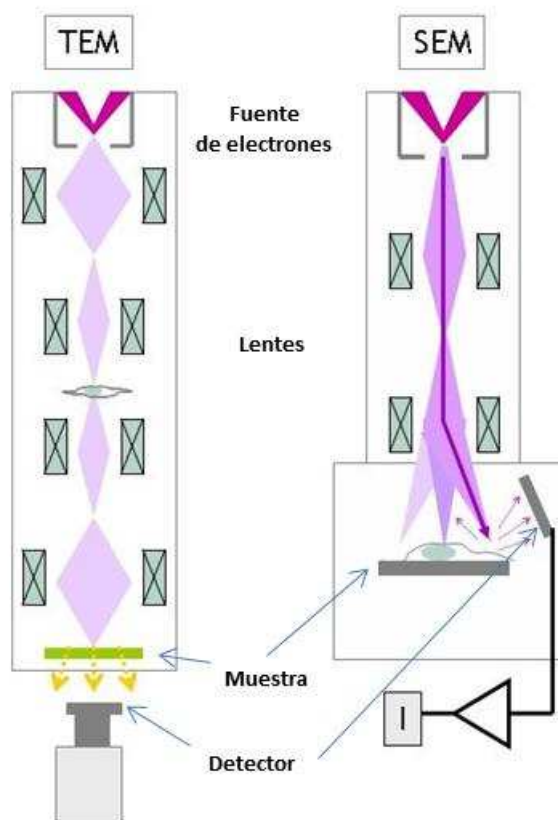


Figura 34. Esquema de los microscopios electrónicos de barrido [132]

Las imágenes de TEM tomadas en el presente trabajo se obtuvieron en un microscopio FEI TITAN y las muestras se depositaron sobre rejillas de cobre con recubrimiento de carbón marca EMS, la preparación de las muestras se presentó anteriormente (Figura 27).

4.4 FABRICACIÓN DE ELECTRODOS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Los nanocompositos seleccionados se usaron como recubrimiento de sustratos de grafito para evaluar su desempeño en el análisis de metales pesados en solución mediante voltametría de onda cuadrada (SWV), a continuación se describe el método empelado para la fabricación de los electrodos, el diseño de experimentos para la evaluación funcional de los mismos y las condiciones experimentales de la técnica electroquímica.

Mediante ensayos previos de voltametría cíclica se determinaron algunos parámetros experimentales que posteriormente se mantuvieron fijos a lo largo de las pruebas electroquímicas, como por ejemplo el tipo de grafito empleado como sustrato y el espesor de las películas de polímero.

El grafito 9B se seleccionó de entre varios tipos de grafito, incluyendo carbón vítreo (glassy carbon GC) y grafito de alta densidad. Los ensayos de voltametría cíclica se usaron para observar si la ventana de potencial en la que se podía usar cada tipo de grafito era apropiado para trabajar durante la evaluación de los electrodos para medir cadmio, plomo y zinc, el que presentó la línea base más adecuada fue el grafito 9B como se observa en la Figura 35 a.

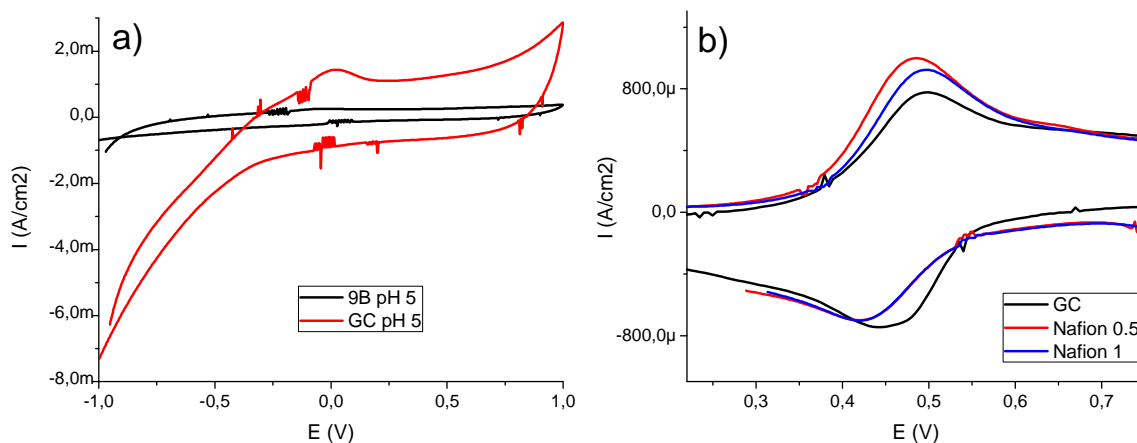


Figura 35. Ensayos preliminares de voltametría cíclica para selección de parámetros experimentales; a) diferentes tipos de grafito en buffer pH 5.0, b) diferentes espesores de la película de nafion en solución de Na₄FeCN.

Empleando los electrodos en una solución de ferrocianuro de sodio (Figura 35 b), se determinó que un espesor de la película de polímero del orden de una micra era adecuado para que el material no presentara interferencia eléctrica (muy grueso) ni se desprendiera fácilmente (muy delgado), este fue el valor nominal que se usó para todos los electrodos fabricados el cual además es similar al reportado por otros autores [7], [13].

4.4.1 Fabricación de electrodos.

Los electrodos de grafito se fabricaron con los siguientes materiales:

- Barra de grafito 9B
- Cinta de cobre con adhesivo conductor
- Alambre de cobre
- Cinta termoencogible
- Silicona
- Suspensión polímero-metal

El procedimiento de fabricación se presenta en la Figura 37 y se describe a continuación. Se cortaron trozos de grafito de aproximadamente 1 cm de longitud en una maquina cortadora de baja velocidad. En uno de los extremos del grafito se retiró la cinta protectora y se reemplazó con la cinta de cobre que a su vez se usó para hacer la conexión con el alambre de cobre. El grafito y el alambre ya sujetos se forraron con la cinta

termoencogible y usando un mechero se calentó levemente hasta que la cinta quedo sujetando todo el electrodo, por último se colocó silicona por el extremo del cable para evitar que por el movimiento del mismo se perdiera el contacto eléctrico.

Una vez armados los electrodos se colocaron en un dispositivo porta electrodos de forma vertical, sobre la superficie de grafito se depositó un volumen determinado de la suspensión polimérica para el espesor requerido, el cual fue calculado previamente a partir de la concentración de polímero para obtener espesores del orden de una micra. El porta electrodos se introdujo en un horno a 60°C durante aproximadamente 30 minutos hasta la completa evaporación del solvente.

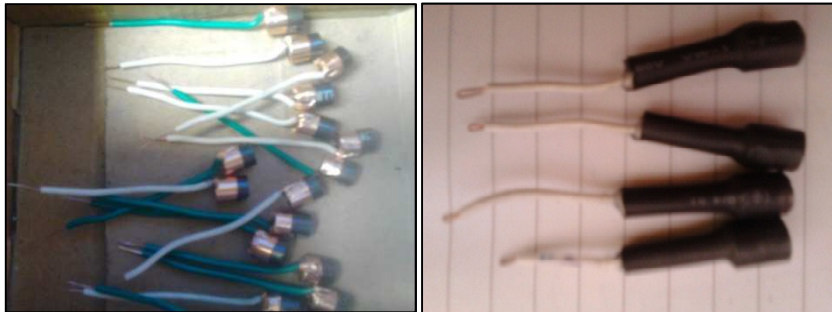
Los recubrimientos a simple vista presentaron en general una apariencia homogénea y un buen aspecto, sin embargo al inspeccionar la superficie en detalle mediante microscopía óptica, fue evidente que las películas presentaban imperfecciones, quedaron zonas no cubiertas y algunas veces un espesor no homogéneo. Esta variación entre electrodos fue por su puesto una fuente de error difícil de controlar para la evaluación electroquímica de los materiales.

Se intentó remediar este problema produciendo los recubrimientos mediante la técnica de spin coating (Figura 37) sin embargo debido a las características de la suspensión: alto punto de ebullición (140°C @ 75 kPa para DMF), baja concentración de sólidos y por ende una relativa baja viscosidad; no se obtuvieron buenos resultados al depositar los recubrimientos ni sobre grafito ni sobre otros sustratos (silicio y vidrio). Ya que no se formaba la película en tiempos cortos fue necesario usar un medio rudimentario de calentamiento acoplado al sistema de spin, todo esto implicaba mayor cantidad de trabajo que no se vio reflejado en una mejor calidad del recubrimiento por lo que se descartó esta técnica como método de preparación.

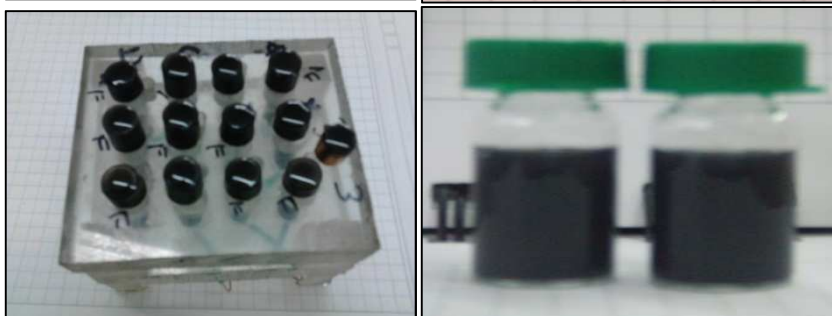
Corte de materiales



Ensamble de electrodos



Adición de nanopartículas en suspensión



Secado en horno a 60°C durante 30min



Figura 36. Proceso de fabricación de electrodos con recubrimiento nanocomposito polímero-metal.



Figura 37. Sistema spin coating para diferentes sustratos; izquierda: silicio, derecha: electrodos de grafito.

4.4.2 Diseño de experimentos

En todas las mediciones electroquímicas se usó una celda como la presentada en la Figura 38. El volumen de solución empleado fue de 15 mL. Para garantizar que las condiciones geométricas (distancia entre electrodos) fueran siempre las mismas se construyó un dispositivo que soportara cada uno de los electrodos así como otros elementos auxiliares (manguera con nitrógeno y adición de soluciones estándar). Aunque en los ensayos preliminares no se observó un efecto significativo debido a la presencia de oxígeno disuelto en la solución, antes de cada experimento se burbujeo con nitrógeno. El cual además de desplazar el oxígeno, sirvió como medio de homogenización para regenerar la capa de difusión ya que la celda no tenía ningún tipo de agitación.

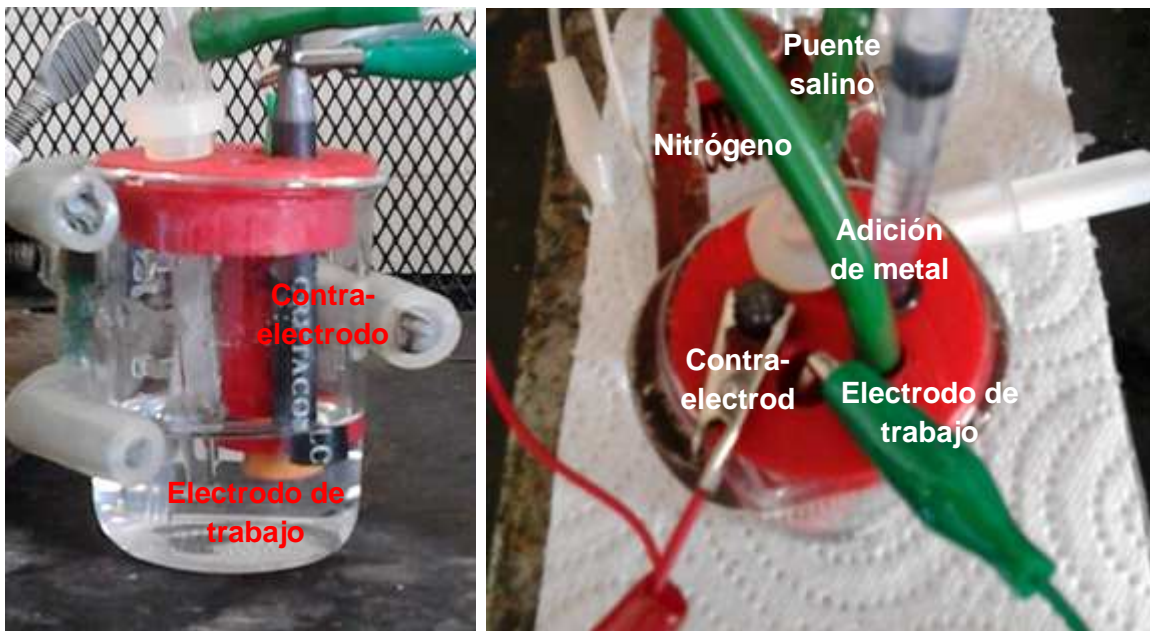


Figura 38. Celda para pruebas electroquímicas.

Los experimentos se realizaron en un potenciostato Autolab PTGSTAT30, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) conectado mediante un puente salino con cloruro de sodio al 3% y como contra electrodo se usó una barra de grafito 9B.

El tiempo de preconcentración se determinó a partir las curvas de corriente del pico vs tiempo a las diferentes condiciones de potencial de preconcentración (E_{dep}) y frecuencias empleadas como se muestra en la Figura 39. Además entre dos mediciones sucesivas los electrodos se dejaron a 0.2V durante 30 segundos para garantizar la completa eliminación de metal que pudiera quedar remanente de la etapa de preconcentración anterior.

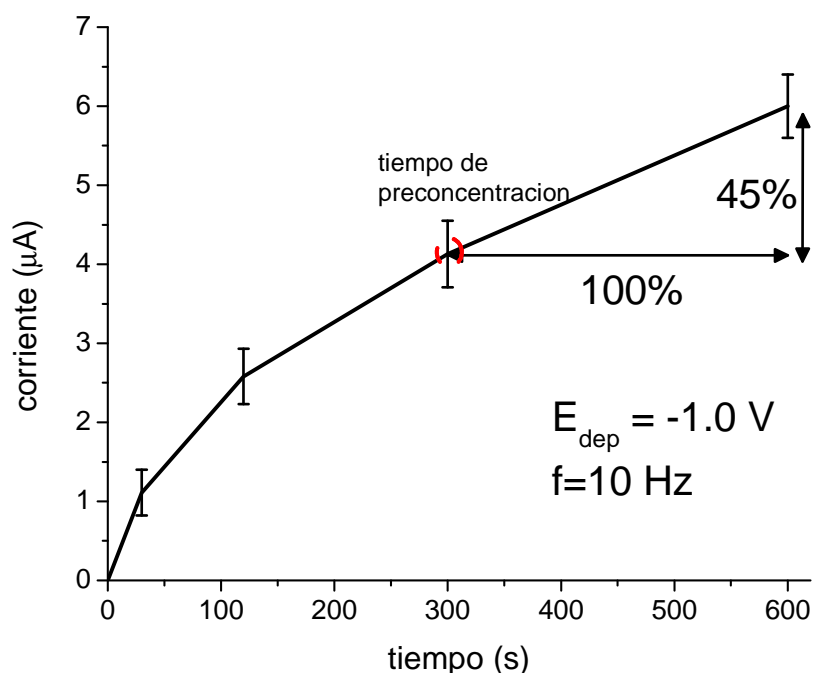


Figura 39. Corriente del pico contra tiempo de preconcentración para electrodo nafion-Bi 80%-Sn20%.

La evaluación electroquímica de los nanocompositos se realizó en tres etapas:

i. Determinación de cadmio a concentración constante:

En la primera etapa se usaron los electrodos obtenidos a partir de todas las formulaciones (matriz polimérica x Bi/Sn) en una solución buffer de acetato pH 5,5 unidades. El diseño experimental para esta etapa se presenta esquemáticamente en la Figura 40, donde el único metal cuantificado fue cadmio, el cual se adiciona a partir de una solución estándar para que quedara en una concentración de 506 µg/L.

Los objetivos de esta etapa fueron:

- observar la reproducibilidad de las mediciones,
- determinar el efecto de sucesivas mediciones en un mismo electrodo y,
- seleccionar los nanocompositos de mejor desempeño para evaluarlos en etapas posteriores.

Los parámetros de las mediciones electroquímicas y de la onda cuadrada se presentan en la Tabla 9. Para esta etapa se usaron 3 electrodos por cada formulación (réplica) y se realizaron entre 15 y 20 mediciones por electrodo (efecto tiempo). Las mediciones se realizaron por bloques y en orden aleatorio para disminuir el efecto del error experimental.

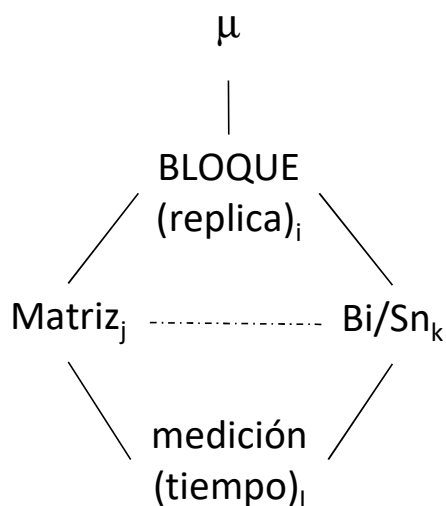


Figura 40. Diagrama de bloques para diseño experimentos, medición de cadmio a concentración constante.

Tabla 9. Condiciones experimentales evaluación electroquímica etapa 1.

Parámetro	Valor
Matriz polimérica	P4, P6, Nafion
Nanopartículas Bi/Sn (%at)	Control, 0/100, 20/80, 50/50, 80/20, 100/0
Réplicas por cada formulación (electrodos)	3
Mediciones por cada electrodo	15-20
Concentración de cadmio	Constante = 506 $\mu\text{g/L}$
E deposición "E _{dep} " vs. Ag/AgCl	-1.0 V
Ventana de barrido vs. Ag/AgCl	-1.0 a -0.2 V
Tiempo de depósito "t _{dep} "(s)	300
Frecuencia SWV (Hz)	10
ΔE_p SWV (mV)	50
ΔE_s SWV (mV)	5

ii. Cuantificación de cadmio a concentración variable en presencia de plomo, zinc y cobre:

En la segunda etapa se seleccionaron cuatro de los electrodos que presentaron un buen rendimiento para evaluar ahora el efecto que tienen otros metales disueltos en la cuantificación de cadmio a diferente concentración. Se usaron soluciones estándar de zinc, plomo y cobre las cuales se adicionaron de manera independiente al buffer pH 5.5 para lograr una concentración de 512 $\mu\text{g/L}$ de metal. El cadmio se fue adicionando de manera creciente para observar la respuesta en el pico de corriente de los dos metales presentes durante las 3 a 4 mediciones realizadas por cada concentración de cadmio y usando un mismo electrodo en todo el intervalo de concentración de cadmio. En ensayos previos se observó que para lograr la detección del zinc era necesario llevar el potencial hasta un valor más negativo, por esa razón para efectos de comparación bajo las mismas condiciones todos los experimentos se realizaron con un potencial de preconcentración de -1.4 V vs. Ag/AgCl, esto permitió disminuir el tiempo de preconcentración a 100 s y además se incrementó la frecuencia de la onda cuadrada a 50Hz. Los parámetros experimentales para esta etapa se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones experimentales evaluación electroquímica etapa 2.

Parámetro	Valor
Electrodos	Nafion Bi 100%, P4 Bi 50%, P4 Bi 80%, P4 Bi 100%
Metal en solución /concentración	Cu, Pb, Zn. Constante = 512 $\mu\text{g/L}$
Réplicas por cada electrodo	3
Mediciones por cada concentración	3-4
Mediciones totales por electrodo	20-24
Concentración de cadmio	0, 33, 66, 132, 260 y 506 $\mu\text{g/L}$
E deposición "E _{dep} " vs. Ag/AgCl	-1.4 V
Ventana de barrido vs. Ag/AgCl	-1.4 a 0.0 V
Tiempo de depósito "t _{dep} "(s)	100
Frecuencia SWV (Hz)	50
ΔE_p SWV (mV)	50
ΔE_s SWV (mV)	5

iii. Implementación de electrodos para cuantificación de contaminantes en aguas residuales:

En la tercera etapa se usaron los electrodos en aguas residuales industriales procedentes de los enjuagues de dos procesos de zincado: por inmersión en caliente (Zn:I) y electrolítico (Zn:E). En la figura 4.22 se presenta el diagrama de flujo de cada uno de estos procesos. La operación de enjuague después del recubrimiento de zinc se usa para remover los restos de sales impregnadas y evitar así la aparición de manchas en el recubrimiento durante su uso así como la contaminación con productos químicos por parte del usuario final.

Independientemente de las diferencias entre ambos procesos, es normal que los dos tipos de enjuagues contengan elementos contaminantes como el zinc, pero además otros

metales como el plomo y el cadmio que son impurezas comunes de la aleación de zinc comercial (máximo 0.003% según requerimientos de London Metal Exchange). La normatividad vigente para Colombia en materia de vertimientos es la resolución 631 de 2015 expedida por el Ministerio del Medio Ambiente, la cual establece que los niveles máximos permitidos para los vertimientos de este tipo de industrias son: Zn 3.0 mg/L, Cd 0.05 mg/L y Pb 0.2 mg/L. A pesar de estar en porcentajes muy bajos en el zinc, teniendo en cuenta los volúmenes que se manejan, estos elementos siempre aparecen en concentraciones cercanas a los mg/L (ppm) en las aguas residuales de este tipo de procesos como se observa en la Tabla 11 correspondiente a la caracterización realizada a las aguas de enjuague antes y después del tratamiento.

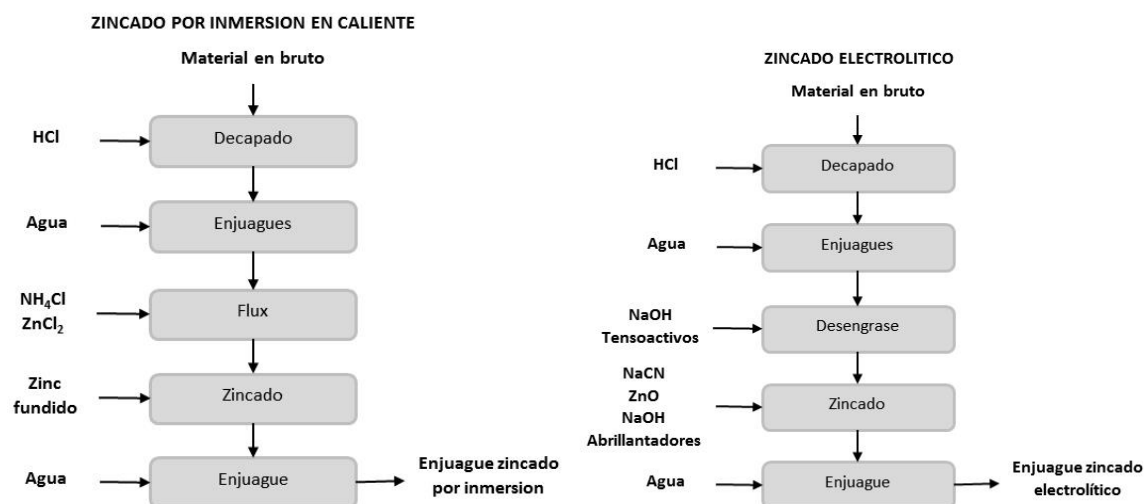


Figura 4.22 Diagrama de flujo procesos de zincado por inmersión en caliente y electrolítico.

Para la evaluación de los nanocompositos durante esta etapa se realizaron dos tipos de experimentos. Uno para cuantificar la concentración de metales en el agua residual tratada, para lo cual se realizaron mediciones del agua como proviene de la planta de tratamiento de cada industria a la cual posteriormente se le hicieron adiciones sucesivas de cada uno de los metales empleando soluciones de concentración conocida.

Otro tipo de experimento fue emplear los electrodos como sensor para evaluar la mejor alternativa de tratamiento del agua residual de cada uno de los procesos. Los tratamientos consistieron en ajustar el pH del agua residual en diferentes valores desde 8 hasta 10 unidades y repetir el procedimiento realizado habitualmente en cada empresa, posteriormente el agua se filtró con papel cuantitativo grado 391 ($2-3 \mu m$) y finalmente se llevó a pH <3.0 unidades con ácido clorhídrico para la medición electroquímica. Las condiciones experimentales de esta etapa se presentan en la Tabla 12.

Tabla 11. Caracterización de aguas de enjuague procedentes de los dos procesos de zincado.

Parámetro	Unidades	Zincado por:		Electrolítico	
		Inmersión Cruda	Inmersión Tratada	Cruda	Tratada
pH	--	5.0	8	11	9
Conductividad	mS cm ²	1.34	2.5	>1000	>1000
Zinc	mg/L	7,75	1.30	7,82	1.75
Plomo	µg/L	78	<1	25	<1
Cadmio	µg/L	4	<1	6	<1
Hierro	mg/L	>0.001	---	8.9	<0. 1

Tabla 12. Condiciones experimentales evaluación electroquímica etapa 3.

Parámetro	Valor
Electrodos para zincado:	
Inmersión	Nafion Bi 100% y P4 Bi 100%
Electrolítico	P4 Bi 50% y P4 Bi 80%
Réplicas por cada electrodo	3
Mediciones por cada composición	3-4
Adición de metal*:	Cd : 33, 66, 132, 260 y 506 µg/L Pb: 33, 66, 132, 260 y 506 µg/L Zn: 0.33, 0.66, 1.32, 2.6 y 5.06 mg/L
pH de tratamiento del agua**	Cruda, 8, 9 y 10 unidades.
E deposición "E _{dep} " vs. Ag/AgCl	-1.4 V
Ventana de barrido vs. Ag/AgCl	-1.4 a 0.0 V
Tiempo de depósito "t _{dep} "(s)	100
Frecuencia SWV (Hz)	50
ΔE _p SWV (mV)	50
ΔE _s SWV (mV)	5

*Experimento cuantificación de metales agua planta de tratamiento.

**Experimento evaluación pH de tratamiento.

4.4.3 Simulación numérica.

Para complementar el análisis se hizo la simulación numérica del proceso de preconcentración y redisolución mediante voltametría de onda cuadrada. Se plantearon las ecuaciones de transferencia de masa con las condiciones de frontera adecuadas para diferentes situaciones, la solución del sistema de ecuaciones se realizó por el método de diferencias finitas empelando constantes adimensionales [61], [133], [134], la representación del sistema se presenta en la Figura 41.

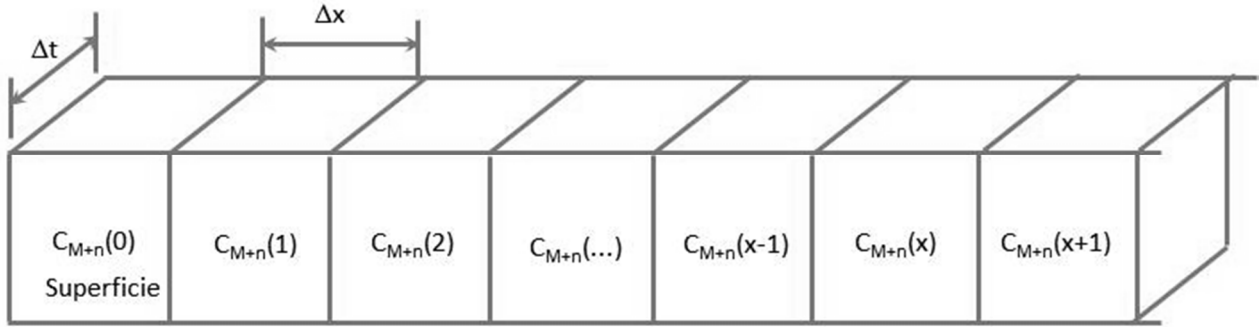
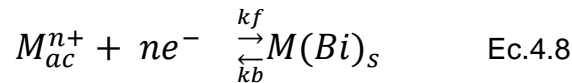


Figura 41. Esquema del modelo de diferencias finitas, perfil de concentración.

La respuesta de la onda cuadrada en función de la variación de los parámetros cinéticos como (constantes de velocidad), electrones transferidos, coeficientes de difusión entre otros, se usó para comparar y dar un enfoque desde el punto de vista fisicoquímico a los fenómenos observados mediante los resultados obtenidos. Las principales ecuaciones empleadas para el planteamiento del modelo se presentan a continuación:

Etapas de preconcentración y redisolución dadas por la reacción:



Con, k_f constante de reducción y k_b constante de oxidación, el flujo de la especie oxidada en ausencia de convección y migración está dado por la primera ley de Fick:

$$J_{M^{n+}}(x, t) = -D \frac{\partial C_{M^{n+}}(x, t)}{\partial x} \quad \text{Ec.4.9}$$

En diferencias finitas:

$$J_{M^{n+}}(x, t) = -\frac{D}{\Delta x} [C_{M^{n+}}(x + \Delta x/2, t) - C_{M^{n+}}(x - \Delta x/2, t)] \quad \text{Ec.4.10}$$

La concentración de la especie oxidada en función del tiempo está dada por la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_{M^{n+}}(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{M^{n+}}(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{Ec.4.11}$$

Expresado en diferencias finitas:

$$\frac{C_{M^{n+}}(x, t + \Delta t) - C_{M^{n+}}(x, t)}{\Delta t} = D \frac{[C_{M^{n+}}(x + \Delta x, t) - 2C_{M^{n+}}(x, t) + C_{M^{n+}}(x - \Delta x, t)]}{\Delta x^2}$$

Ec.4.12

La corriente está dada por el flujo de la especie oxidada:

$$D \frac{\partial C_{M^{n+}}}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{I(t)}{n F A} \quad \text{Ec.4.13}$$

Y a su vez por el cambio en concentración de la especie reducida sobre la superficie (Γ_M):

$$\frac{d\Gamma_M(t)}{dt} = \frac{I(t)}{n F A} \quad \text{Ec.4.14}$$

Otras condiciones de frontera, al inicio de la etapa de preconcentración:

$$t = 0, x \geq 0: \quad C_{M^{n+}}(x, 0) = C_{M^{n+}}^*; \quad d\Gamma_M(0) = 0 \quad \text{Ec.4.15 - 4.16}$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad C_{M^{n+}}(x, t) = C_{M^{n+}}^* \quad \text{Ec.4.17}$$

$C_{M^{n+}}^*$ es la concentración inicial en la solución, al iniciar la redisolución mediante SWV las condiciones de frontera (concentraciones sobre y cerca de la superficie en la capa límite) estarán dadas por el resultado del cálculo al final de la etapa de preconcentración y serán las condiciones de frontera para la nueva solución del sistema de ecuaciones.

Para una cinética heterogénea:

$$\frac{I(t)}{n F A} = k_f C_{M^{n+}}(1, t) - k_b r_{S/V} \Gamma_M(t) \quad \text{Ec.4.18}$$

$$k_f = k^0 e^{-\alpha F(E(t) - E^0)} \quad \text{Ec.4.19}$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha)F(E(t) - E^0)} \quad \text{Ec.4.20}$$

Donde, $C_{M^{n+}}(1, t)$ es la concentración cerca de la superficie (en el primer cajón, $x=1$ en la simulación), $r_{S/V}$ es un factor de relación entre la superficie del electrodo y el volumen de electrolito que además ajusta las unidades de concentración ($r_{S/V} \ll 1$), k^0 es el factor de frecuencia, α es el coeficiente de transferencia de carga, E es el potencial al tiempo t del electrodo y E^0 el potencial formal de reducción.

Durante la etapa de preconcentración el potencial varía en función del tiempo según la ecuación:

$$E(t) = E(0) - vt \quad \text{Ec.4.21}$$

v es la velocidad de barrido y $E(0)$ el potencial inicial. Durante la etapa de redisolución mediante una onda cuadrada el potencial varía según la ecuación:

$$E_m = E(0) - \left[\text{Entero} \left(\frac{m+1}{2} \right) - 1 \right] \Delta E_s + (-1)^m \Delta E_s \quad \text{Ec.4.22}$$

Para $m \geq 1$, donde m corresponde a un número entero que representa cada medio ciclo de la onda cuadrada (τ) durante el barrido desde $E(0)$, ΔE_s es el paso de la rampa DC y ΔE_p la altura del pulso AC.

5 RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la fase experimental. Inicialmente se presentan los relacionados con la síntesis de la matriz polimérica, aunque en algunas partes se hace referencia a los resultados preliminares de los polímeros producidos por suspensión en general se tratan las observaciones realizadas sobre los polímeros producidos por emulsión.

En la segunda sección se presenta lo referente a la síntesis de los nanocompositos y la estabilidad de las nanopartículas en suspensión, posteriormente se presenta la caracterización estructural de los nanocompositos seleccionados para producir las películas.

Finalmente se encuentran los resultados de la caracterización electroquímica donde se usaron los nanocompositos para cuantificar metales bajo diferentes condiciones y diferentes ambientes químicos.

5.1 SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LA MATRIZ POLIMERICA

5.1.1 Síntesis y Morfología de terpolímeros producidos por emulsión.

Los resultados del seguimiento de la reacción de los polímeros obtenidos por emulsión realizados por dispersión de luz dinámica y por gravimetría tomando alícuotas a diferentes tiempos, se presentan en la Figura 42.

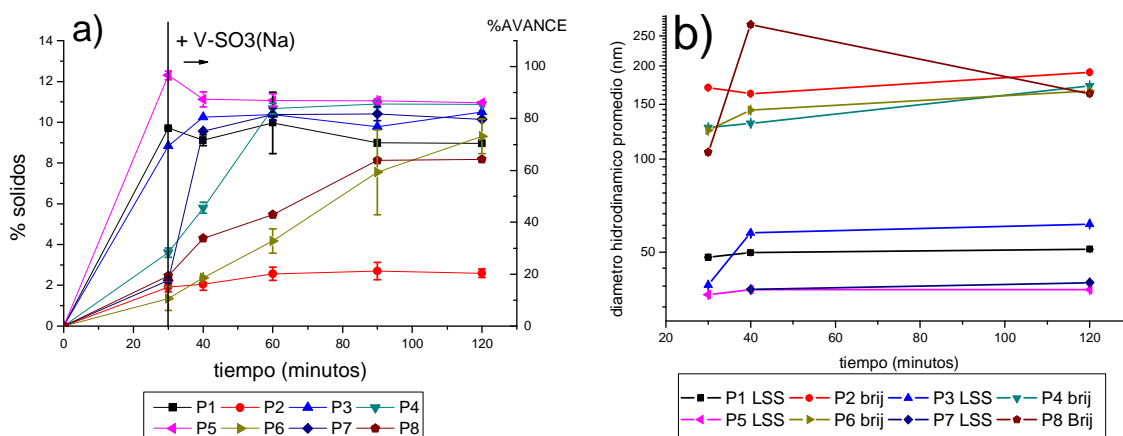


Figura 42. Seguimiento de la reacción de polimerización por emulsión; a) Gravimétrico, b) Dispersión de luz dinámica (DLS).

En la Figura 42a, se observa que para la primera muestra que fue tomada a los 30 minutos (justo antes de adicionar el monómero vinil-bencen-sulfonato de sodio V-SO₃), los polímeros producidos con el tensoactivo iónico LSS como agente de emulsión ya presentaban en general una rápida conversión mayor al 80%, mientras que en los producidos con Brij35 únicamente después de adicionar el monómero sulfonado se incrementó la velocidad de reacción. Al final de los 120 minutos de síntesis únicamente el polímero 2 tuvo un bajo porcentaje de avance (20% aproximadamente), este polímero correspondió a uno de los sintetizados con Brij 35 y con los menores porcentajes de

monómero sulfonado y de iniciador, este bajo porcentaje de conversión dio como resultado un material tipo gel que fue descartado como matriz de las nanopartículas por no presentar estabilidad dimensional.

En la Figura 42b se presenta el diámetro hidrodinámico de las partículas de polímero, los valores obtenidos para estos latex concuerdan con el orden de magnitud reportado para este tipo de polimerización [126]. Se observó que después de la adición del monómero sulfonado se incrementó levemente el diámetro de partícula pero no ocurrieron más cambios significativos al transcurrir el resto de la reacción. Únicamente se observó una diferencia significativa entre el tamaño de partícula de los polímeros obtenidos con diferente clase de tensoactivo, del orden de 30-50nm para el LSS y de 100 -200 nm para el Brij.

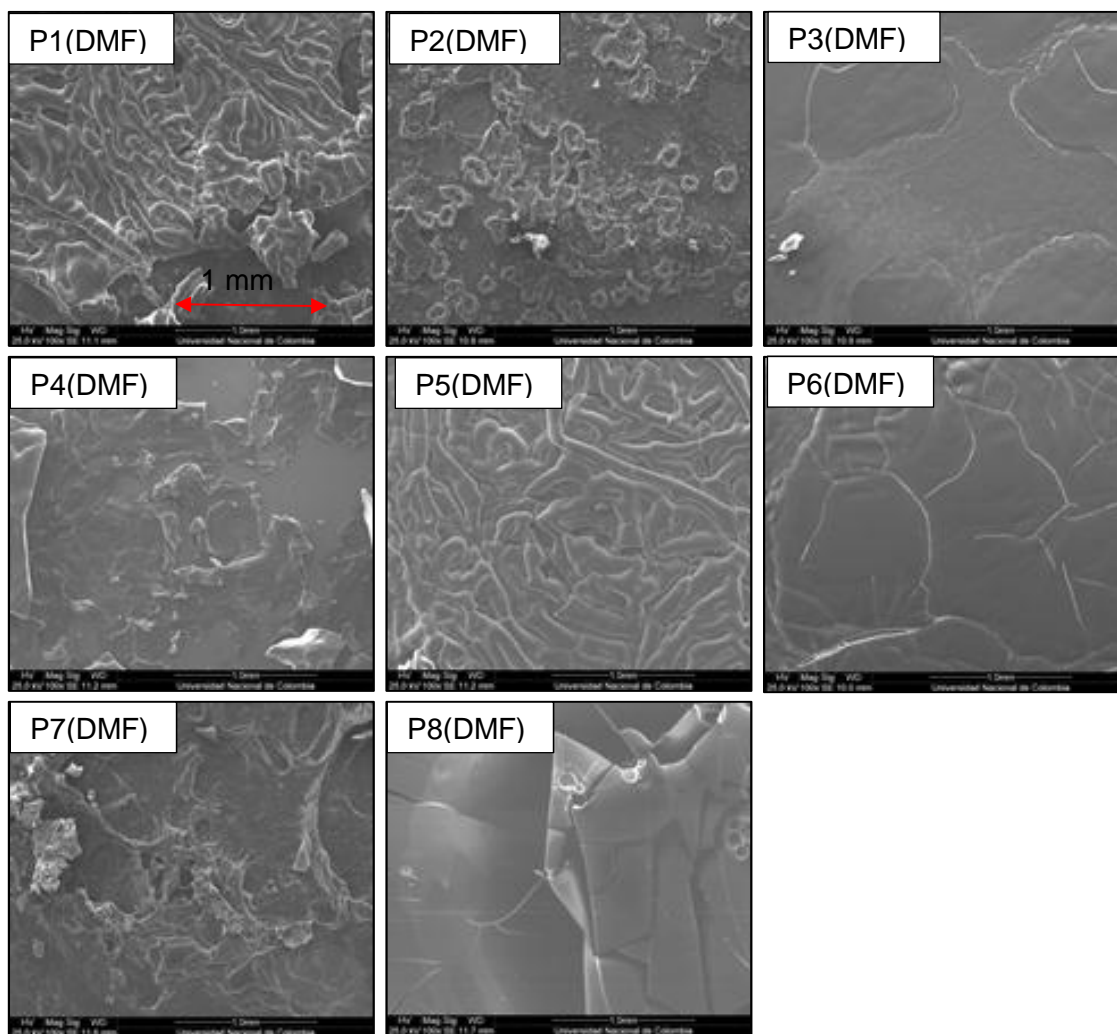


Figura 43. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de películas de terpolímeros disueltos en DMF a 100X.

Después de evaporar la fase acuosa de los polímeros la apariencia de estos materiales fue de películas frágiles o en algunos casos polvos o filamentos. En la Figura 43 se presentan las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas obtenidas

a partir de los polímeros disueltos DMF y en la Figura 44 algunas imágenes de polímeros disueltos en agua y en DMF con asistencia de ultrasonido, así como del polímero P4 y del nafion modificados por la adición de tensoactivo Brij.

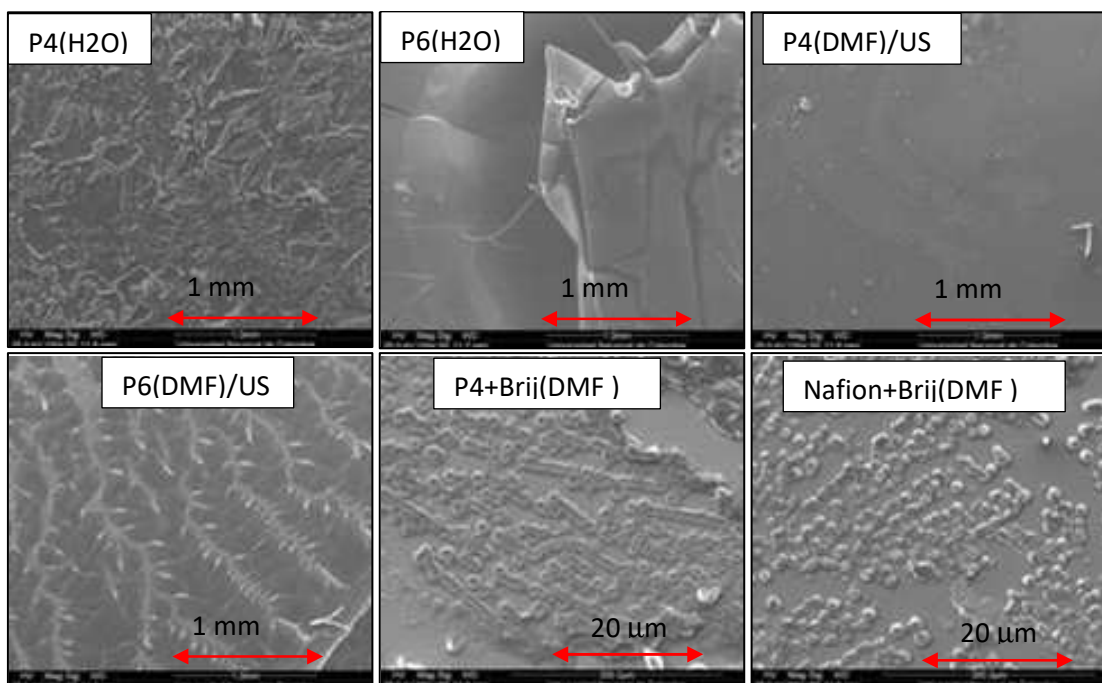


Figura 44. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de películas de algunos terpolímeros disueltos agua y en DMF.

En general se observaron morfologías diferentes para cada polímero, aunque algunas de ellas presentaron alguna similitud, la más evidente se observó entre los polímeros P1 y P5 que son materiales con una composición similar pero para el P5 es uso mayor contenido de iniciador. También se encontraron diferencias morfológicas para las películas de un mismo polímero disuelto en agua y en dimetilformamida, lo cual evidencia diferentes fases del polímero que se disuelven en cada solvente. El cambio de morfología ocasionado por la mezcla de los polímeros P4 y nafion con tensoactivo brij fue evidente y dio como resultado una superficie similar a la del polímero 2 que fue el que tuvo bajo avance de reacción. Probablemente en los otros polímeros formulados con brij existe otro tipo de interacción entre la matriz polimérica y el tensoactivo no iónico originada durante el proceso de polimerización [135].

Al observar algunos de los polímeros con 5000 aumentos, fue posible ver otras similitudes entre estos materiales como se presenta en las imágenes de microscopía electrónica de la Figura 45, donde se puede observar que a este nivel la morfología en forma de agujas fue similar a la obtenida para los copolímeros obtenidos por polimerización en suspensión.

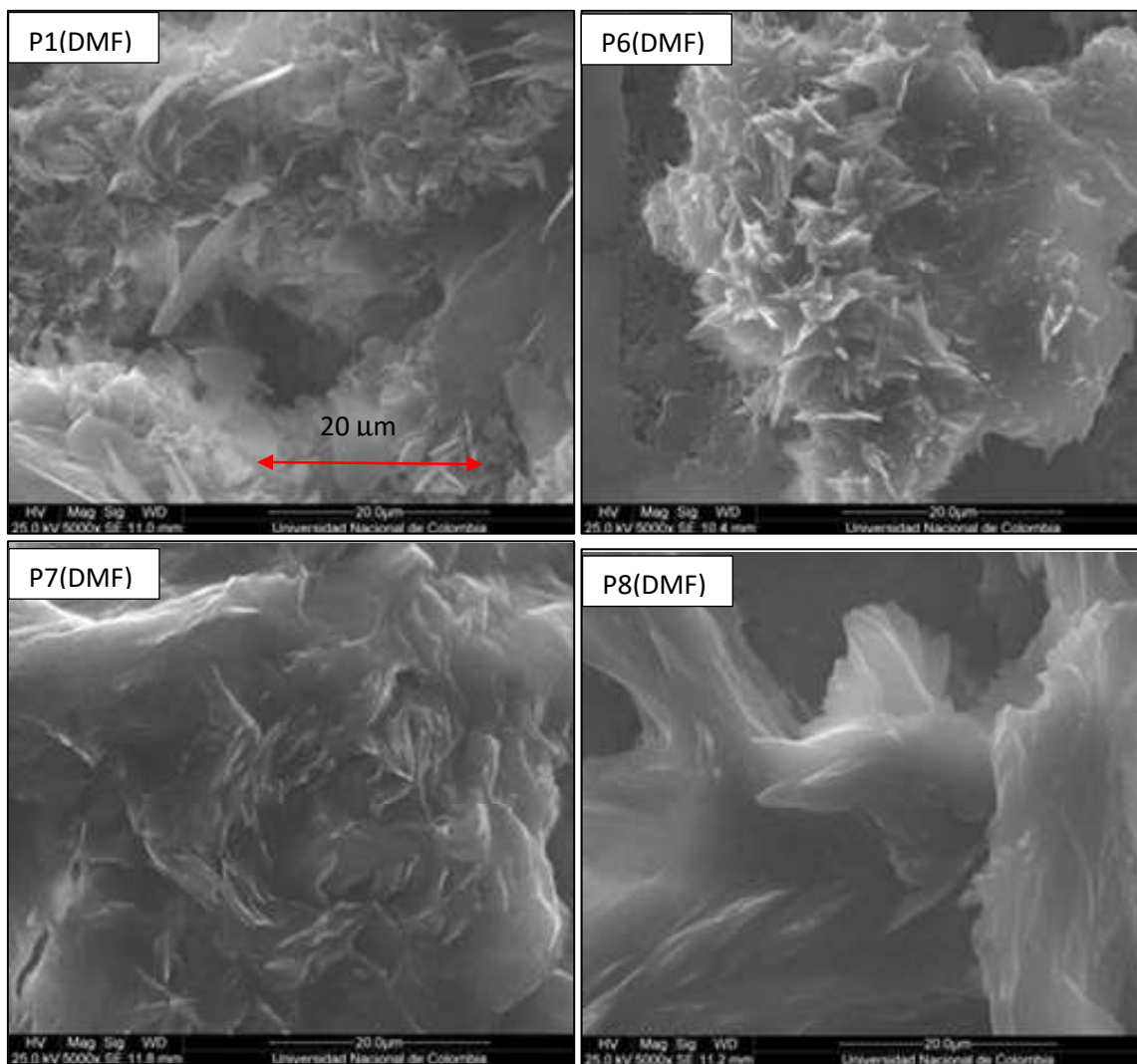


Figura 45. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de películas de terpolímeros a 5000X

5.1.2 Estructura química

En la Figura 46 se presentan los espectros de infrarrojo de algunos de los precursores usados para la síntesis de los polímeros, así como del poliestireno y del nafion. Para los diferentes materiales se observaron las bandas características de cada uno como lo son:

- Alcanos perfluorados entre 1200-1250 cm^{-1} para el nafion.
- Eteres alifáticos entre 1050-1150 cm^{-1} para el brij.
- Ácidos sulfónicos aromáticos a 1200 y 1140 cm^{-1} en el vinil vences sulfonato de sodio.
- Hidrocarburos aromáticos monosustituídos entre 3000-3100 cm^{-1} y entre 1600-2000 para el poliestireno.

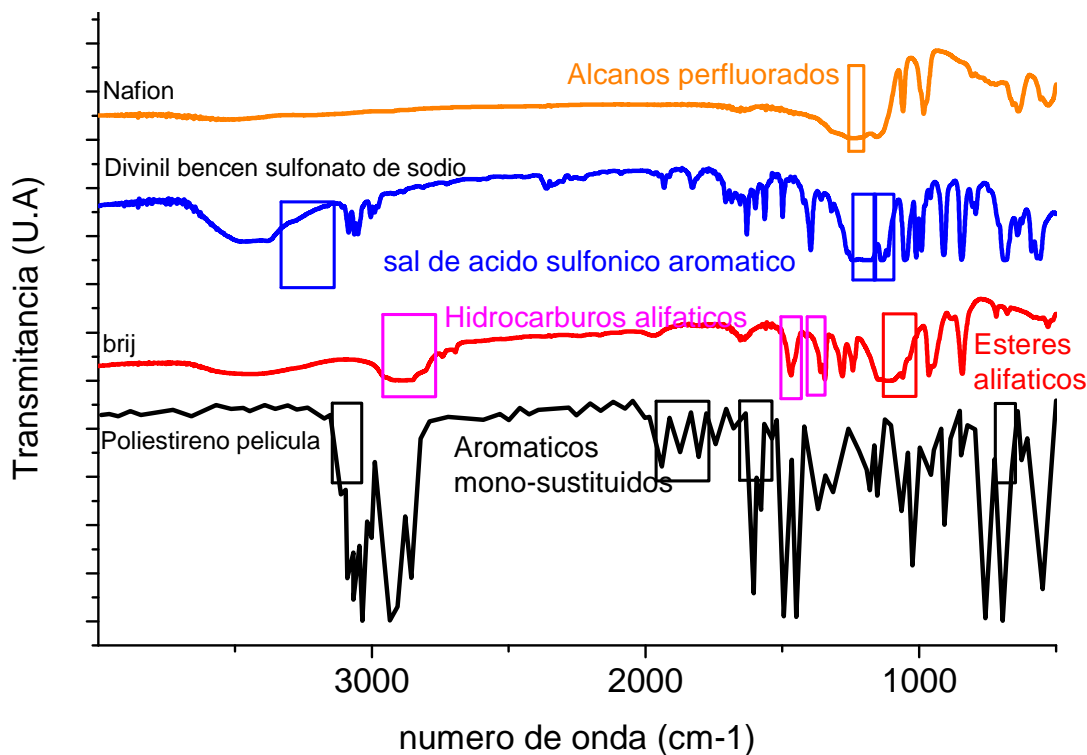


Figura 46. Espectros de transmisión en infrarrojo para precursores orgánicos (polierstireno película: patrón tomado del software del equipo).

En la Figura 47 se presentan los espectros de infrarrojo de algunos de los polímeros obtenidos por suspensión y en la Figura 48 de los polímeros por emulsión. Para los polímeros sulfonados producidos por suspensión, únicamente se observaron de forma clara las bandas del grupo sulfónico para el polímero P5S4, no se observaron las bandas fuertes cercanas a 1600 cm^{-1} que dan evidencia de la estructura del anillo aromático sustituida por el grupo polar sulfonato, lo cual confirma el bajo grado de sulfonación de estos polímeros como se observó también por titulación (ANEXO 2).

Todos los polímeros producidos por emulsión exceptuando el polímero 2 presentaron espectros similares. Se observaron las bandas características de los grupos aromáticos bencénicos en 696 y 840 cm^{-1} (vibración de aleteo fuera del plano de la molécula de benceno), así como las comprendidas entre $1700\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ (bandas de combinación) y entre $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ (tensión del enlace Csp²-H), también una banda fuerte característica de la sustitución del aromático por un grupo polar en 1600 cm^{-1} , y por último las características bandas de tensión del enlace S=O a 1130 y 1190 cm^{-1} .

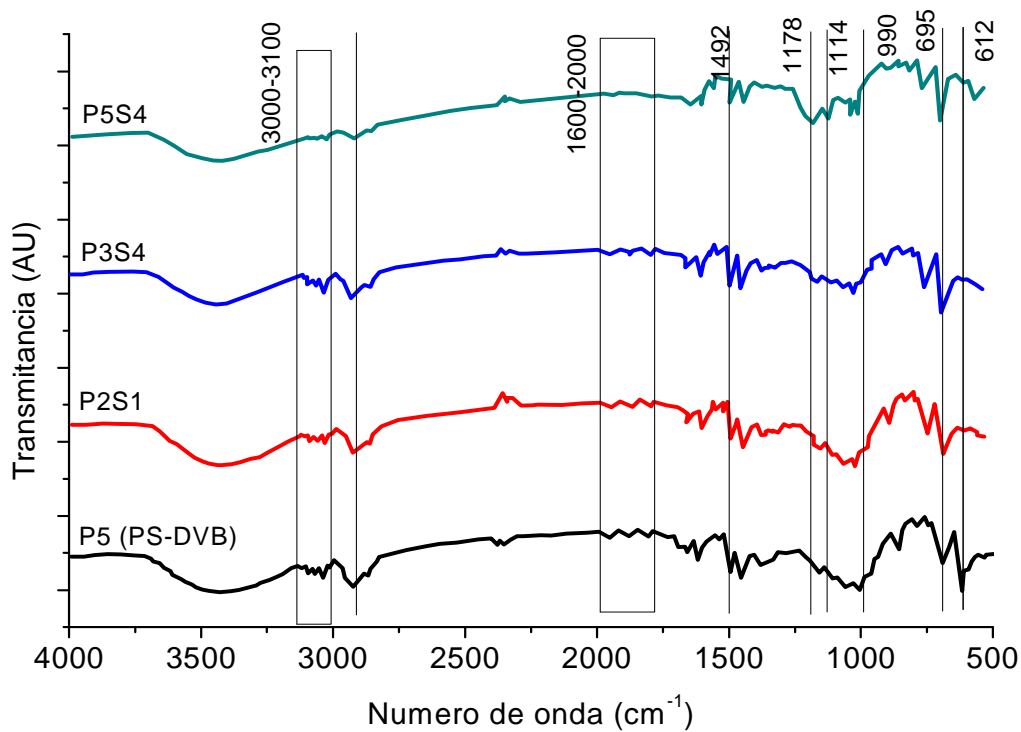


Figura 47. Espectros de transmisión en infrarrojo para copolímeros seleccionados sintetizados por suspensión.

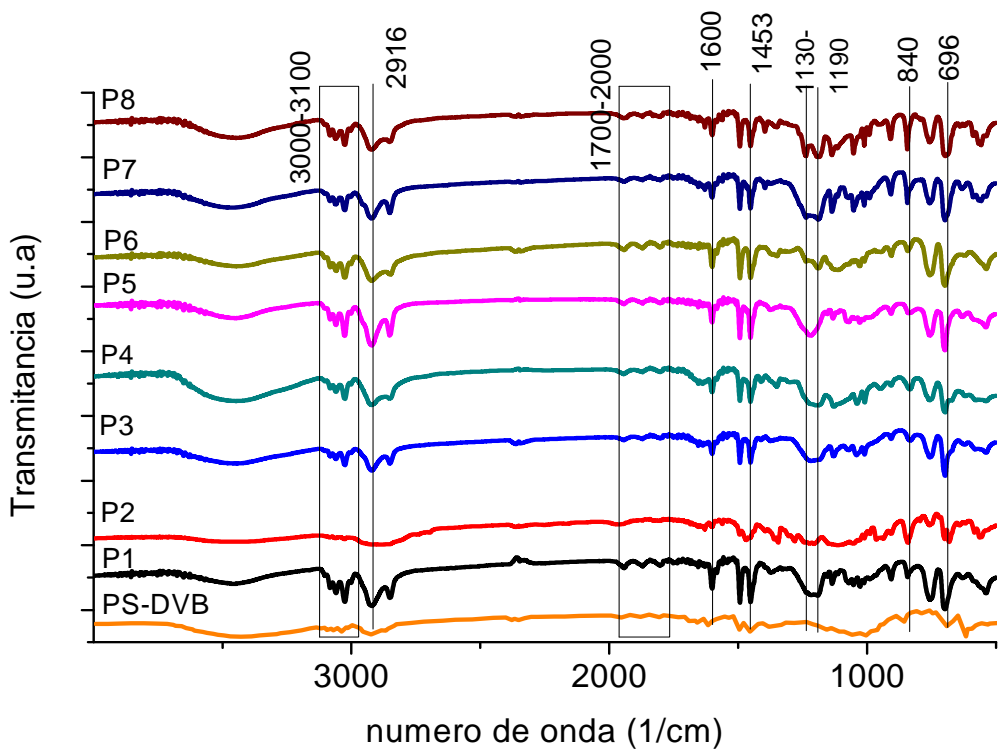


Figura 48. Espectros de transmisión en infrarrojo para ter polímeros sintetizados por emulsión.

En la Figura 49 se presentan los espectros de XPS para el polímero P4, en el espectro de baja resolución se pueden observar los elementos componentes de la mezcla reactiva como Sodio, Oxígeno, Carbón y Azufre. En los espectros de alta resolución se pueden ver los diferentes ambientes químicos para cada uno de estos elementos.

Para el caso del carbón se ajustaron 4 picos para los enlaces: C-C del anillo a 284.7 eV, C-C de la cadena vinílica en 285.3 eV, C-S de la sustitución del aromático en 285.5 eV y C-O del grupo éter del tensoactivo en 286.6 eV, las posiciones de los picos correspondientes a la cadena de polímero se tomaron con base a información reportada para esta clase de polímero [131], [136].

Para el oxígeno se ajustaron dos picos para los enlaces del polímero O-Na en 530.7 eV y O-S en 531.7 eV, un pico para los enlaces O-C del tensoactivo en 532.9 eV así como dos picos adicionales para enlaces -OH que pueden estar en diferentes ambientes y aparecen a energías del orden de 535 eV.

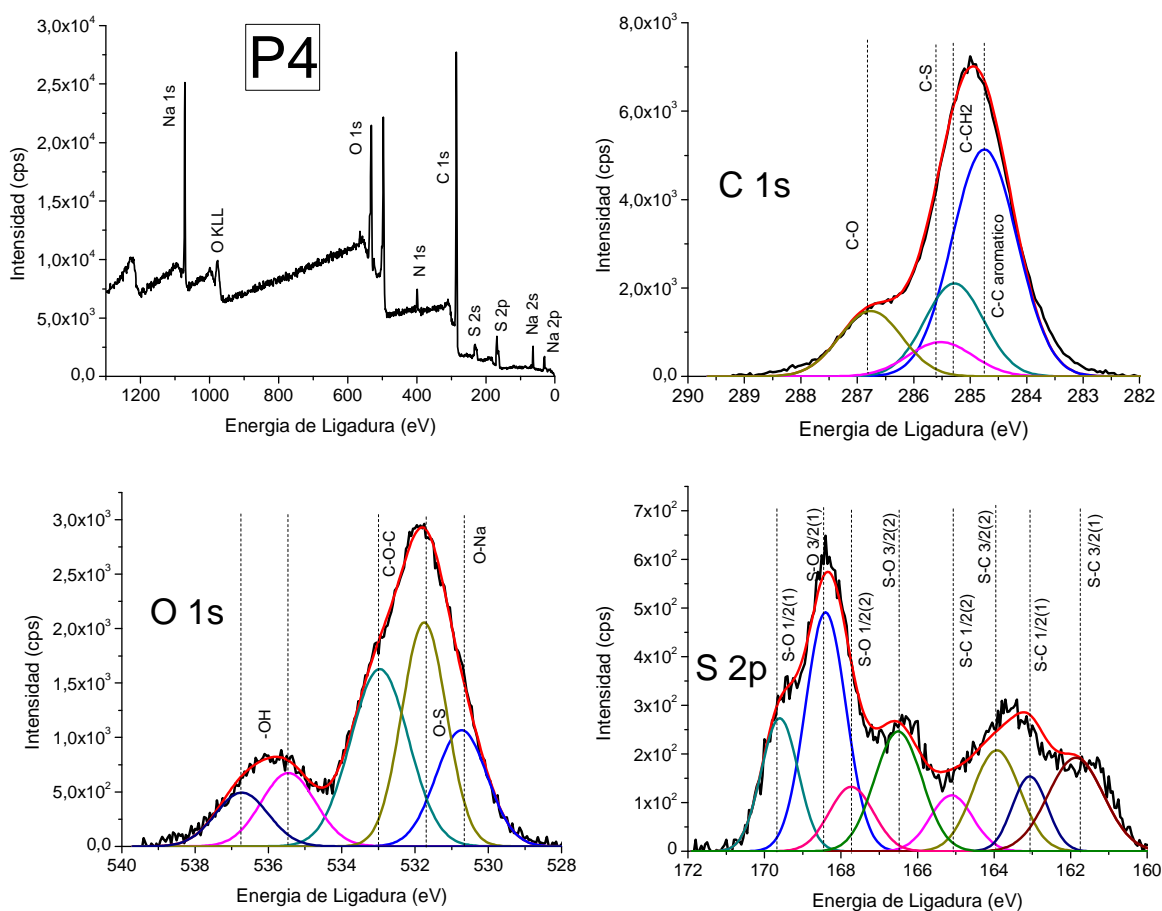


Figura 49. Espectros de XPS para el polímero P4: baja resolución, C1s, O1s y S2p.

Para el azufre se observó un pico muy ancho donde aparentemente hay muchos ambientes químicos, teniendo en cuenta el doblete con separación de 1.2 eV para los niveles $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ y la relación de áreas 1:2, se realizó la deconvolución la cual se volvió muy compleja. El ajuste coincidió con 4 dobletes de los cuales dos corresponden con las

energías típicas de enlaces S-O cercanas a los 168 eV y dos a las energías de enlaces tipo S-C cercanas a los 163-164 eV [131], [136].

5.1.3. Solubilidad

En la Tabla 13 se presentan los resultados de las pruebas de solubilidad en agua y en dimetilformamida. Se puede observar como la mayoría de los terpolímeros presentaron una mayor solubilidad en dimetilformamida que en agua, la cual es una característica deseada para la posterior síntesis del nanocomposito así como para la aplicación como electrodo donde la matriz protectora de las partículas no debe disolverse en el medio acuoso. La fracción soluble de estos terpolímeros fue en general mucho mayor a la obtenida para los polímeros por suspensión por lo que se cumplió uno de los objetivos propuestos para sintetizar estos polímeros, es decir que desde ese punto de vista, estos materiales presentaron mejor prospectiva para ser usados como matriz del nanocomposito y estabilizar las nanopartículas en suspensión.

Tabla 13. Solubilidad de terpolímeros en agua y en dimetilformamida

Polímero	% solubilidad en Agua	Apariencia películas a partir de Agua	% solubilidad en DMF	Apariencia películas a partir de DMF
P1	7 ± 6	Película	92 ± 15	Ampollas
P2	63 ± 2	Película blanda (gel)	75 ± 10	Película blanda
P3	20 ± 11	No adherente	45 ± 6	Película translúcida
P4	33 ± 15	Película translúcida	91 ± 8	Película translúcida
P5	13 ± 5	Poco adherente	96 ± 7	Película amarilla
P6	7 ± 6	Poco adherente	59 ± 16	Película translúcida
P7	43 ± 2	Película blanca	76 ± 14	Ampollas
P8	36 ± 4	Polvo no adherente	39 ± 19	Polvo no adherente

Los resultados fueron analizados estadísticamente mediante el software MINITAB 14 y se presentan en el ANEXO 3. Para la solubilidad en DMF se observó que la composición del monómero V-SO₃⁻ es significativa para un valor de $\alpha=0.1$, lo que concuerda con lo observado previamente cuando se sintetizaron los copolímeros por suspensión, además que en esta ocasión como se usaron porcentajes más bajos de DVB, esta variable ya no afectó significativamente la respuesta, igualmente ocurrió con las dos nuevas variables involucradas: clase de tensoactivo y sus concentración.

Con respecto a la solubilidad en agua las diferencias observadas fueron menores y ninguna variable del proceso tuvo importancia significativa en la respuesta, sin embargo el efecto principal correspondió al porcentaje de tensoactivo. Esto se podría explicar teniendo en cuenta que el polímero original formaba una emulsión en agua y con un

mayor porcentaje de tensoactivo es probable que se forme una emulsión más estable nuevamente.

De los polímeros obtenidos con el tensoactivo LSS: P1, P5 y P7, presentaron una alta solubilidad (>60%) en DMF y formaron una película después de evaporar el solvente, sin embargo el polímero P7 se descartó para usarlo en el nanocomposito ya que también presento alta solubilidad en agua (43%). De los polímeros obtenidos con tensoactivo no iónico Brij: P2, P4 y P6 presentaron los mayores valores de solubilidad en DMF (>60%), sin embargo el P2 también presento alta solubilidad en agua (>60%) esto sumado a su bajo valor de avance de la reacción (ya discutido anteriormente) hicieron que este fuese descartado también. Los polímeros P8 y P3 se descartaron por presentar baja solubilidad en DMF (<50%). Finalmente solo los polímeros P1, P5, P4 y P6 se usaron para hacer pruebas en la síntesis de nanopartículas de bismuto y estaño.

5.1.4 Conclusiones

- Se obtuvieron terpolímeros por la técnica de polimerización en emulsión empleando el monómero vinil-becen sulfonato de sodio que presentaron una mayor solubilidad en DMF que sus pares producidos por suspensión y sulfonación.
- Los polímeros presentaron en general diferentes morfologías aunque sus estructuras químicas son similares como se observó mediante las técnicas SEM e IR. El grupo químico sulfonato aparentemente presenta un ambiente químico complejo como se pudo observar de los espectros de XPS.
- A partir de pruebas de solubilidad en agua y DMF se seleccionaron los polímeros P1, P5, P4 y P6 como candidatos para estabilizantes de las nanopartículas metálicas.
- Según el análisis del diseño experimental la variable que más afectó la solubilidad del polímero en DMF fue el contenido del monómero sulfonado por lo que se recomienda optimizar este parámetro en futuros trabajos.

5.2 SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOCOMPOSITOS

5.2.1 Estabilidad de las suspensiones de nanocomposito - diámetro hidrodinámico de sistema metal-polímero-tensoactivo.

Al realizar la reacción de reducción de las sales metálicas en DMF sin ningún tipo de estabilizante se producían partículas que sedimentaban a los pocos segundos después de finalizar la mezcla con ultrasonido, el material precipitado se analizó por DSC y los resultados se presentan en la Figura 50. Se puede ver el cambio de fase para ambos metales con un punto de fusión de 508.8 K para el estaño y 543.5K para el bismuto, estos valores son cercanos a lo reportado (505K para Sn y 544.3K para Bi) con lo que se verificó que la reacción de reducción de las sales de bismuto y estaño en dimetilformamida si producía partículas metálicas.

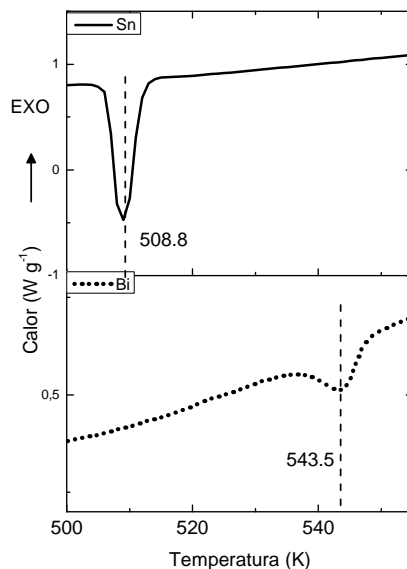


Figura 50. Ensayos DSC de precipitados metálicos producidos a partir de cloruro de bismuto/estaño y boro hidruro de sodio sin adición de polímero ni tensoactivo estabilizantes.

El procedimiento estandarizado para producir las nanopartículas (descrito en el capítulo anterior) se llevó a cabo usando los polímeros que fueron seleccionados por su mayor solubilidad en dimetilformamida: P1, P4, P5 y P6. A pesar de que se ha reportado el uso de lauril sulfato de sodio como estabilizante de nanopartículas de bismuto [137], al realizar los experimentos con los polímeros sintetizados con el tensoactivo iónico LSS (P1 y P5) se observó que la sedimentación del metal ocurría rápidamente es decir que estos no lograron estabilizar las nanopartículas tan efectivamente, también se usaron los polímeros en su forma ácida y se obtuvieron resultados similares.

Al emplear los polímeros P4 y P6 así como la resina nafion, fue posible estabilizar las nanopartículas de bismuto o estaño por separado, estas suspensiones duraban sin sedimentar periodos de tiempo del orden de unas horas a días, por lo que el plan de experimentos de superficie de respuesta se desarrolló únicamente con esos tres materiales.

En las Figura 51 y Figura 52 se presentan las superficies de respuesta obtenidas para el diámetro hidrodinámico medio " Z_{ave} " en función de las variables de estudio: Contenido de metal total en la solución [mM], Contenido de Brij (‰) y relación Bi/Sn (fracción atómica), algunas de las formulaciones empleadas con el polímero P6 donde se usaba mezcla de bismuto y estaño no fueron estables y no se pudieron tomar todas las mediciones por eso no se presenta la gráfica correspondiente.

Es importante recordar que la medición obtenida por esta técnica no es exclusivamente del tamaño de las partículas metálicas sino del conjunto formado entre: metal - polímero - tensoactivo en suspensión, sin embargo una distribución de tamaños de orden nanométrico es un buen indicador de que las partículas metálicas son también pequeñas.

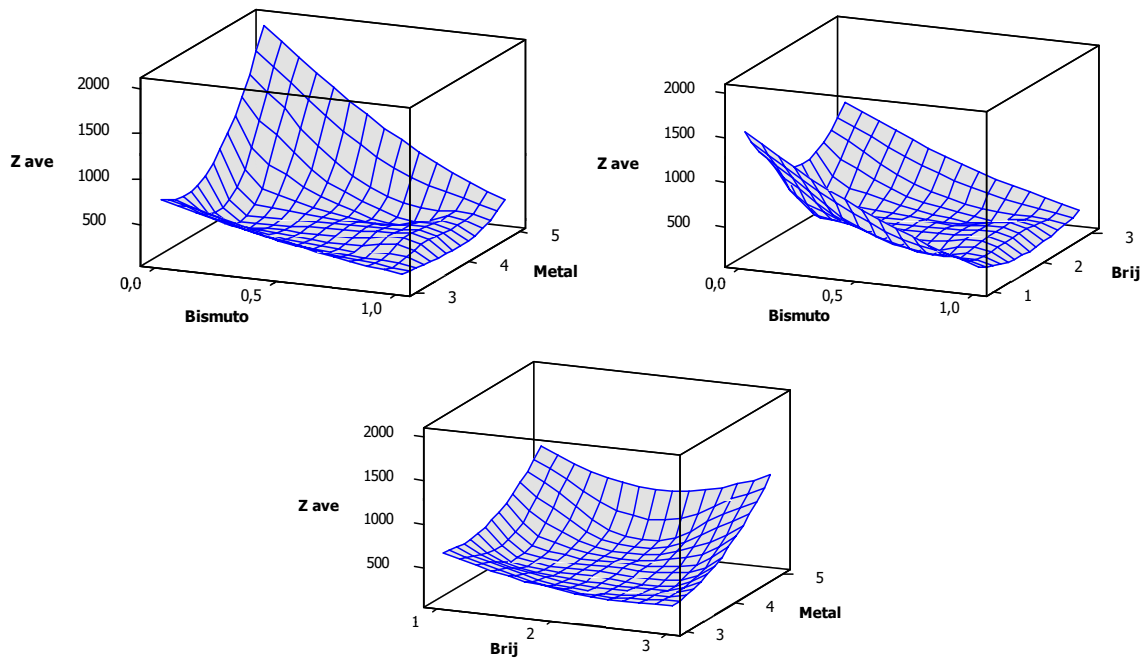


Figura 51. Diámetro hidrodinámico promedio (Z_{ave}/nm) para nanopartículas estabilizadas con el polímero P4 (30%VSO₃⁻) en función de: concentración de metal en solución [mM], contenido de brij ‰ y contenido de bismuto (at).

El análisis estadístico del diseño de superficie de respuesta completo se presenta en el ANEXO 3. Para cumplir con el requisito de normalidad y poder realizar el análisis la variable de respuesta tuvo que ser transformada lo que indica que la relación no es lineal. Para los polímeros P4 y nafion, tanto la relación bismuto/estaño como la concentración total de metal en solución fueron las variables que afectaron la respuesta de manera significativa a un valor de $\alpha=0.05$.

Con respecto a la interacción entre polímero-metal, se pudo observar un comportamiento diferente para cada uno de los polímeros empleados. Para el polímero P4 los menores tamaños de partícula se obtuvieron con las mezclas de mayor contenido de bismuto mientras que para el nafion se presentó la situación inversa. Por otra parte y como era de esperarse, el aumento en el contenido total de metal se vio reflejado en un aumento del tamaño de partícula para ambos casos, pues a mayor cantidad de metal es más probable que se dé la interacción y coalición entre partículas para formar aglomerados de mayor tamaño [23], este efecto fue más evidente cuando se trabajó en los extremos de composición, con alto contenido de estaño para el polímero P4 y alto contenido de bismuto para el nafion.

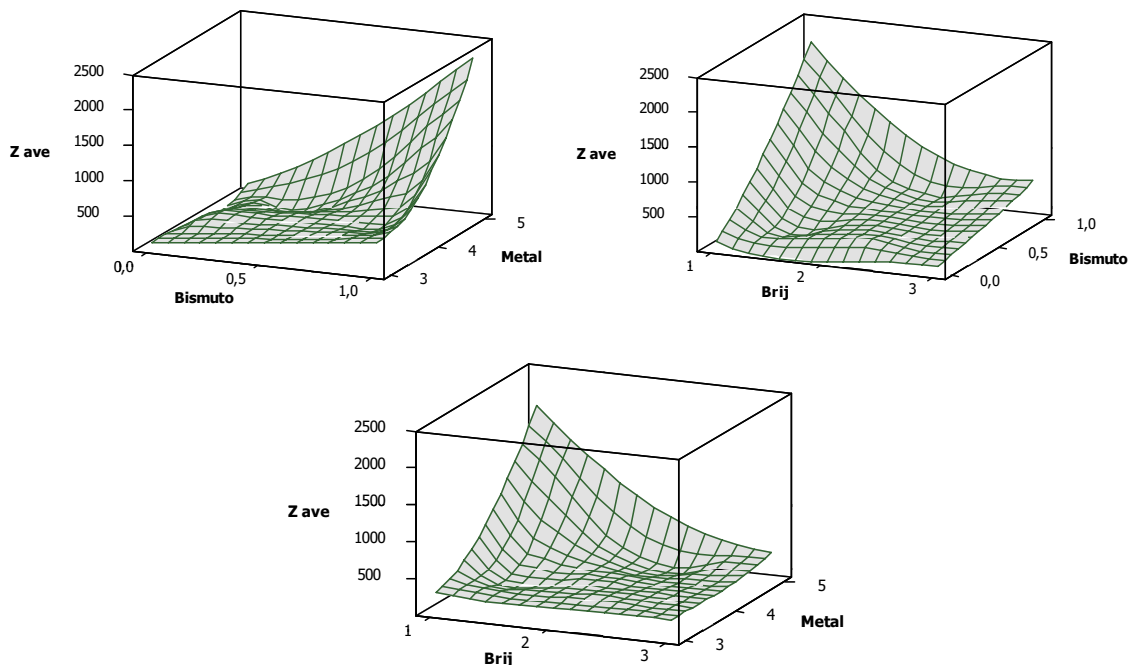


Figura 52. Diámetro hidrodinámico promedio (Z_{ave}/nm) para nanopartículas estabilizadas con nafion en función de: concentración de metal en solución [mM], contenido de brij % y contenido de bismuto (at).

Estadísticamente el contenido de brij fue el factor que menos afectó el tamaño de las partículas en ambos tipos de polímero empleado ($P > 0,3$ ANEXO 3). Sin embargo, visualmente es posible observar que cuando se usó el polímero nafion a las condiciones de mayor contenido de metal, si es evidente que hay un efecto del tensoactivo el cual favoreció la formación de partículas de menor tamaño al igual que se ha observado en otros trabajos donde se usan tensoactivos en altas concentraciones para promover una estabilización electrostática y una estrecha distribución de tamaños de partícula [24], [25], [37].

En las Figura 53 y 54, se presentan los resultados del índice de polidispersidad de las suspensiones de los polímeros P4 y nafion. Para el caso del polímero P4 se observó una mayor dispersidad con valores cercanos a 0.5 y a veces casi la unidad en las formulaciones con mayor contenido de metal, el análisis estadístico para este polímero no se realizó pues no se obtuvo normalidad a pesar de transformar la variable.

Para las nanopartículas estabilizadas con nafion se obtuvieron valores de dispersidad relativamente bajos entre 0.2 y 0.4 para los sistemas más estables (menores tamaños de partícula) y se detectó que el contenido de bismuto fue la única variable significativa estadísticamente ($P=0.00$).

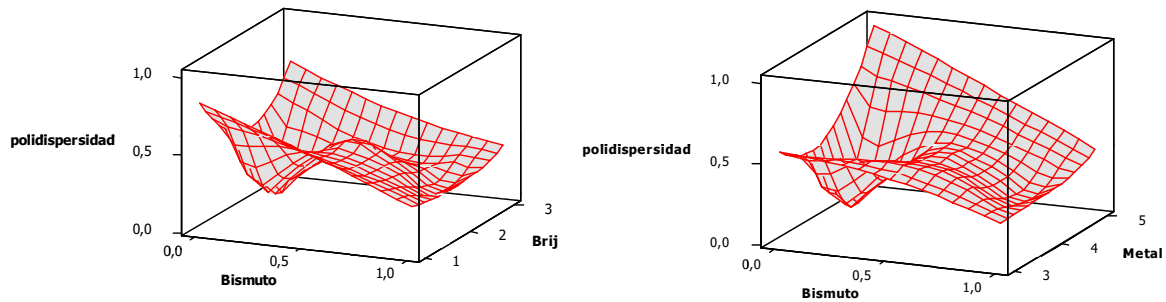


Figura 53. Índice de polidispersidad para nanopartículas estabilizadas con el polímero P4 (30% V-SO₃), en función de: concentración de metal en solución [mM], contenido de brij ‰ y contenido de bismuto (at).

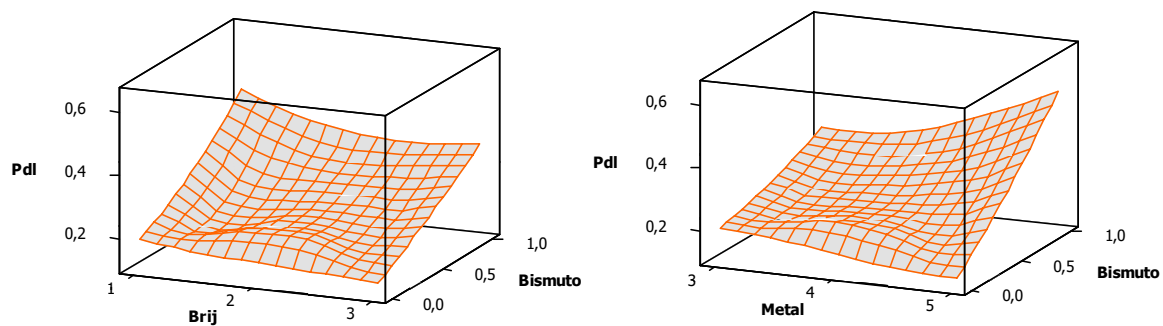


Figura 54. Índice de polidispersidad para nanopartículas estabilizadas con nafion, en función de: concentración de metal en solución [mM], contenido de brij ‰ y contenido de bismuto (at).

En la Figura 55 se presentan los resultados del seguimiento realizado en el tiempo a algunas de las suspensiones de nanopartículas estabilizadas con los polímeros P4 y nafion. Adicionalmente en la gráfica de las nanopartículas estabilizadas con nafion se presenta el cálculo de la cinética de crecimiento según el modelo de Lifshitz-Sloyozov-Wagner (LSW descrito en el capítulo 2). La viscosidad del medio se calculó según métodos ya reportados [138] a partir de la concentración final de nafion en la mezcla de alcoholes y dimetilformamida (0.37% nafion) en $1.43 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, los otros parámetros fueron presentados anteriormente en el capítulo 2.

Al comparar la cinética de crecimiento de las nanopartículas sintetizadas con las mezclas de polímero y tensoactivo, se puede observar el efecto de estos con respecto al esperado en un medio de viscosidad similar pero en ausencia de estabilizantes. Para el polímero P4 las diferencias fueron menores entre las mezclas obtenidas para diferentes relaciones de Bi/Sn, mientras que para el nafion las diferencias fueron más evidentes. También se puede ver en estas gráficas como al emplear nafion junto con un alto contenido de brij efectivamente es posible estabilizar las nanopartículas de mayor contenido de bismuto como se vio también en la Figura 52. Por su parte la estabilidad de las nanopartículas de estaño puro en nafion no se vio influenciada por la concentración del tensoactivo.

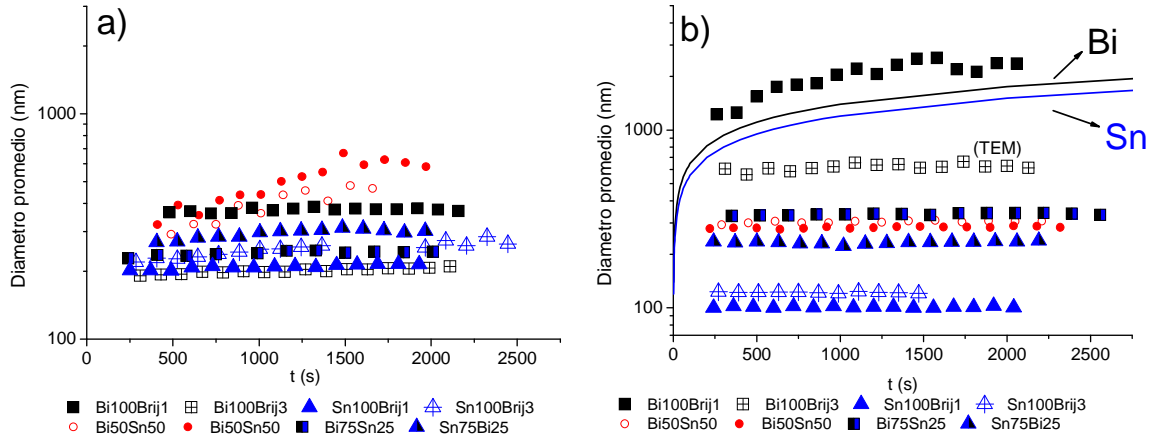


Figura 55. Cinética de crecimiento de partículas en solución estabilizadas con: a) polímero P4, b) Nafion.

Visualmente después de un tiempo, se observaron diferencias entre los precipitados producidos a partir de partículas con diferentes contenidos de bismuto o estaño como se presenta en la Figura 56. Los precipitados de estaño siempre aparecían como un floculo de polímero con metal (el solvente se ve translucido) mientras que los de bismuto se vieron como un polvo fino metálico separado del polímero (la solución se ve turbia debido al polímero disuelto).

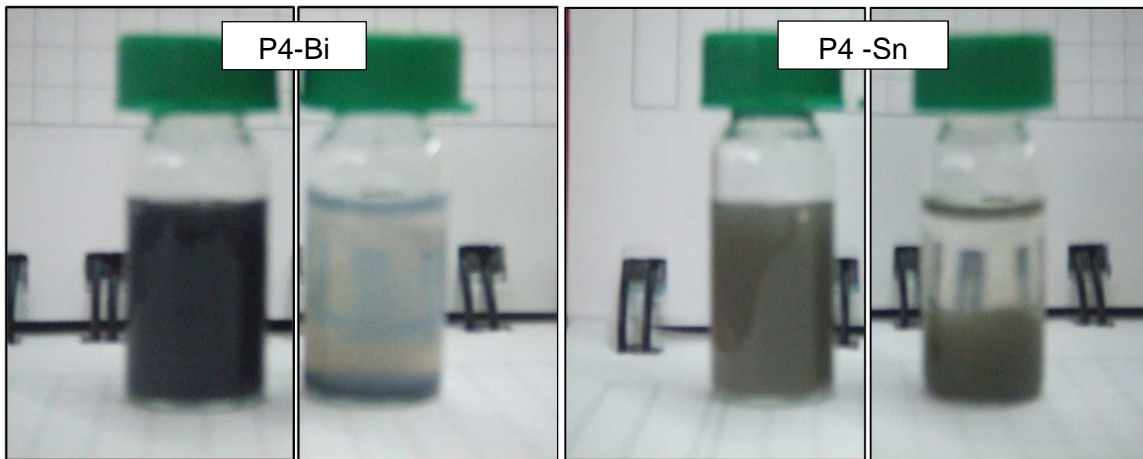


Figura 56. Suspensiones de nanopartículas con bismuto o estaño, antes y después de la sedimentación.

La suspensión seleccionada para la preparación de películas y su observación en TEM fue la que se encontró en el límite entre la estabilidad y la formación de partículas sedimentables como lo predice el modelo LSW es decir con composición: nafion-Bi 100%, brij 3% y metal total 5 mM (cuadros y cruces negras en la Figura 55 b) con un diámetro hidrodinámico promedio del orden de los 500nm. Las imágenes de microscopía TEM se presentan en las figuras 57 a 59 y corresponden a películas obtenidas luego de 180 s, 0.5 h y 1.5 h después de ser agitadas por ultrasonido.

En las imágenes obtenidas para la película obtenida luego de 180 s, se observaron aglomerados de partículas de bismuto de diferentes tamaños y la distribución de estas partículas dentro de la matriz polimérica no corresponde a ningún orden aparente. Los agregados de partículas presentaron una forma irregular y un tamaño cercano a los 300nm, los cuales a su vez estaban compuestos de partículas más pequeñas del orden de los 20nm.

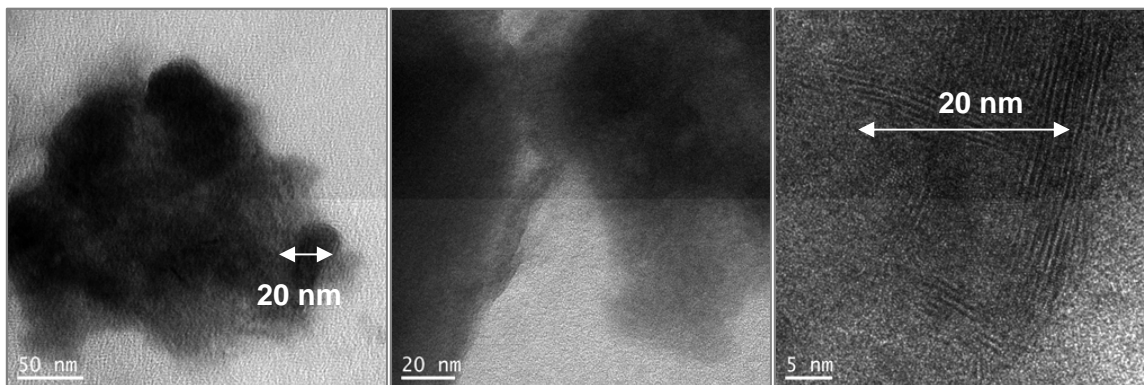


Figura 57. Imágenes de TEM de nanopartículas de bismuto en nafion, muestra preparada a 180 s.

En la película formada luego de 0.5 h fue posible observar una distribución diferente de las partículas ya que se puede ver cómo estas comenzaron a formar aglomerados alrededor de partículas de polímero.

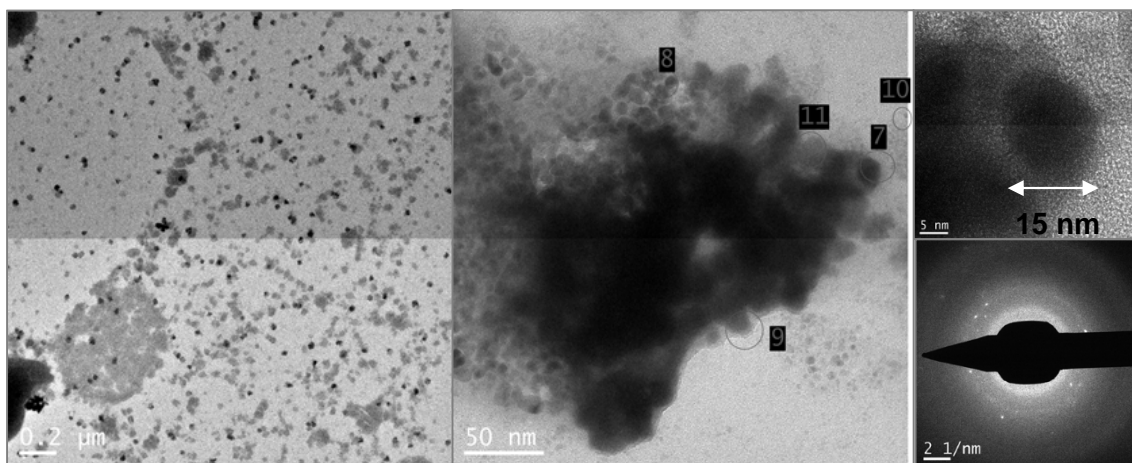


Figura 58. Imágenes de TEM de nanopartículas de bismuto en nafion, muestra preparada a 0.5 h.

Finalmente en la película preparada después de 1.5 h se observó una distribución de partículas más ordenadas, donde las partículas de bismuto de menor tamaño se agruparon cerca a los glóbulos de polímero como se evidencia en detalle de la imagen de HRTEM y el análisis EDX presentado la Figura 60. Este periodo de tiempo se podría considerar como un proceso de maduración donde no ocurre una aglomeración de

partículas de metal sino más bien un reordenamiento de las mismas dentro de la matriz polimérica.

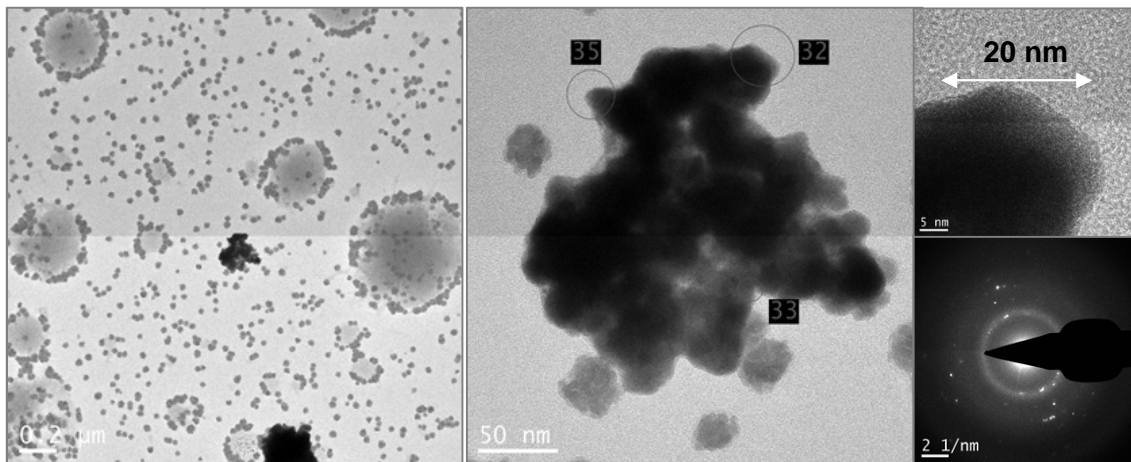


Figura 59. Imágenes de TEM de nanopartículas de bismuto en nafion, muestra preparada a 1.5 h.

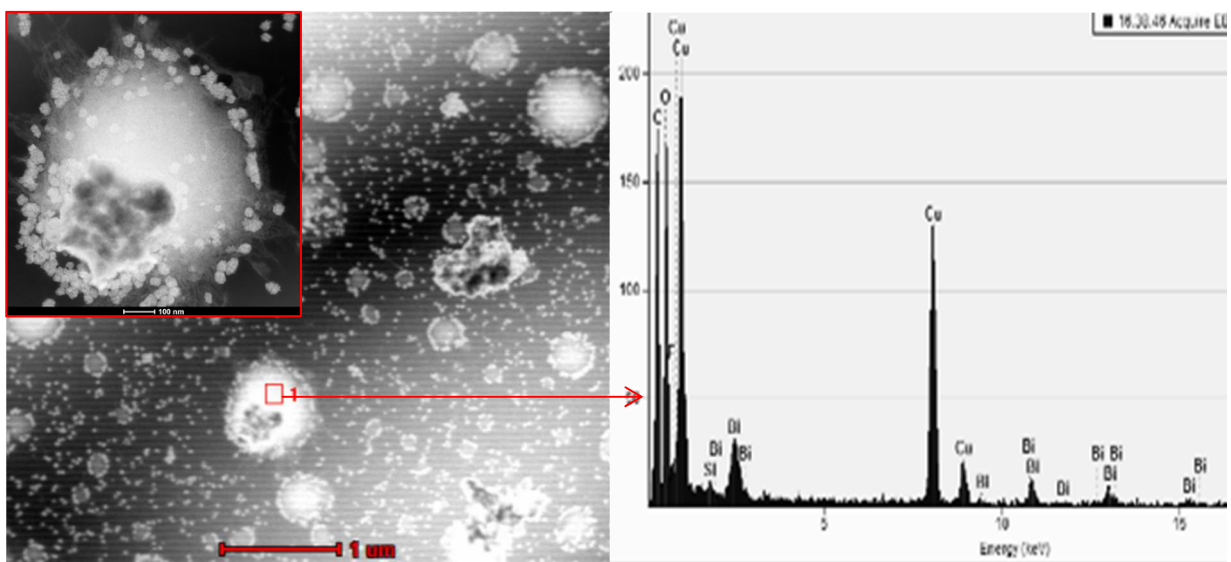


Figura 60. Imágenes de HRTEM de nanopartículas de bismuto en nafion, muestra preparada a 1.5 h.

La distribución que se observó de las partículas de bismuto dentro de la matriz de polímero sugiere que la conformación del material en la suspensión (metal- polímero – tensoactivo), es ligeramente diferente a lo esperado, ya que aparentemente las partículas metálicas más pequeñas se adsorben sobre glóbulos del polímero rodeándolo, en vez de ser el polímero el que rodea a la partícula metálica como en el caso de la estabilización estérica, mientras que otra fracción de las partículas (generalmente las de mayor tamaño) si podrían estar siendo estabilizadas por el efecto combinado del tensoactivo y el polímero electro-estéricamente.

Para la evaluación de las propiedades electroquímicas así como para el análisis estructural de los nanocompositos, se prepararon mezclas con una concentración de brij de 2 ‰ y una concentración de metal total de 4mM que presentaron buena estabilidad en todo el rango de la relación molar de Bi/Sn entre 0 y 100%. La composición calculada como porcentaje en masa para estos materiales en base libre de solvente fue: metal total 13% (0.7% at), polímero 57% y brij 30%.

En la Figura 61 se presenta la cinética de crecimiento de las nanopartículas en cada uno de los polímeros empleados nafion, P4 y P6, los resultados fueron similares a los descritos anteriormente. Para los polímeros P4 y nafion, los valores de diámetro de partícula fueron menores a los calculados con el modelo LSW lo cual es un indicio de que los polímeros están cumpliendo su función de mantener las partículas metálicas estabilizadas en suspensión y evitar así su aglomeración y sedimentación.

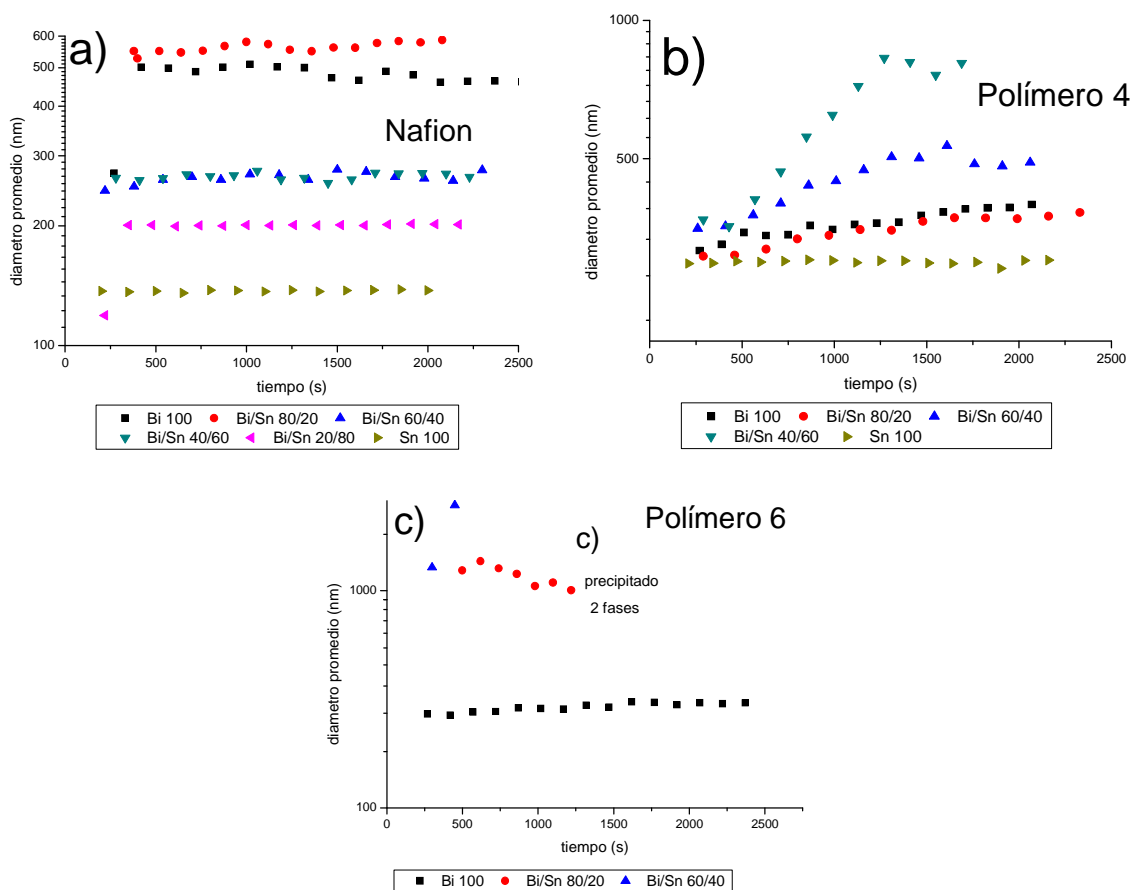


Figura 61. Cinética de crecimiento de partículas en solución estabilizadas con: a) nafion, b) P4, c) P6.

En el caso del polímero P6, por el contrario la única suspensión estable fue la que se preparó con 100% de bismuto, la adición de estaño en la mezcla produjo la formación de dos fases, el solvente y un flóculo de polímero que contiene las partículas metálicas, la diferencia entre la composición de los polímeros P4 y P6 es que este último tiene menor

contenido de grupos sulfonato (P4=30%, P6=30%), esta situación dificultó la medición y producción de las películas ya que al ser el precursor una mezcla inestable y no homogénea las películas no lo fueron tampoco.

5.2.2 Caracterización estructural de nanocompositos

En la Figura 62 se presentan los difractogramas de rayos X para películas de los nanocompositos sintetizados con el polímero nafion. Se observaron algunos picos del bismuto que disminuyeron en intensidad a medida que disminuyó el contenido de este metal en la mezcla. Se pueden ver entre otros los planos característicos (012) a 27.3°, (104) a 37.9° y (110) a 39.8° con crecimiento preferencial en el plano (012) lo que concuerda con lo reportado por parte de otros autores para sistemas nanoparticulados de bismuto [30], [139]–[141]. Además del bismuto metálico aparecieron algunos picos correspondientes al oxiclورو de bismuto sobre todo en las mezclas con mayor contenido de este metal, esto podría indicar una incompleta reducción del cloruro de bismuto tal vez debido a su baja solubilidad en dimetilformamida, también fue posible ver picos de una especie residual del reductor de borohidruro de sodio (NaB) y del Brij.

No se observaron claramente los picos característicos del estaño, ni de óxidos de estaño o de alguna mezcla intermetálica Bi-Sn, únicamente para la formulación preparada con 100% estaño en 30.6° fue posible más o menos apreciar un pico correspondiente al plano (200), el otro plano de crecimiento característico reportado para el estaño como es el (101) a 32.01° desafortunadamente coincide con el pico (200) del cloruro de sodio que es un material es bastante cristalino y que se formó como subproducto de la reducción de las sales de cloruro.

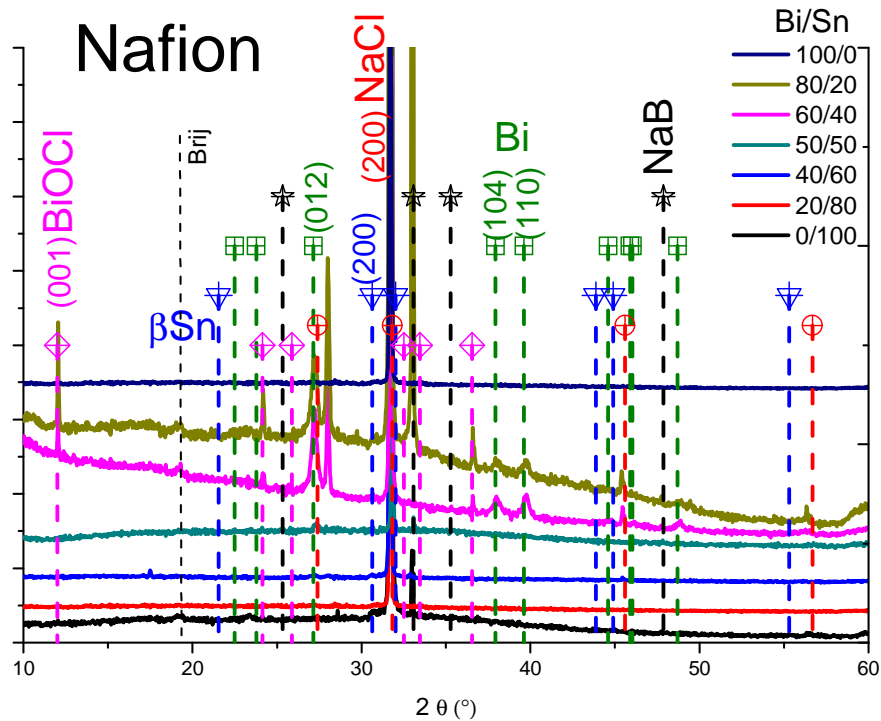


Figura 62. Difractogramas para nanocompositos en matriz polimérica Nafion.

Para los picos observados del bismuto se calculó el tamaño de cristalito con la ecuación de Debye-Scherrer. El resultado se presenta en la Tabla 14 para cada una de las mezclas con nafion, el tamaño promedio obtenido fue 20 ± 5 nm. Los difractogramas de los nanocompositos estabilizados con los polímeros P4 y P6 se presentan en las figuras 63 y 64, en general se observó un comportamiento similar al obtenido con nafion con tamaños de cristalito para el bismuto similares, los resultados se presenta en las tablas 5.3 y 5.4.

Teniendo en cuenta lo anterior, algunas muestras fueron lavadas con el objetivo de disolver el cloruro de sodio y eliminar su interferencia en el difractograma y así poder ver el estaño. Para esas muestras se realizaron otros análisis de DRX y algunos de ellos se presentan en la Figura 65. A pesar de que en estos difractogramas ya no se observó el pico del cloruro de sodio, únicamente para los nanocompositos con 100% de estaño tanto en nafion como en el polímero P4 fue posible observar los picos (200), (101) y (211) del estaño y el tamaño de cristalito calculado fue del orden de 20-25nm.

Tabla 14. Planos cristalinos y diámetro del cristalito para el bismuto en nanocompositos con matriz polimérica nafion.

Bi/Sn	2θ(°)	FWHM(°)	D(nm)	plano
100/0	27.14	0.3953	23	(012)
	37.96	0.5556	17	(104)
	39.63	0.4204	22	(110)
	48.75	0.528	18	(202)
80/0	27.19	0.4228	21	(012)
	37.99	0.5159	18	(104)
	39.70	0.4485	21	(110)
60/40	27.20	0.3868	23	(012)
	37.98	0.5592	17	(104)
	39.71	0.4275	22	(105)
50/50	27.31	0.2632	35	(012)

Tabla 15. Planos cristalinos y diámetro del cristalito para el bismuto en nanocompositos con matriz polimérica P4.

Bi/Sn	2θ(°)	FWHM(°)	D(nm)	plano
100/0	27.17	0.5039	18	(012)
	39.71	0.4483	21	(110)
80/20	27.20	0.4511	20	(012)
	39.78	0.6283	15	(110)
60/40	27.20	0.3303	28	(012)
	38.01	0.5856	16	(104)
	39.76	0.4086	23	(110)
50/50	27.24	0.5849	16	(012)
	38.12	0.7409	13	(104)
	39.82	0.5878	16	(110)
40/60	27.22	0.3303	28	(012)
	38.02	0.397	24	(104)
	39.79	0.4591	24	(110)
20/80	27.22	0.5433	17	(012)
	39.89	0.5708	16	(110)

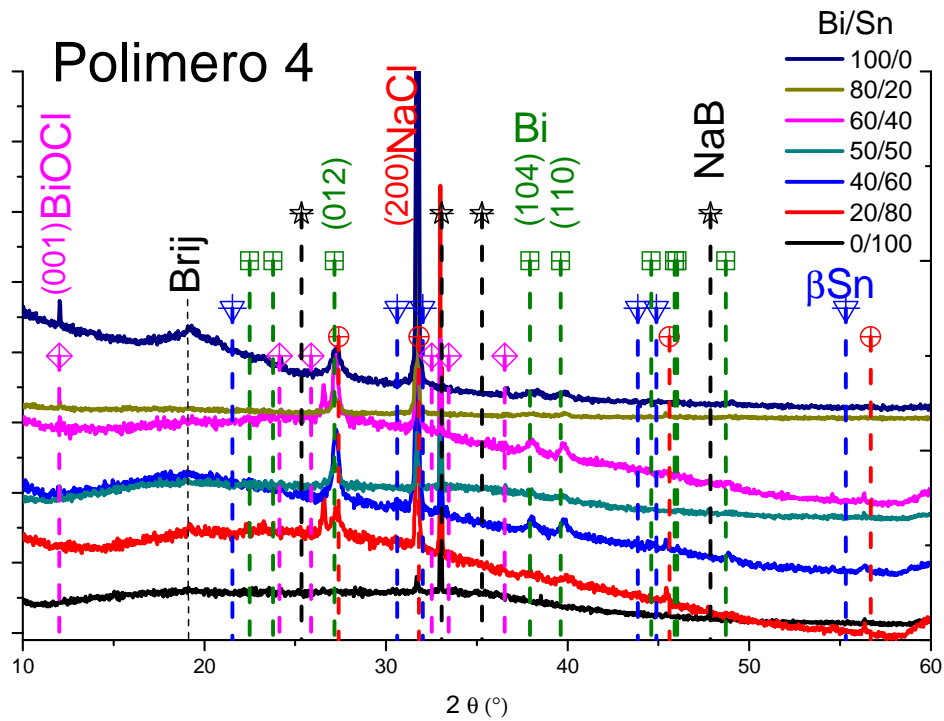


Figura 63. Difractogramas para nanocompositos en matriz polimérica P4.

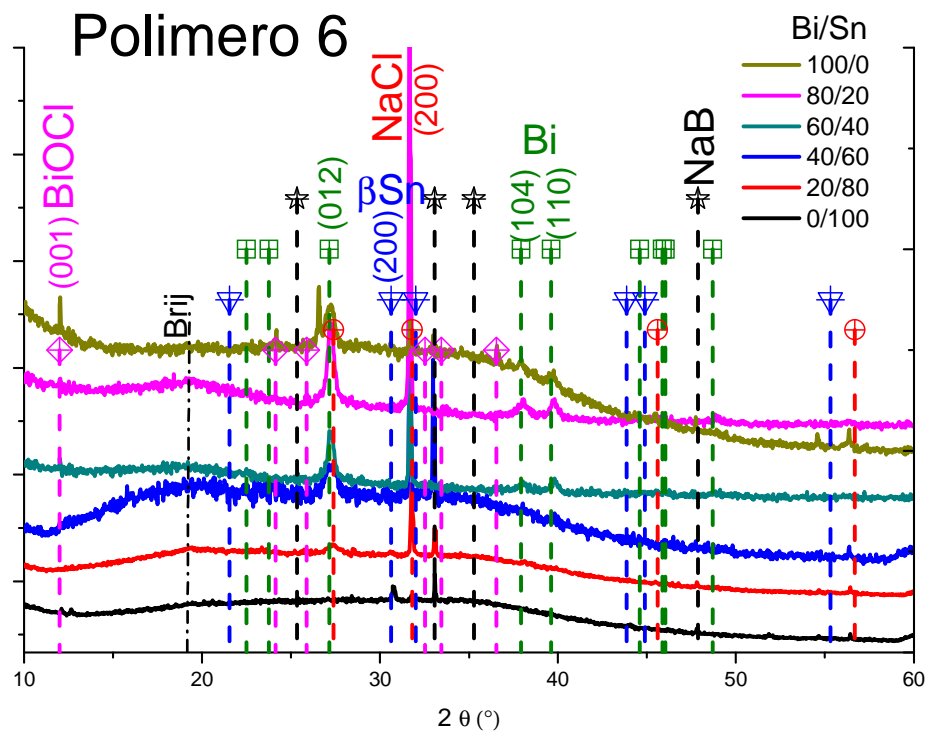


Figura 64. Difractogramas para nanocompositos en matriz polimérica P6.

Tabla 16. Planos cristalinos y diámetro del cristalito para el bismuto en nanocompositos con matriz polimérica P6.

Bi/Sn	2θ(°)	FWHM(°)	D(nm)	plano
100/0	27.17	0.5455	17	(012)
	37.93	0.6881	14	(104)
	39.68	0.636	15	(202)
80/20	27.22	0.4162	22	(012)
	38.02	0.586	16	(104)
	39.75	0.4539	21	(110)
	48.86	0.3556	27	(202)
60/40	27.21	0.4095	22	(012)
	38.02	0.5812	16	(104)
	39.79	0.4281	22	(110)
40/60	27.24	0.8622	11	(012)
20/80	27.33	0.7427	12	(012)
	38.14	0.593	16	(104)

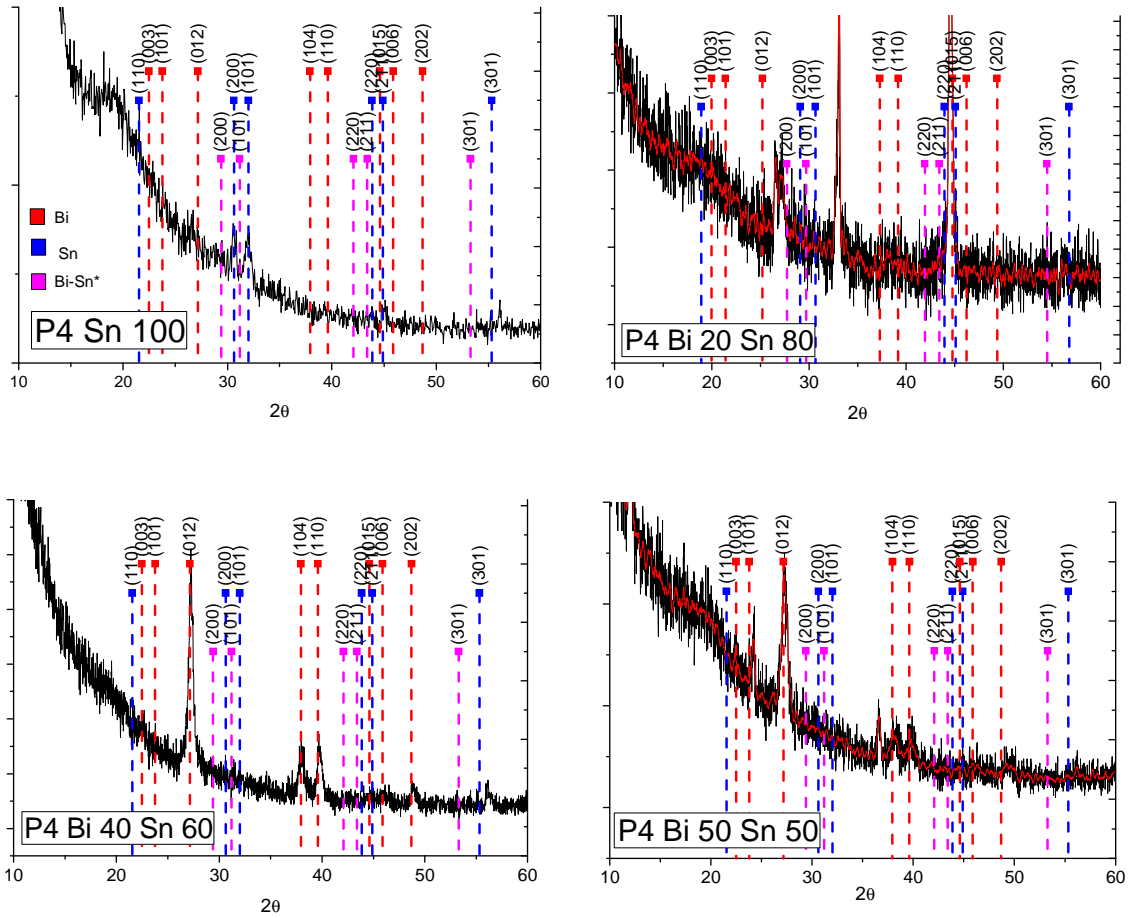


Figura 65. Difractogramas para nanocompositos con matriz polimérica P4 lavados con agua.

Con el fin de identificar una posible interacción entre la matriz polimérica y las partículas metálicas se tomaron los espectros de infrarrojo de algunos de los nanocompositos en las matrices P4 y nafion los cuales se compararon con el espectro del polímero sin la presencia de metal, los resultados se presentan en la figuras 66 a 69.

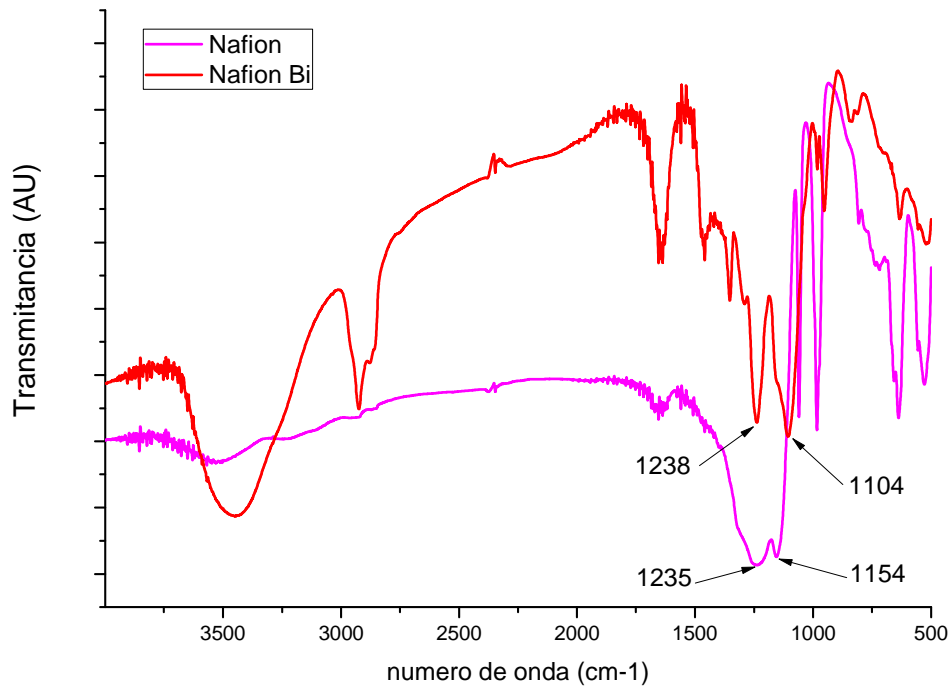


Figura 66. Espectro infrarrojo para nanocomposito de bismuto en nafion.

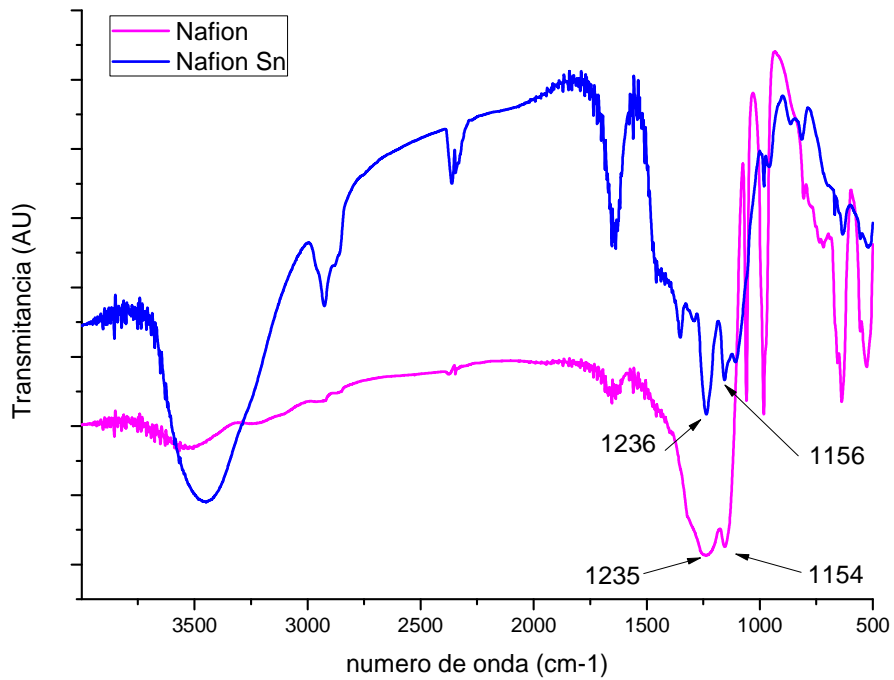


Figura 67. Espectro infrarrojo para nanocomposito de estaño en nafion.

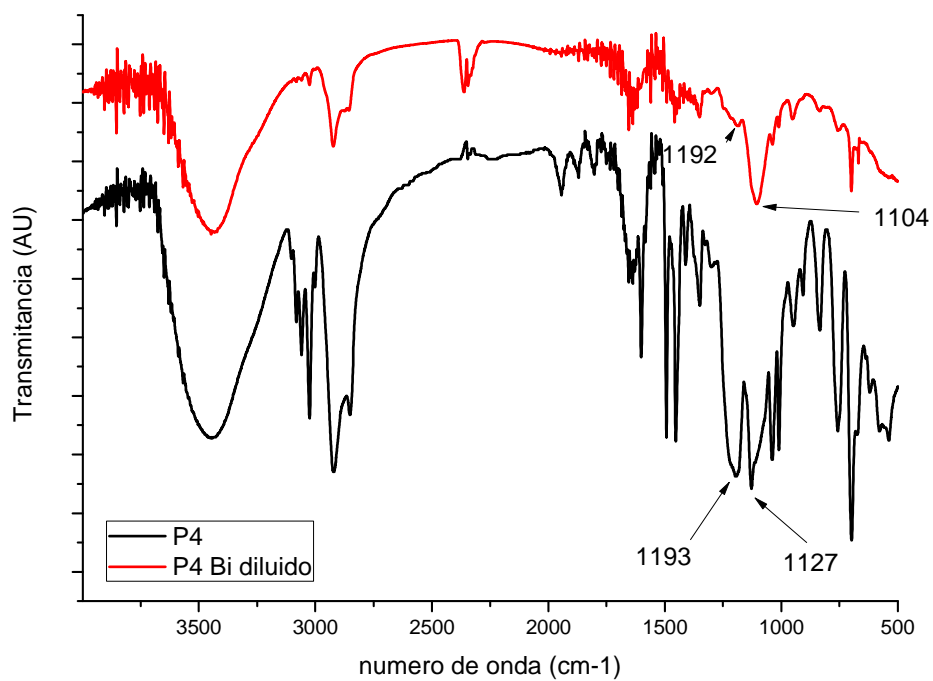


Figura 68. Espectro infrarrojo para nanocomposito de bismuto en el polímero P4.

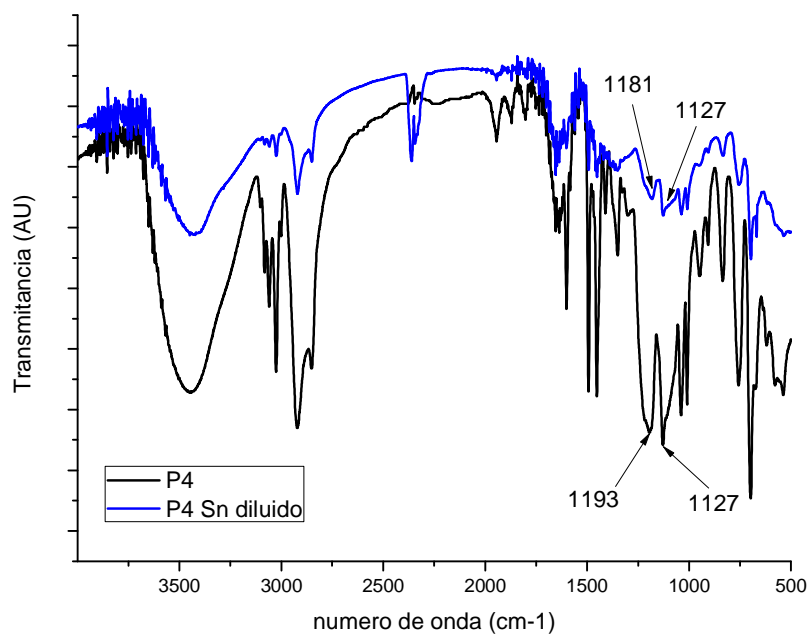


Figura 69. Espectro infrarrojo para nanocomposito de estaño en el polímero P4.

Si bien es cierto que la intensidad de los picos se debe entre otros factores a la concentración de la muestra, no obstante fue posible observar un corrimiento en el caso de las bandas correspondientes al grupo sulfónico de 1154 cm^{-1} a 1104 cm^{-1} para el nafion-Bi, de 1127 cm^{-1} a 1104 cm^{-1} para el P4-Bi y de 1193 a 1181 cm^{-1} para el nanocomposito P4-Sn. El corrimiento puede estar relacionado con un cambio conformacional del polímero como se ha observado por ejemplo en el caso de nanopartículas de magnetita modificada con grupos fosfónicos [142], así como en ácidos carboxílicos adsorbidos sobre partículas de óxido de titanio [143]. Un corrimiento a menor número de onda significa que se necesita menos energía para hacer que el enlace $\text{S}=\text{O}$ vibre, lo cual se puede lograr incorporando un átomo que hale la densidad electrónica, en este caso debido a la presencia de partículas de metal dentro del polímero.

A continuación se presentan los espectros de fotoelectrones (XPS) de algunas muestras seleccionadas. En la Figura 70 se muestra el espectro para el nanocomposito P4-Bi 100% depositado sobre silicio, en el de baja resolución se observaron diferentes picos Auger y de fotoelectrones correspondientes al sodio (Na 1s), carbón (C 1s), oxígeno (O1s), azufre (S 2p) pero no aparecieron picos del bismuto.

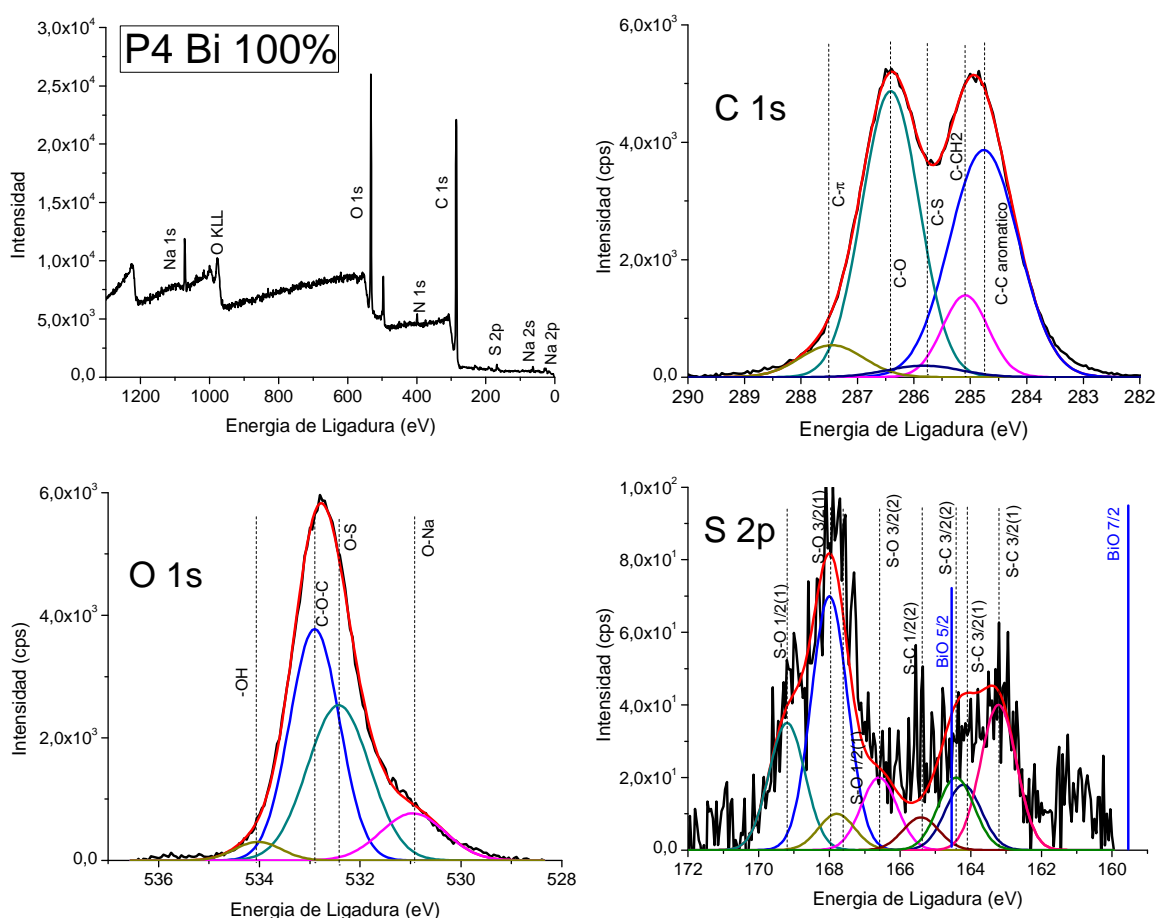


Figura 70. Espectros XPS para el nanocomposito P4-Bi 100%.

La no detección del bismuto en este espectro se podría deber a que las partículas no se encuentran distribuidas uniformemente ya que posiblemente se han sedimentado y no se encuentran en una concentración significativa en la superficie.

Para el espectro C 1s se ajustaron los enlaces de manera similar a como se realizó con el espectro XPS del polímero P4: C-C aromático a 284.7 eV, C-CH₂ a 285.1 eV y C-S a 285.8 eV, además se observó un incremento en la altura del pico correspondiente a los enlaces C-O-C a 286.4 eV el cual se debe a la adición de brij en el material durante la reducción de las nanopartículas. El espectro O 1s se ajustó con cuatro componentes de igual manera que se hizo para el polímero solo, e igualmente se observó el incremento en la cantidad de enlaces C-O-C debido al brij. El ajuste del pico S 2p también se hizo con los mismos 4 dobletes correspondientes a enlaces S-O y S-C, en este caso surgió un inconveniente adicional y es que las energías del azufre son muy cercanas a las del bismuto y tal vez se traslapen las señales, por lo que es difícil intentar cuantificar e identificar si está o no el bismuto presente.

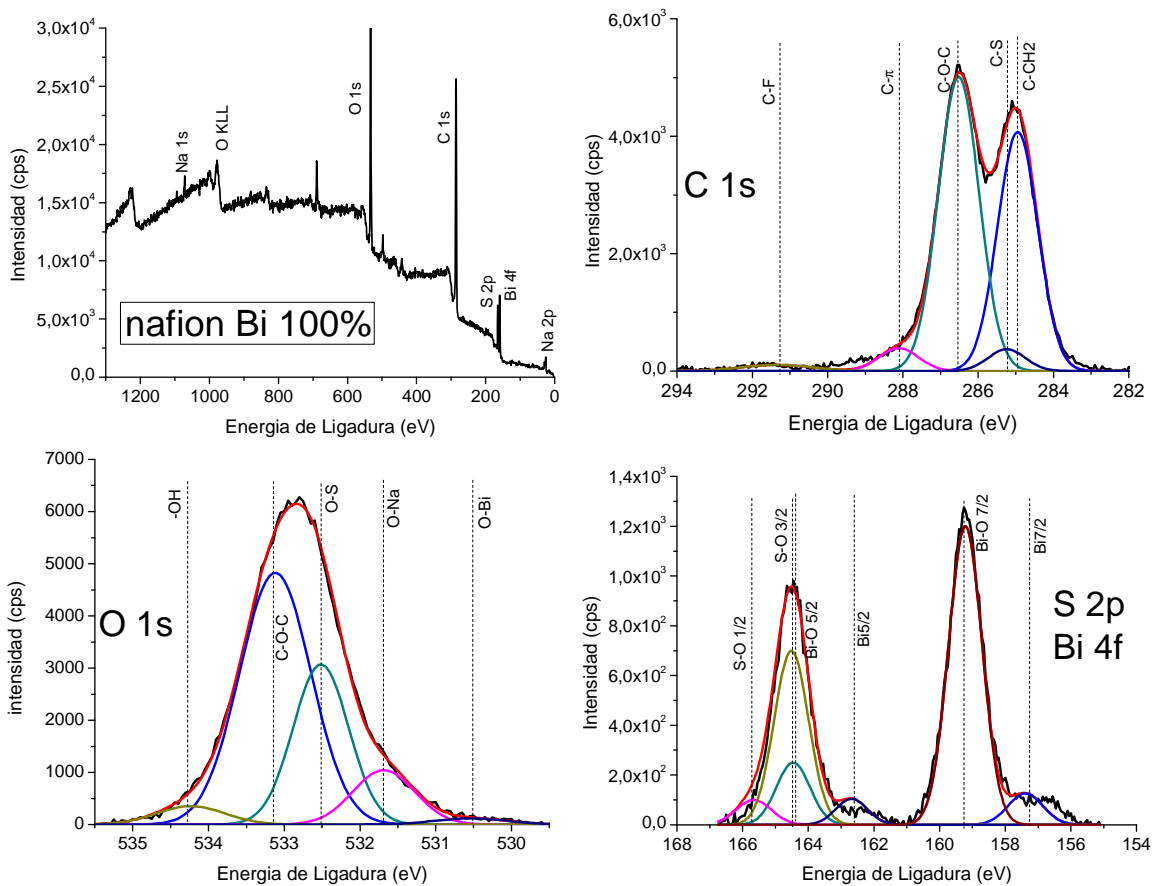


Figura 71. Espectros XPS para el nanocomposito nafion-Bi 100%

En la Figura 71 se presentan los espectros del nanocomposito nafion Bi 100%, a diferencia del nanocomposito P4 Bi 100% en este caso si aparecieron claramente los picos del bismuto Bi 4f_{7/2} a 159.2 eV para el óxido y a 157.3 eV el metal en menor proporción [86], [136], [144], de igual manera se observó cómo se traslapan con los picos

del azufre que en este caso presentó un espectro más sencillo de resolver que con el polímero P4 debido a la menor cantidad de ambientes dentro de este polímero. Para destacar en el caso de este material se observó la ausencia de los enlaces C-F del polímero los cuales probablemente se degradaron pues es sabido que los enlaces halogenados pueden sufrir daño inclusive en tiempos muy cortos de exposición [131].

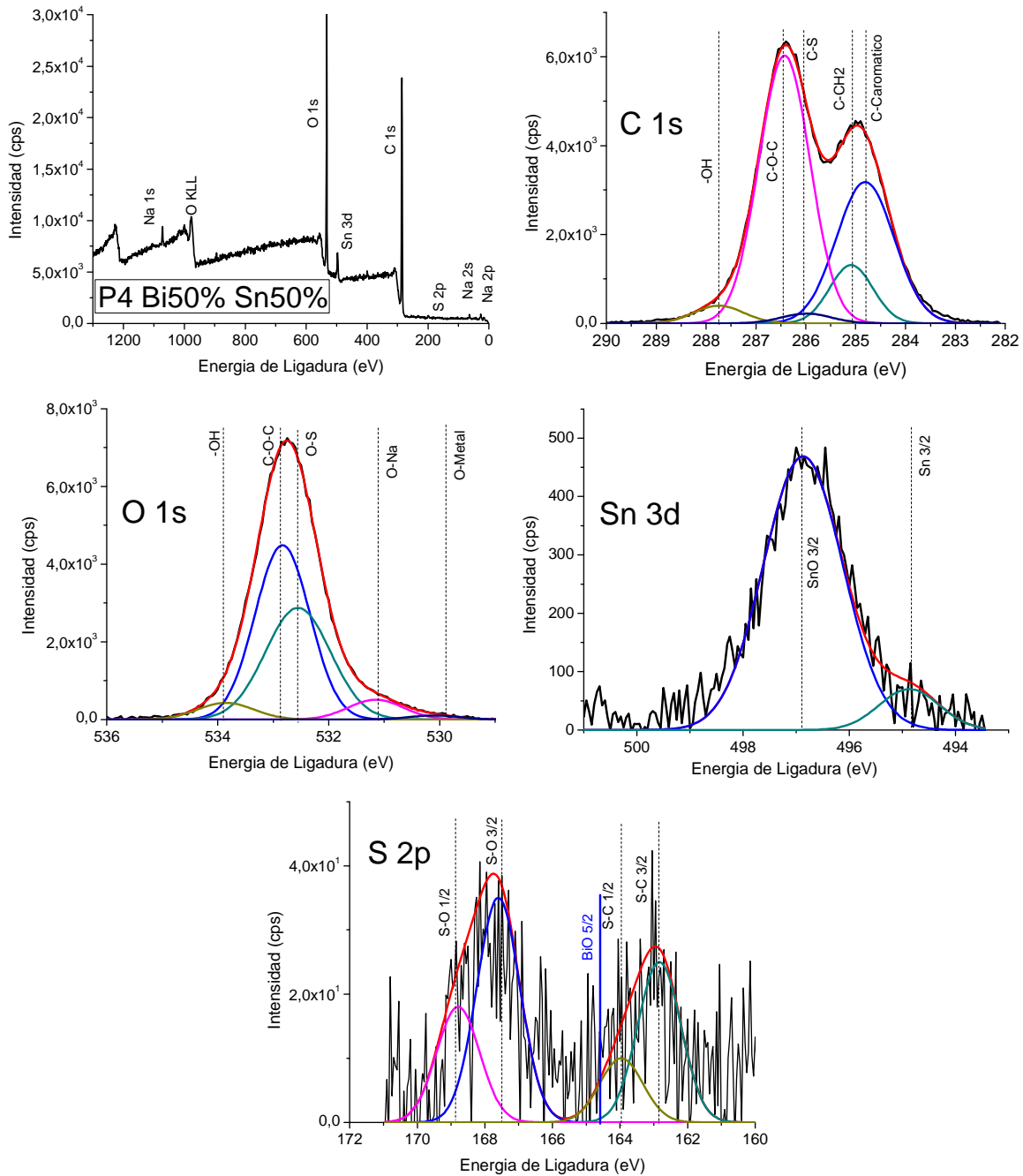


Figura 72. Espectros XPS para el nanocomposito P4-Bi 50%-Sn50%.

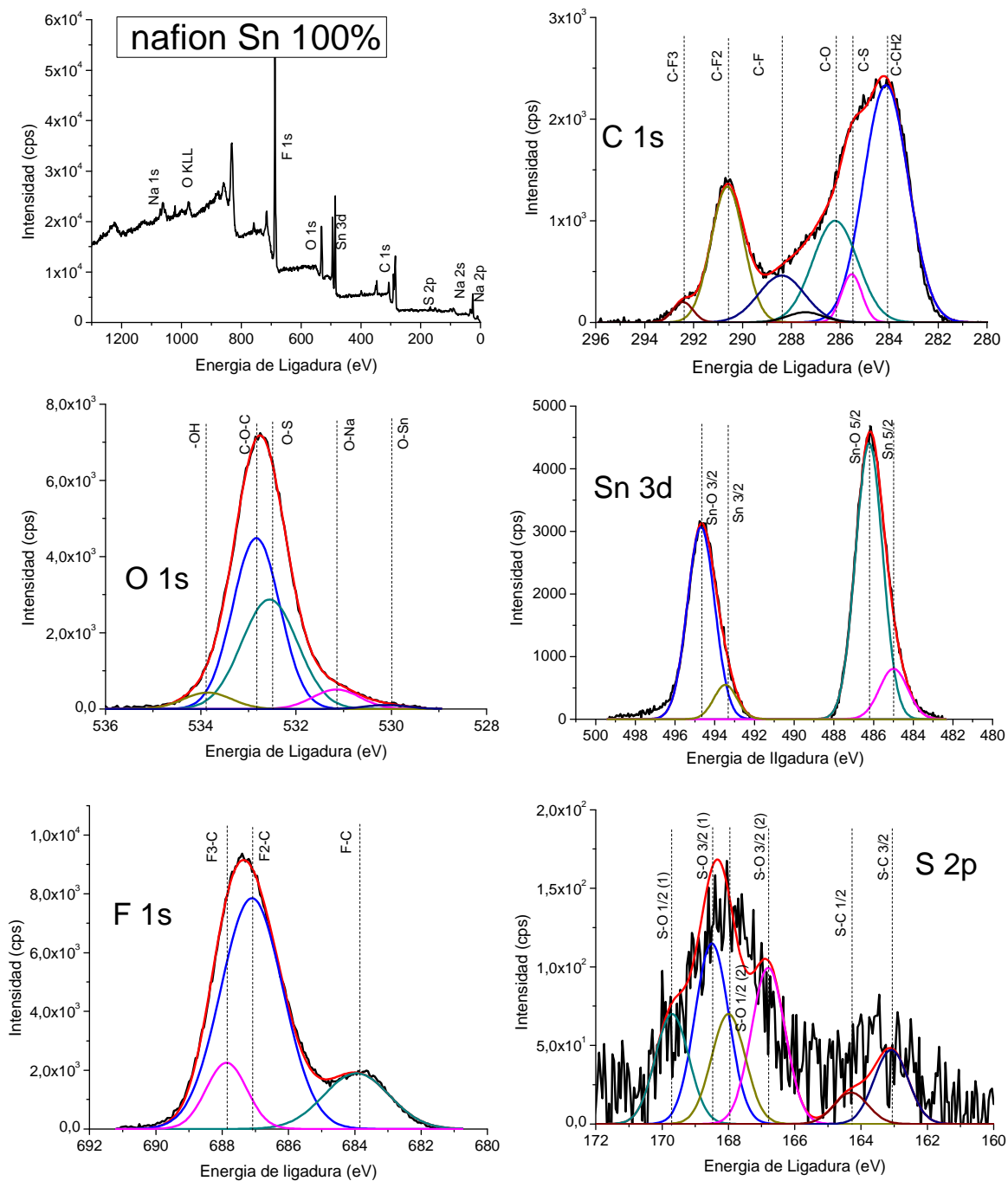


Figura 73. Espectros XPS para el nanocomposito nafion-Sn 100%

En la Figura 72 se presentan los espectros del nanocomposito P4 Bi50%, para este material además de los elementos componentes del polímero se pudo detectar la presencia del estaño pero al igual que en P4Bi100 no apareció el bismuto. En 496.9 eV se observó un pico que se puede asociar con los enlaces Sn-O y en 494.8 eV se ajustó uno asociado con el estaño metálico.

El espectro correspondiente a la zona donde se encuentran el azufre y bismuto no es claro y fue difícil realizar la deconvolución para separar los cuatro dobletes del azufre como se hizo anteriormente, sin embargo si es evidente que aún aquí existen las dos zonas para enlaces S-O a energías por encima de 166 eV y enlaces S-C por debajo de este valor y que no es contundente la presencia de bismuto superficial, una situación similar se observó en los espectros obtenidos del nanocomposito P4 Bi 80% que no se presentan aquí.

En la Figura 73 se presentan los espectros para el nanocomposito nafion Sn 100%. En el espectro de baja resolución fue posible observar la presencia de estaño superficial, el espectro de alta resolución del Sn 3d se ajustó con 2 dobletes correspondientes a los enlaces $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ para el óxido (486.1 y 494.3 eV) y para el metal (485 y 493.3 eV) [145], [146]. En el caso del espectro C 1s para este nanocomposito si se observaron las tres clases de enlaces C-F según el número de sustituyentes del carbón; a 288.4 eV el C-F, a 290.6 eV el C-F₂ que es el enlace mayoritario y a 292.4 eV el enlace C-F₃, estos tres ambientes coinciden con lo observado para el espectro del flúor F1s. El espectro del azufre se ajustó con 3 dobletes correspondientes a los enlaces S=O, S-O y S-C.

En la Tabla 17 se presenta la composición química de las muestras medidas a partir de los espectros de XPS de baja resolución, se puede ver que la concentración de bismuto en el polímero 4 está por debajo del valor calculado teóricamente teniendo en cuenta la formulación empleada para la síntesis de los nanocompositos. Esto indica que este metal no se encuentra distribuido uniformemente al contrario que el estaño y que superficialmente la matriz polimérica es el material predominante.

Tabla 17. Composición elemental medida por XPS

Formulación		Medición XPS (%at)						
Muestra	Metal (% at. aprox)	Bi 4f	Sn 3d	Na 1s	O 1s	S 2p	F 1s	C 1s
Nafion-Bi 100%	0.7 Bi	0.6	NA	1.0	24.8	3.3	4.1	66
P4-Bi 100%	0.7 Bi	--	NA	1.5	24	1.3	NA	73.1
P4-Bi 80%	0.56 Bi, 0.14 Sn	0.1	1.1	1.8	25	1.7	NA	70
P4-Bi 50%	0.35 Bi, 0.35 Sn	<0.1	0.3	1.1	26.1	0.3	NA	72.1
Nafion-Sn 100%	0.7 Sn	NA	3.6	<0.1	13.4	0.9	36	45.4

En las Figura 74 a 81 se presentan imágenes de microscopía electrónica en el modo de electrones retro dispersados para algunos de los nanocompositos sobre un sustrato de silicio. La Figura 74 corresponde a una imagen de un nanocomposito con matriz de nafion y bismuto 100% donde se puede observar la segregación producida por la presencia de metal, se distinguen zonas claras que al ser analizadas con la sonda EDX dieron como resultado la presencia de metal junto con el polímero (Tabla 18), por otra parte en las zonas oscuras la concentración metal es despreciable y únicamente se detectó polímero. En la Figura 75 se presenta una imagen de TEM donde se puede observar con detalle la conformación de los aglomerados de nanopartículas bismuto.

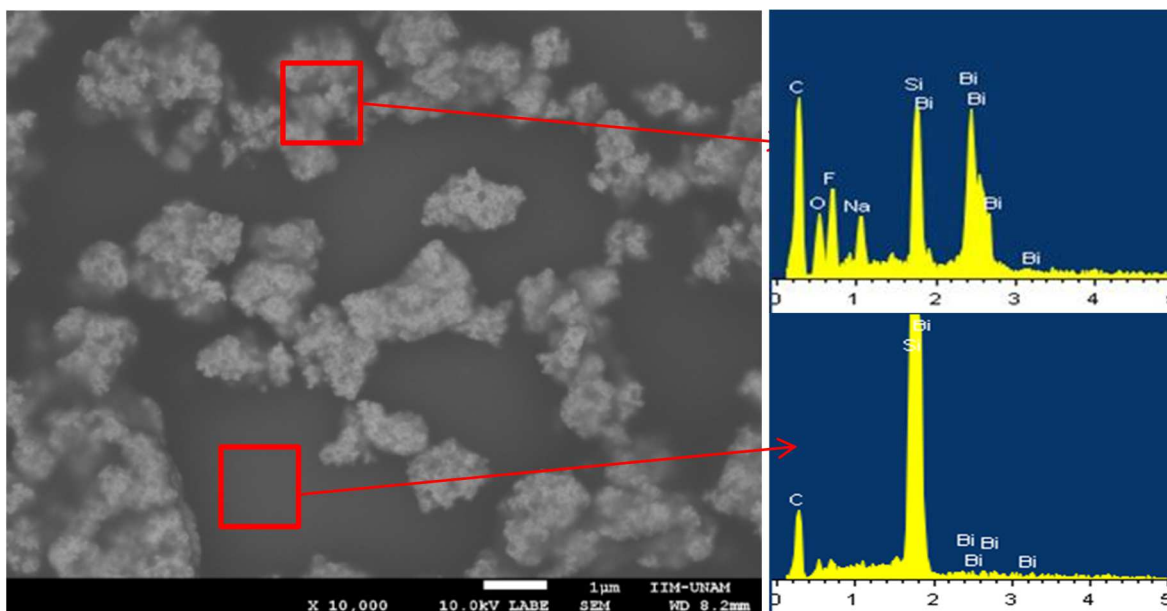


Figura 74. Imagen de microscopía electrónica SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito Nafion Bi 100% (10kX), espectro EDX.

Tabla 18. Composición tomada por EDX en el nanocomposito nafion-Bi.

Elemento	%at		
	Total	Zonas brillantes	Zonas oscuras
Bi	0.98	2.5 - 4.12	0.0
C	53.4	53-54	41-46
O	13.8	12-13	3
F	8.8	14-17	1.5
Na	1.1	2.1-3.1	
Si*	21.8	8-15	53

*sustrato

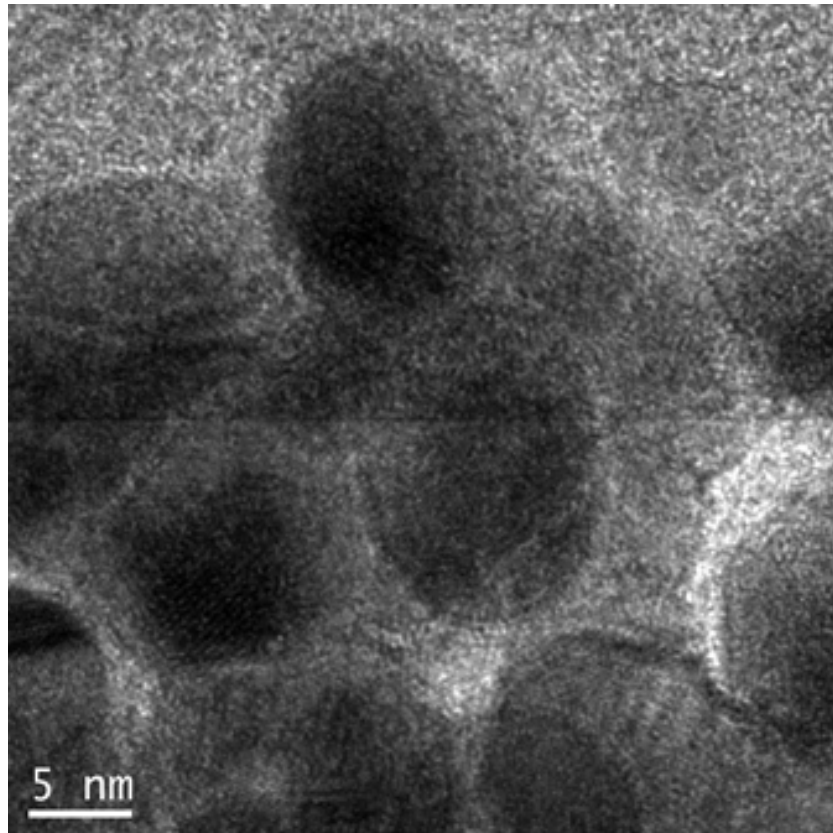


Figura 75. Imagen de microscopía electrónica TEM del nanocomposito Nafion Bi 100%.

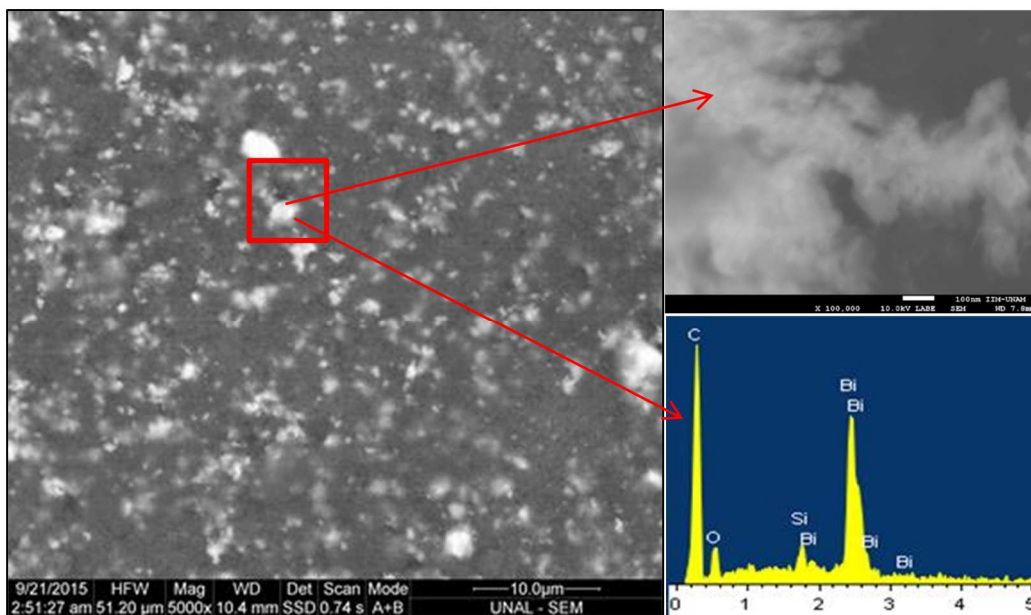


Figura 76. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito P6 - Bi 100% (10-100 kX), espectro EDX.

Para los nanocompositos P4 y P6 con Bi 100% se presentó una situación similar de segregación de fases como se observa en la Figura 76, aunque para este caso las zonas ricas en metal se vieron distribuidas más uniformemente ya que al analizar las zonas oscuras por EDX se encontró bismuto algunas veces en porcentajes hasta del 0.3%, tal vez corresponda a metal que está completamente embebido y por eso no se puede ver.

En la Figura 77 se presentan imágenes del nanocomposito P4-Bi80%-Sn20%. En el análisis mediante EDX de las diferentes zonas que se pueden distinguir por contraste se encontraron diferencias de composición entre los elementos de interés como son estaño y bismuto (Tabla 19), lo cual indica que al igual que lo observado por XPS estos metales se encuentran distribuidos de manera diferente aunque no se descarta que también estén formando una aleación. Los cúmulos más grandes y brillantes así como las zonas difusas tienen prácticamente la misma composición de Bi/Sn, por lo que podría tratarse de fases similares pero estas últimas completamente embebidas en el polímero por lo que se verían menos nítidas, por otra parte las zonas oscuras a pesar de tener más contenido de polímero tienen más contenido de estaño que el de la formulación (20%) pero también tienen bismuto.

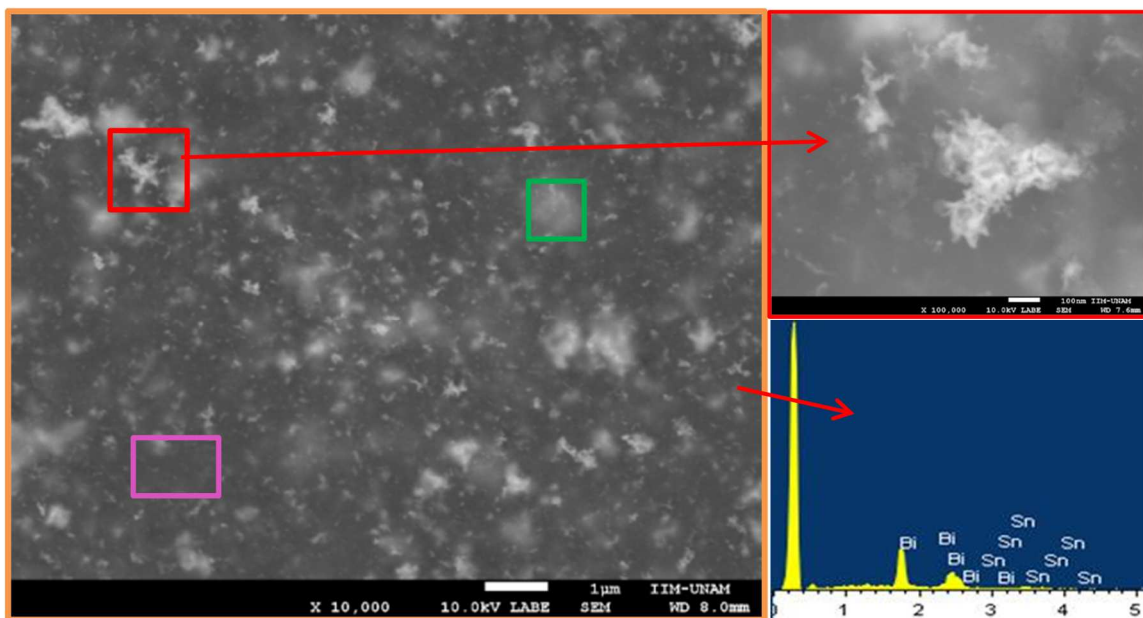


Figura 77. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito P4 - Bi 80% -Sn 20% (10-100 kX), espectro EDX.

Tabla 19. Composición tomada por EDX en el nanocomposito P4-Bi 80% Sn 20%.

Elemento	%at			
	Total (naranja)	Zonas brillantes (rojo)	Zonas difusas (verde)	Zonas oscuras (fucsia)
Bi	72±7	73±4	77±1	55±2
Sn	28±7	27±4	23±1	45±2

En la Figura 78 se presentan las imágenes de los nanocompositos P4 con 40% y 20% de bismuto. Para el material con 40% de bismuto se observó una distribución de los metales similar a la obtenida para la mezcla de 80%, con zonas ricas en bismuto en las partes más brillantes pero ambos metales presentes en todas las zonas. En el caso del material con 20% de bismuto la distribución de partículas es diferente, no se observaron grandes cúmulos brillantes se ve una mayor dispersión y la composición en todas las zonas es prácticamente la composición de la mezcla.

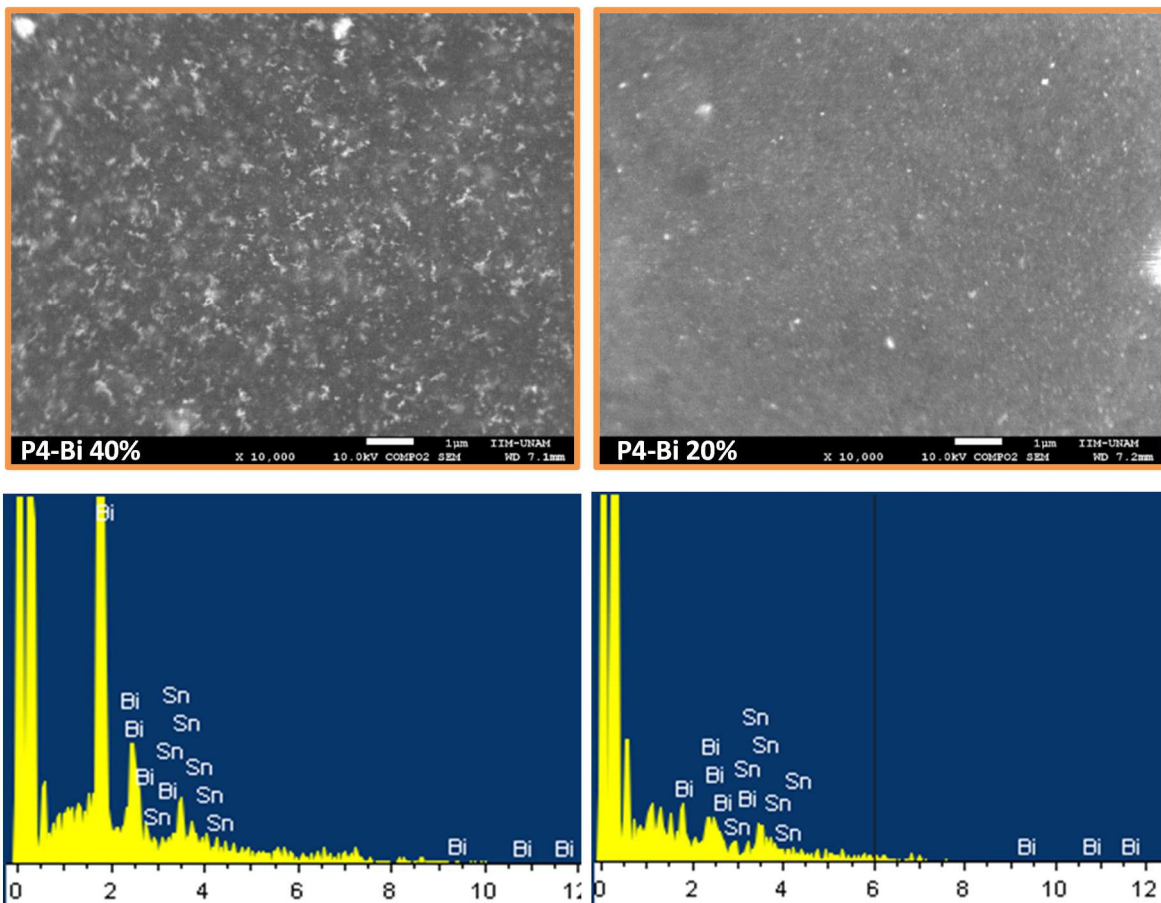


Figura 78. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados de los nanocompositos P4 - Bi 40% y 20% (10 kX), espectros EDX.

En la Figura 79 se presentan imágenes del nanocomposito P4-Sn100%, la composición por EDX se presenta en la Tabla 20, a pesar de que se presentaron algunas diferencias en el contenido de estaño en las diferentes zonas, se puede ver que este elemento se encuentra igualmente uniformemente distribuido y no formó agregados de gran tamaño como ocurrió con el bismuto. A pesar de que no se pudo obtener imágenes de TEM para estos nanocompositos, la imagen de SEM tomada a 200 000 aumentos (Figura 80) permitió ver que las nanopartículas de estaño tienen tamaños del orden de los 5 a 20 nm y se encuentran aisladas unas de otras.

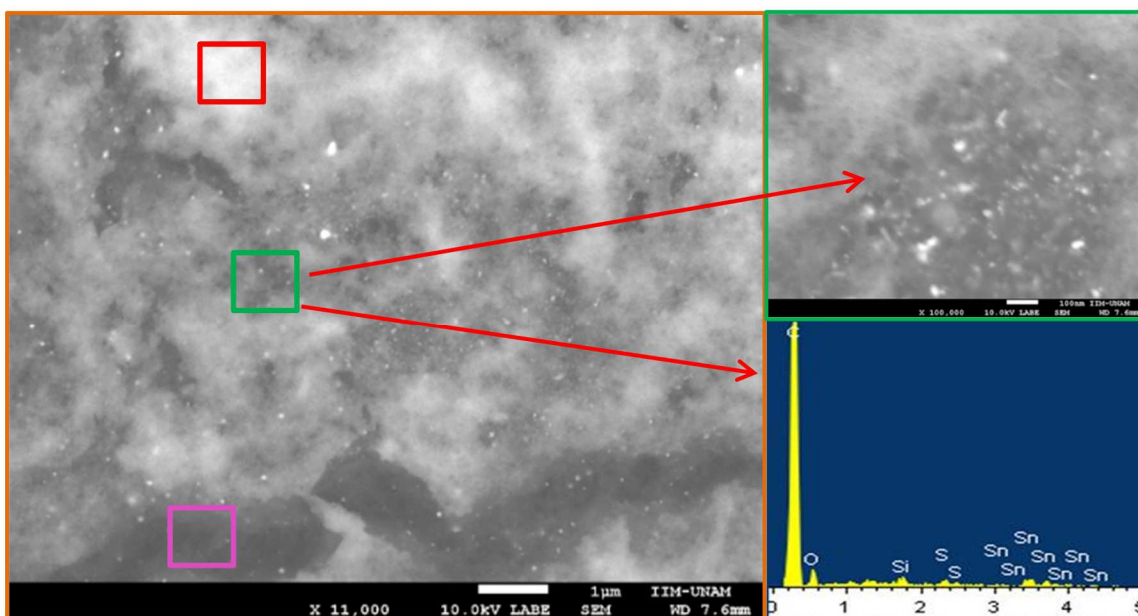


Figura 79. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito P4 - Sn 100% (10-100 kX), espectro EDX.

Tabla 20. Composición tomada por EDX en el nanocomposito P4-Bi 80% Sn 20%.

Elemento	%at			
	Total (naranja)	Zonas brillantes (rojo)	Zonas difusas (verde)	Zonas oscuras (fucsia)
Sn	1.8	2.7 - 4.0	1.39	0.73 - 1.96
C	81.0	69.7 - 81.4	88.9	96.0 - 97.0
O	15.8	13.8 - 24.0	8.5	0.0 - 3.7
S	0.3	0.0 - 0.6	0.6	--
Si*	1.0	1.5 - 2.0	1.4	0.0 - 1.4

*sustrato

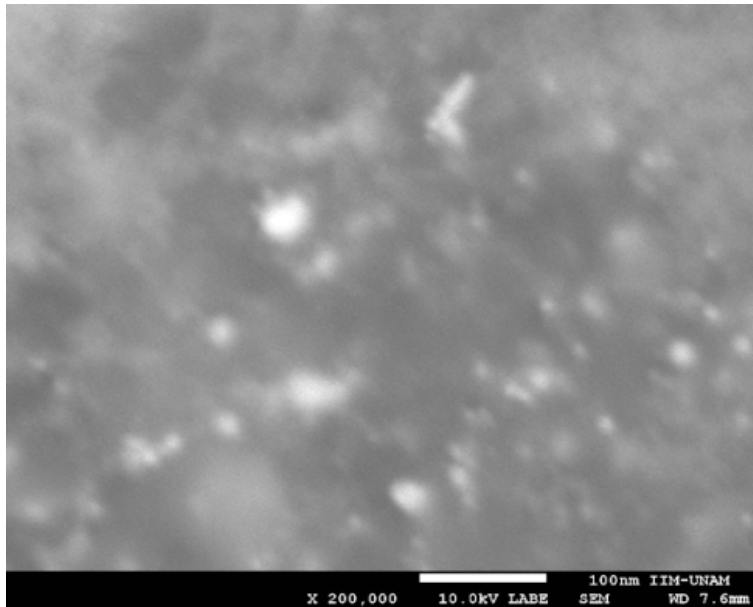


Figura 80. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito P4 - Sn 100% (200 kX).

En la Figura 81 se presentan las imágenes del nanocomposito Nafion-Sn 100%, tanto la distribución de nanopartículas como los resultados de composición fueron similares a los obtenidos para el polímero P4.

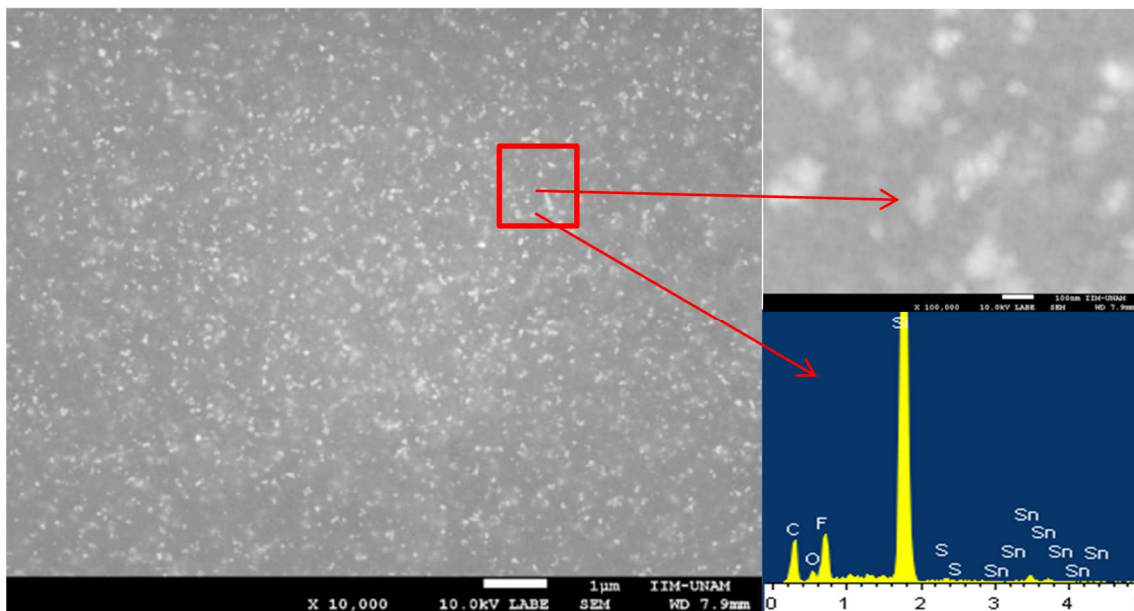


Figura 81. Imagen de microscopía SEM con electrones retrodispersados del nanocomposito nafion - Sn 100% (10-100 kX), espectro EDX.

5.2.3 Morfología de películas de nanocompositos

Como se mencionó en la sección experimental, buscando una mayor uniformidad de los recubrimientos se realizaron algunos ensayos para producir las películas de nanocomposito empleando la técnica de spin coating, sin embargo los resultados no fueron los esperados. Algunas de las películas obtenidas por la técnica spin coating se presentan en la Figura 82 (espesor teórico calculado de aproximadamente de $1\ \mu\text{m}$), donde se puede ver que presentaron una morfología similar a las obtenidas por simple goteo y evaporación, con un efecto de borde también evidente como se observa en las fotografías.

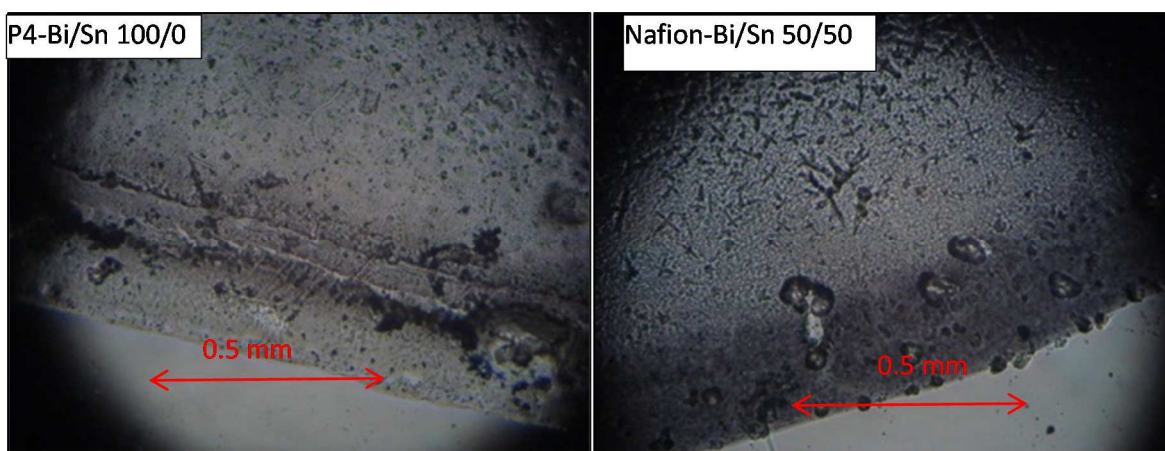


Figura 82. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos obtenidos por spin coating sobre vidrio.

Finalmente las películas se produjeron aplicando unas gotas de la suspensión de nanopartículas sobre el sustrato seguido de la evaporación del solvente, algunas películas no fueron completamente homogéneas e inclusive hubo agrietamiento en las producidas con el polímero P6.

En la Figura 83 se pueden observar fotografías de microscopía óptica de películas obtenidas con el polímero P4 sobre sustrato de silicio (espesor teórico calculado de $5\ \mu\text{m}$) y en la 5.40 sobre grafito ($2\ \mu\text{m}$), estas no presentaron segregación excepto la formulación con Bi 20% que presento una superficie agrietada. Cuando se usó silicio o vidrio como sustrato, se observó un efecto de borde (el recubrimiento era de mayor espesor en la periferia), este efecto no se observó cuando el sustrato era grafito (Figura 84), tal vez debido a la afinidad entre el polímero y grafito se evitó que las capas de deslizamiento de polímero al interior de la suspensión precursora terminaran desplazándose hacia las aristas donde hay mayor energía.

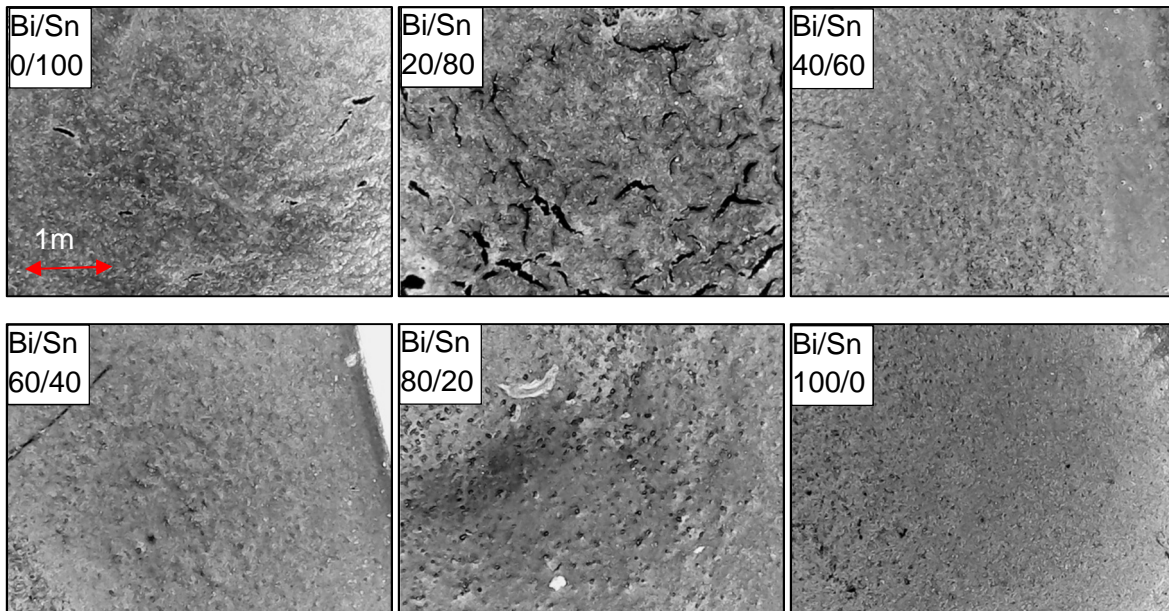


Figura 83. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos en matriz polímero P4 sobre sustrato de silicio.

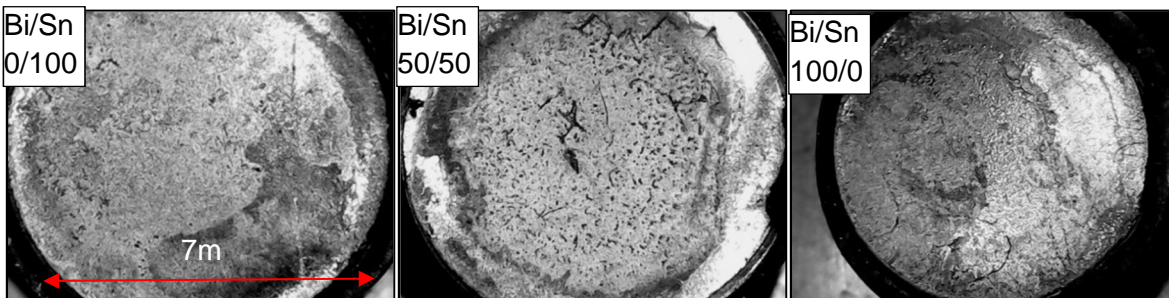


Figura 84. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos en matriz polímero P4 sobre sustrato de grafito.

Las imágenes de recubrimientos producidos con el polímero P6 con un espesor teórico similar a los del polímero P4, se presentan en las Figura 85 y 86, estos presentaron una morfología diferente al ser depositados sobre grafito, vidrio y silicio, siendo esta última la más agrietada.

Las películas de matriz polimérica nafion sobre silicio presentadas en la Figura 87 (espesor teórico calculado de $2\ \mu\text{m}$), presentaron mayor tendencia al efecto de borde para las formulaciones entre 20 y 80% de bismuto, inclusive a simple vista se veía la diferencia de espesor entre la periferia y el centro.

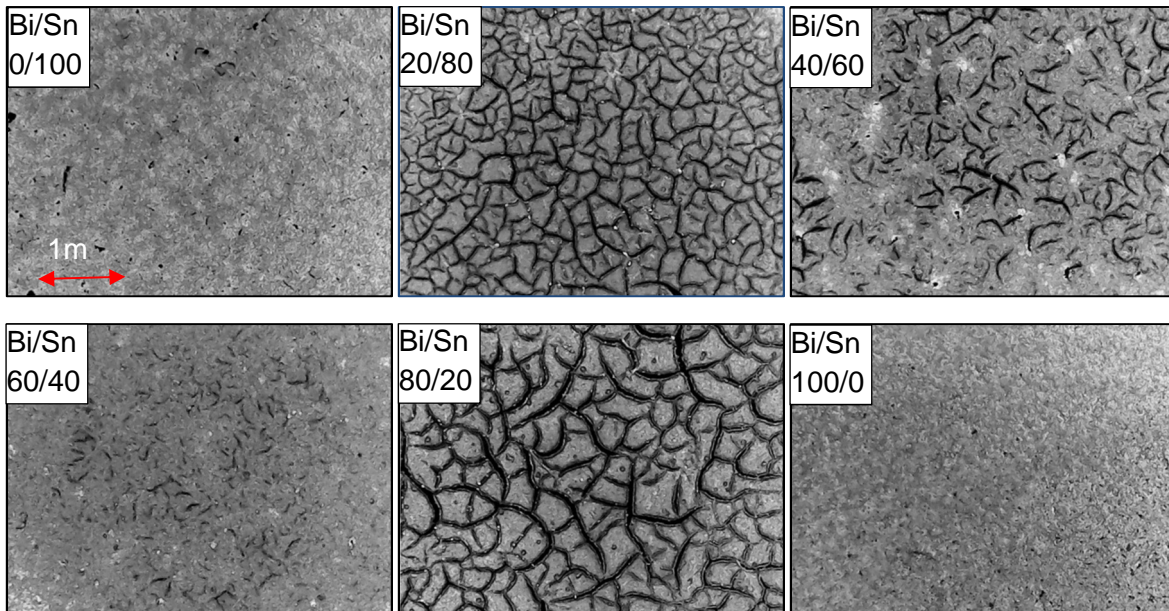


Figura 85. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos matriz polímero P6 sobre silicio.

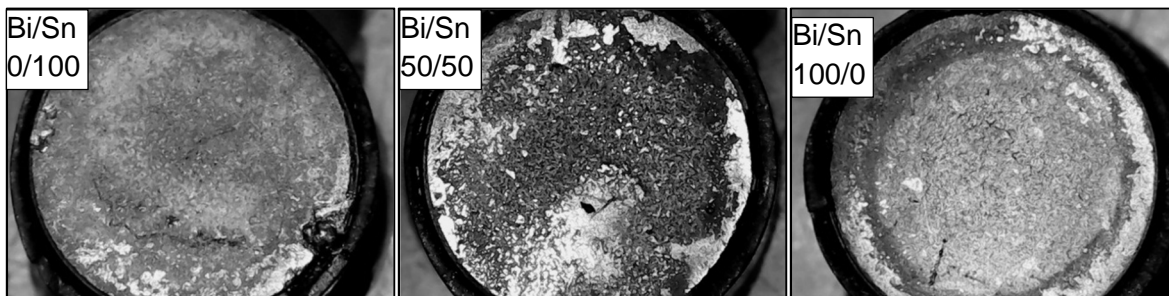


Figura 86. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos matriz polímero P6 sobre grafito.

Los resultados de rugosidad de las películas de polímeros: P4 y nafion, sobre silicio y vidrio (medida empleando un perfilómetro dektak), se presentan en las Tabla 21 y 22. Se pudo verificar que efectivamente todos los recubrimientos tenían mayor espesor y más rugosidad en los bordes que en el centro, por esta razón para estimar el espesor promedio no se usó el escalón del borde sino se ubicaron zonas defectuosas en partes centrales.

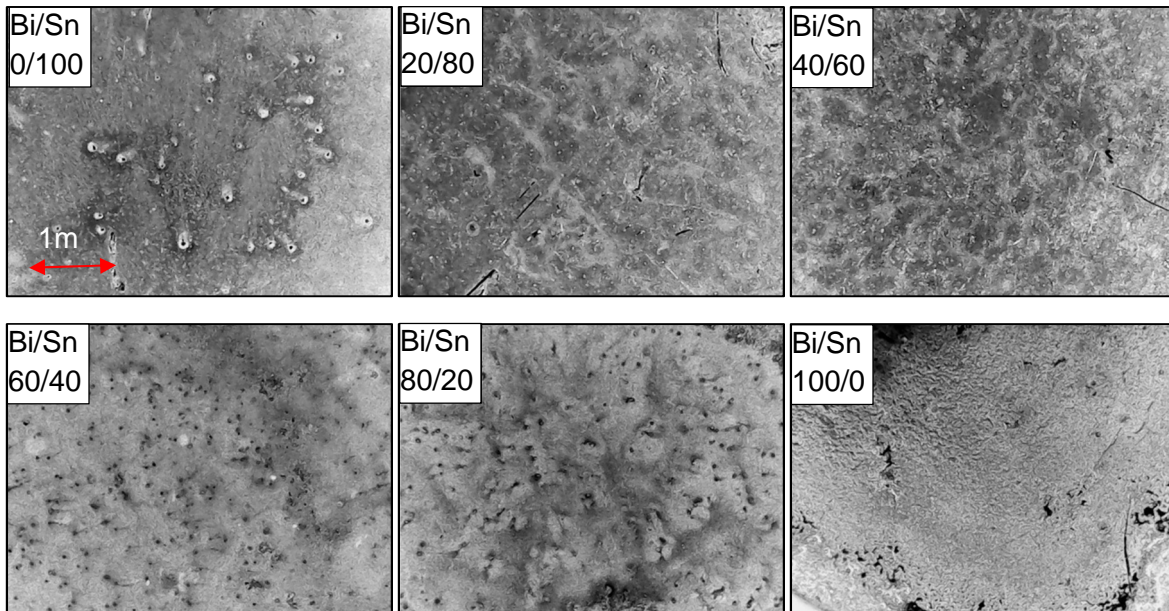


Figura 87. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos matriz polímero Nafion sobre silicio.

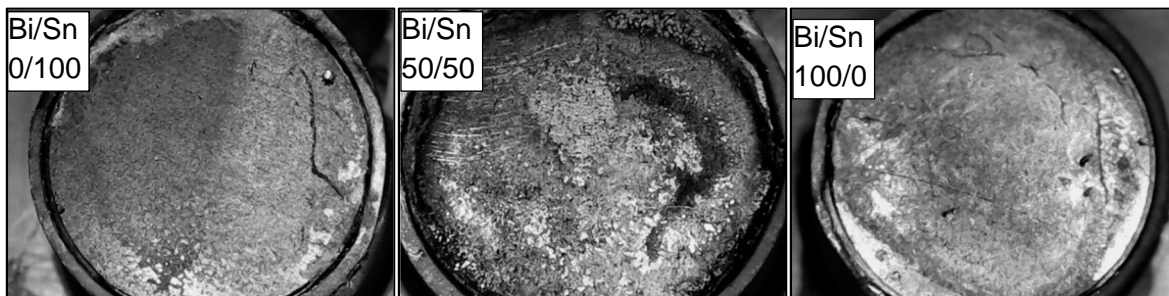


Figura 88. Imágenes microscopía óptica de películas de nanocompositos matriz polímero nafion sobre grafito.

El espesor promedio de las películas obtenidas a partir del polímero P4 fue de $3.098 \pm 0.469 \mu\text{m}$ que es un valor inferior a las $5 \mu\text{m}$ estimadas teóricamente teniendo en cuenta la concertación de polímero en la suspensión precursora, la diferencia puede ser atribuida a la no uniformidad observada de las películas entre la parte central y los bordes. En el caso de las películas obtenidas a partir del polímero nafion, el espesor promedio medido fue de $1.840 \pm 610 \mu\text{m}$ que es más cercano al teórico calculado de 2 micras. A pesar del efecto de borde más evidente visualmente en los recubrimientos obtenidos del nafion su espesor fue más homogéneo mientras que para los recubrimientos obtenidos con el polímero P4 hubo un leve pero constante incremento desde el centro hacia la periferia obteniendo espesores menos homogéneos.

Tabla 21. Parámetro de rugosidad “R_a” y espesor de películas obtenidas a partir del polímero P4.

sustrato	Bi/Sn	R_a(nm)	Espesor(nm)
	0	506±48	3140±723
	20/80	1913±403	3222±266
	40/60	----	----
Silicio	50/50	551±221	2847±1478
	60/40	357±23	2735±879
	80/40	567±54	2965±240
	100	625±83	3680±988
vidrio	50/50	1243±367	3573±480
	100	849±126	3649±110

Tabla 22. Parámetro de rugosidad “R_a” y espesor de películas obtenidas a partir del nafion.

sustrato	Bi/Sn	R_a(nm)	Espesor(nm)
	0	237±107	2269±1238
	20/80	216±181	1357±1442
	40/60	118±10	729±240
Silicio	50/50	270±28	1418±105
	60/40	848±194	3706±167
	80/40	399±73	1747±572
	100	339±247	1654±1436
Vidrio	40/60	241±188	2414±2308
	60/40	720±167	2759±992

Con respecto a la rugosidad de las películas, sobre el sustrato de silicio el promedio fue de 753 nm para las obtenidas del polímero P4 y 347 nm para las de nafion, no se obtuvo evidencia de que el sustrato afecte el valor de la rugosidad, ya que los valores medidos sobre vidrio se encuentran cercanos los obtenidos para el silicio, tampoco se observó una tendencia en cuanto a la rugosidad como función de la relación Bi/Sn a pesar de las diferencias observadas en la morfología de estos materiales. A pesar de que los espesores fueron diferentes para los recubrimientos de P4 y nafion la variación en la

rugosidad entre ambos fue grande lo que indicaría que la matriz polimérica si afecta el grado de rugosidad del material final.

5.2.4 Conclusiones

- Los polímeros producidos por emulsión empleando el monómero vinil-benceno sulfonato de sodio en concentración del 30% en peso y el tensoactivo brij como emulsificante, presentaron el mejor rendimiento en cuanto a su capacidad de estabilizar nanopartículas en suspensión comparable con lo obtenido con la resina comercial nafion.
- Teniendo en cuenta el bajo costo de producción de los polímeros basados en la estructura del poliestireno-divinil benceno-sulfonado, se abre una nueva posibilidad de aplicación de estos materiales que además se convierten en una alternativa interesante para profundizar su estudio en el campo de la nanotecnología.
- Se obtuvieron suspensiones estables de nanopartículas de bismuto y estaño estabilizadas por la acción de los polímeros P4 y nafion junto con el tensoactivo brij. El efecto de estabilización fue evidente al comparar los resultados del diámetro hidrodinámico de partícula de los materiales producidos en función del tiempo con el modelo de crecimiento de partículas de sistemas no estabilizados. Las variables que más afectaron el tamaño de partícula y por ende su estabilidad fueron la cantidad total de metal en la mezcla y la relación de composición Bi/Sn.
- Se logró observar mediante microscopía electrónica de transmisión que pese al aumento del diámetro hidrodinámico de partícula observado para algunas de las suspensiones, no hubo una aglomeración posterior de partículas metálicas como tal, sino más bien un reordenamiento entre los diferentes componentes del sistema: metal, polímero y tensoactivo.
- Mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja se observó que existe algún tipo de interacción química entre los grupos $R-SO_3^-$ de los polímeros empleados como matriz de los nanocompositos y las partículas metálicas, probablemente esto posibilitó su uso como estabilizante de las nanopartículas en fase líquida. Sin embargo, no fue posible distinguir el tipo de interacción específica entre el polímero y cada tipo de nanopartículas según su composición Bi/Sn.
- Se observaron diferencias microestructurales entre las nanopartículas metálicas así como una diferente forma de distribución de estas dentro de la matriz polimérica según su contenido de bismuto/estaño. La principal diferencia observada fue la tendencia del bismuto a formar aglomerados cristalinos de mayor tamaño y menos dispersos mientras que los materiales con mayor contenido de estaño tendieron a formar partículas más dispersas en la fase polimérica.
- Los espectros de XPS mostraron que las partículas de bismuto no se encuentran superficialmente en una concentración alta, en comparación con los resultados de microscopía electrónica y EDX se puede concluir que este metal tiende a sedimentar dentro de la fase polimérica y probablemente la mayor concentración de bismuto se encuentre cerca de la superficie del sustrato de grafito.

- Finalmente se observó que los recubrimientos producidos por el método de evaporación del solvente presentaron defectos macroscópicos. Estos defectos no pudieron ser mejorados pese al intento de emplear una técnica más controlada como la de spin coating.

5.3 PRUEBAS ELECTROQUIMICAS

5.3.1 Determinación de Cadmio a concentración constante.

En la Figura 89 se presentan dos ejemplos de las curvas obtenidas durante la SWV resultante de la cuantificación de cadmio a una concentración de 506 $\mu\text{g/L}$ en solución buffer de ácido acético pH 5.5. Para las curvas de corriente total se obtuvo una línea base adecuada que permitió calcular la altura de los picos en el intervalo de potencial de estudio. Las curvas parciales (adelante y atrás) por su parte presentaron una inclinación evidente, ésta pendiente se identificó al simular el comportamiento de un sistema en el cual se realiza un proceso de pre concentración catódica sobre un electrodo con la posterior redisolución como se observó en el capítulo 3. El pico en la curva de reversa no se observó para ninguno de los electrodos lo que podría ser causado por la baja concentración de metal en solución, el cual al ser oxidado no alcanza a ser reducido nuevamente en el siguiente ciclo de la onda cuadrada y por lo tanto el componente Faradaico desaparece.

En la Tabla 23 se presentan los potenciales estándar de reducción para cadmio y otros metales de interés en este trabajo. El valor promedio para el potencial del pico del cadmio fue -0.748 ± 0.005 V es decir 0.13 V más negativo que el potencial estándar reportado y el ancho de pico a la mitad (FWHM) fue de 0.084 ± 0.009 V, esto indica que no hubo una diferencia significativa para estos parámetros en función de la composición de los diferentes nanocompositos empleados como electrodos.

En la Figura 90 se muestran los resultados de la simulación numérica de los valores del potencial (E_p vs E^0) y ancho de pico como función de los parámetros cinéticos k^* (constante de velocidad relativa $k^0\Delta x/D$) y α (coeficiente de transferencia de carga). Se observó que el valor del pico con respecto al potencial E^0 depende de ambos parámetros, sin embargo los mayores cambios se dan con la variación de la constante de velocidad k^* . El modelo predice que los valores más negativos para el potencial del pico E_p con respecto a E^0 se presentan cuando las constantes cinéticas son más pequeñas, teniendo en cuenta el corrimiento del pico obtenido experimentalmente hacia valores negativos se podría concluir que en todos los casos la constante de velocidad para este sistema es muy pequeña es decir que son procesos altamente irreversibles.

Por otra parte, la simulación mostro que al ancho del pico depende del coeficiente de transferencia de carga mas no de la constante cinética, sin embargo no fue posible

concluir al respecto pues como se verá posteriormente el ancho del pico se ve afectado en gran medida también por la concentración del analito.

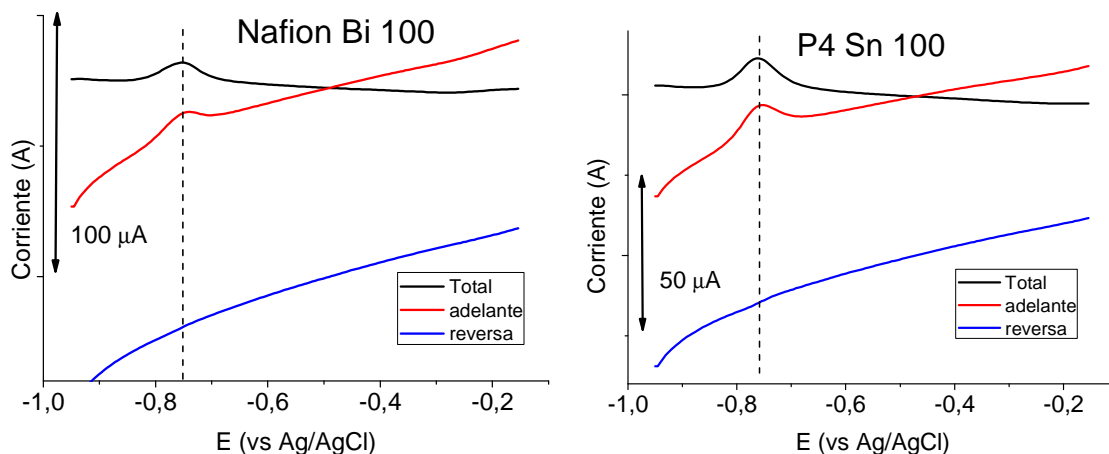


Figura 89. Curvas de voltametría de onda cuadrada, [Cd] 506 $\mu\text{g/L}$, $E_{\text{dep}}=-1.0\text{ V}$, $t_{\text{dep}}=300\text{s}$, $\Delta E_p = 50\text{mV}$, $\Delta E_s = 10\text{ mV}$, $f=10\text{Hz}$.

Tabla 23. Potenciales de reducción estándar para algunos metales

Elemento	E^0 vs NHE	E^0 vs Ag/AgCl	E_{pico} Experimental
Cd	-0.4	-0.622	-0.75
Pb	-0.13	-0.352	-0.454
Zn	-0.76	-0.982	-0.94
Cu	0.34	0.12	
Sn	-0.14	-0.082	
Bi	0.308	0.086	-0.15

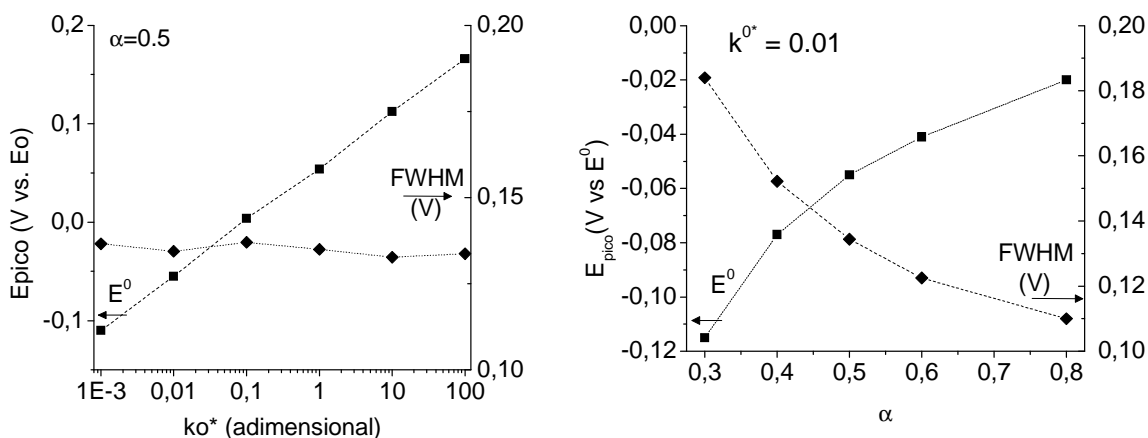


Figura 90. Potencial del pico en SWV como función de la constante cinética (k^{0*}) y del coeficiente de transferencia de carga (α), $n=2$, $T=298\text{K}$ (simulación).

En la Figura 91 se presentan curvas sucesivas de SWV para algunos electrodos seleccionados. En las curvas obtenidas usando los nanocompositos con contenido de bismuto 100% se pudo observar también un pico a un potencial más positivo de aproximadamente -0.15 V que corresponde al bismuto. No se observaron otros picos que pudieran corresponder a posibles reacciones que involucren el óxido de bismuto remanente que fue detectado en los análisis de DRX y XPS presentados anteriormente. Probablemente estos compuestos se reducen en el buffer de acetato mediante las siguientes reacciones durante la etapa de concentración como se ha reportado en otros trabajos al producir electrodos a partir de mezclas de óxido de bismuto [86]:

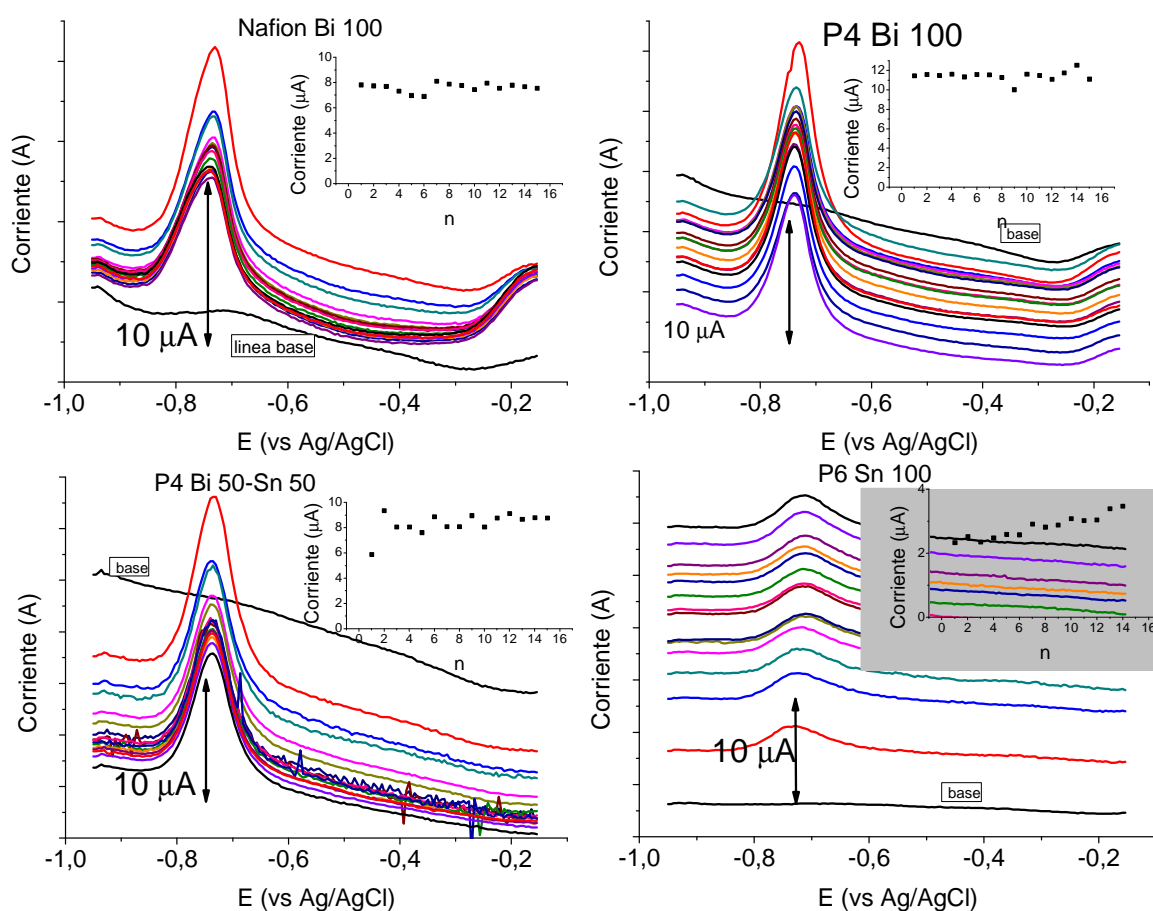
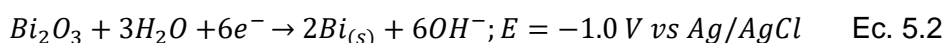
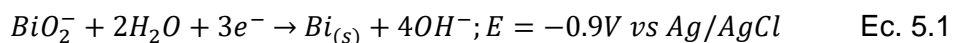


Figura 91. Curvas sucesivas de SWV para algunos nanocompositos seleccionados, al interior la altura del pico para cada medición.

El pico correspondiente al bismuto no se observó para los nanocompositos con un contenido de estaño de 50% o más, esto podría indicar tal vez la formación de una aleación Bi-Sn cuyo potencial de oxidación es mayor, es decir un material más resistente

a la oxidación, sin embargo dado que en los análisis de rayos X no se observaron los picos característicos ni del estaño ni sus óxidos la posible existencia de este material aleado no está comprobada.

En la Figura 92 se presentan los promedios de todas las mediciones realizadas por cada composición de los electrodos. A pesar de que la corriente correspondiente a la altura del pico depende de varias condiciones experimentales como por ejemplo: los parámetros de la onda cuadrada, la concentración de cadmio, la agitación durante la etapa de preconcentración, el componente capacitivo del electrodo de trabajo, entre otros, los resultados obtenidos aquí no son directamente comparables con los de otros trabajos sin embargo las corrientes del orden de micro amperios se pueden considerar dentro del intervalo “normal” para este tipo de electrodos.

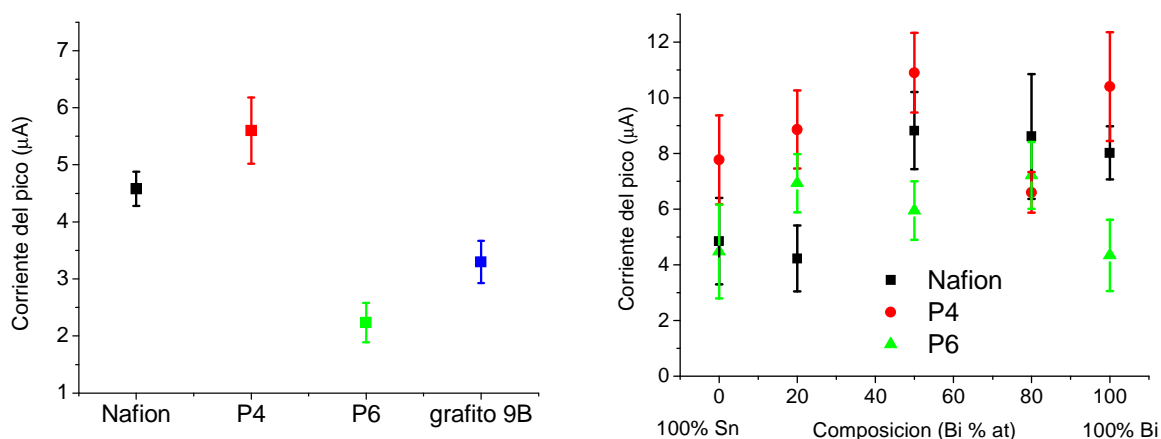


Figura 92. Altura promedio del pico para los polímeros y nanocompositos de diferente composición, [Cd] 506 µg/L.

Se observó que tanto los electrodos de grafito como los que tienen recubrimiento de polímero únicamente, también dan señal de detección del cadmio a la concentración empleada, sin embargo, la altura del pico es menor a la que se obtiene con los nanocompositos. La desviación estándar de las mediciones fue bastante grande (entre el 10 y el 20%), sin embargo la mayor variación se presentó entre electrodos con el mismo recubrimiento, ya que como se observa en la Figura 91 la altura de los picos para un mismo electrodo se mantuvo en general constante dentro de un intervalo aceptable después de 15 mediciones (<5%). Las diferencias entre electrodos podrían ser atribuidas a las no uniformidades macroscópicas causadas durante el proceso de fabricación. Al realizar el análisis estadístico (ANEXO 3) se detectaron diferencias significativas en la señal de altura del pico debidas tanto a la matriz polimérica como a la composición Bi/Sn ($P < 0.05$) mas no en cuanto al efecto de mediciones sucesivas.

Con respecto a las diferencias debidas a la relación Bi/Sn, se observó una ligera disminución en la altura del pico para los nanocompositos con contenido de bismuto menor al 50%, contrario a lo reportado en otros trabajos donde se emplearon aleaciones de estaño y bismuto [16]. Los electrodos con 50% de bismuto o más presentaron un rendimiento similar entre ellos.

Con respecto al efecto de la matriz polimérica se puede ver en la Figura 92 que los nanocompositos producidos con polímero P4 presentaron las mayores alturas del pico de cadmio en solución, también este polímero dio la mejor respuesta comparando entre solo polímeros sin la adición de partículas metálicas. Los nanocompositos sintetizados con nafion quedaron en un segundo un segundo lugar, aunque para este material fue más evidente el efecto causado por la adición de bismuto pues las formulaciones con menor contenido de este metal presentaron picos con alturas muy similares al polímero solo.

Con el polímero P6 se observó que este material sin partículas de relleno se comportó más como un aislante eléctrico pues la corriente del pico fue menor a la obtenida con electrodos de grafito, por otra parte, cuando se adicionaron partículas metálicas en las relaciones Bi/Sn del 20 al 80% se observó una mayor altura de pico en comparación con los de composición de 100% de Bi o Sn, este comportamiento podría estar más relacionado con los defectos a nivel macroscópico que con la microestructura o composición del material. Como se observó mediante microscopía, las películas de composiciones intermedias de Bi/Sn presentaron una morfología muy agrietada lo que pudo ocasionar que quedaran más áreas descubiertas de metal y de grafito descubierto que podrían estar afectando la señal de corriente durante la SWV.

5.3.2 Cuantificación de Cadmio en concentración variable y en presencia de Plomo, Zinc y Cobre a concentración constante.

Durante esta etapa experimental se usaron únicamente como electrodos 4 formulaciones de nanocompositos que fueron seleccionadas a partir de los resultados de la determinación de cadmio a concentración constante: Nafion Bi 100%, P4 Bi 100%, P4 Bi 80% y P4 Bi 50%. En la Figura 93 se presentan algunas curvas representativas obtenidas durante la SWV resultante de la cuantificación de cadmio a diferente concentración, en presencia de: plomo, zinc y cobre a una concentración constante de 512 $\mu\text{g/L}$ en una solución buffer de ácido acético pH 5.5.

En la Figura 94 se presentan los resultados de la altura del pico para el cadmio en ausencia de otros metales y en presencia de cobre a una concentración de 512 $\mu\text{g/L}$. Se observó que las barras de error se incrementaron para las concentraciones más altas de cadmio, este comportamiento ya se ha reportado también para electrodos de película de bismuto o mercurio recubiertas con Nafion [8], [89]. Los resultados del ajuste estadístico para cada uno de los electrodos se presentan en la Tabla 24, la desviación de la regresión se calculó con la ecuación 5.3:

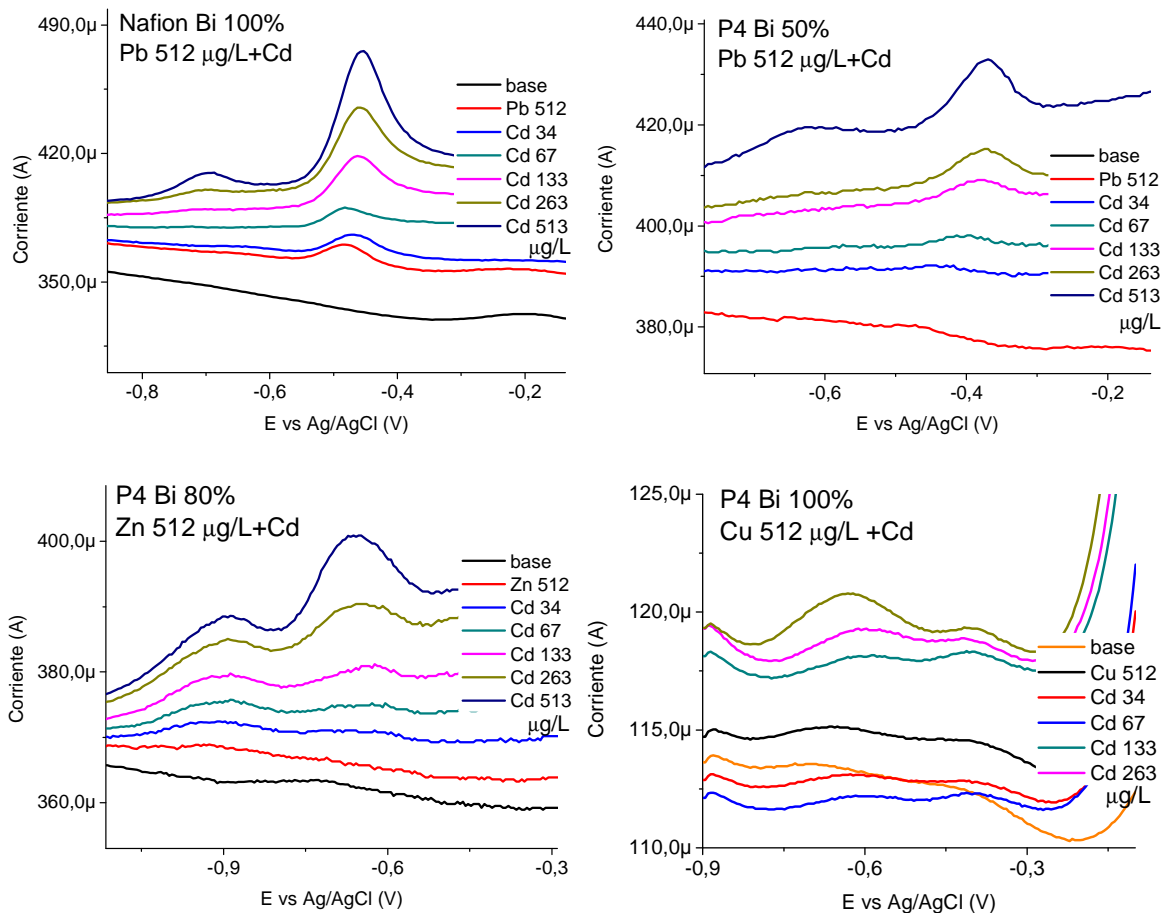


Figura 93. Curvas de SWV para algunos nanocompositos seleccionados, [Cd] variable, $E_{dep}=-1.4$ V, $t_{dep}=100$ s, $\Delta E_p = 50$ mV, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=50$ Hz.

$$\sigma_{x,y} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - y_i^*)^2}{n-2}} \quad \text{Ec. 5.3}$$

Donde y_i y y_i^* son los valores de las observaciones experimentales y calculadas con el modelo. Los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) se pueden calcular mediante las ecuaciones:

$$LD = b + 3\sigma_{x,y} \quad \text{Ec 5.4}$$

$$LC = b + 10\sigma_{x,y} \quad \text{Ec 5.5}$$

Donde b es el intercepto de la recta obtenida por regresión y $\sigma_{x,y}$ la desviación estándar de la regresión, ambos valores se calcularon sin embargo el valor del intercepto obtenido fue negativo (Tabla 24) por lo que no se calcularon LD y LC. De las gráficas se pudo observar que en ausencia de cobre, en general no fue posible cuantificar el cadmio a concentraciones por debajo de 67 $\mu\text{g/L}$.

No se observaron diferencias significativas entre los materiales empleados como electrodos cuando el cadmio fue el único metal en la solución, por otra parte el valor del parámetro R^2 indicó que existe linealidad entre la concentración y la corriente del pico en el intervalo de concentraciones estudiado, sin embargo un aspecto no esperado a tener en cuenta es el hecho de que el intercepto de la recta dio un valor negativo.

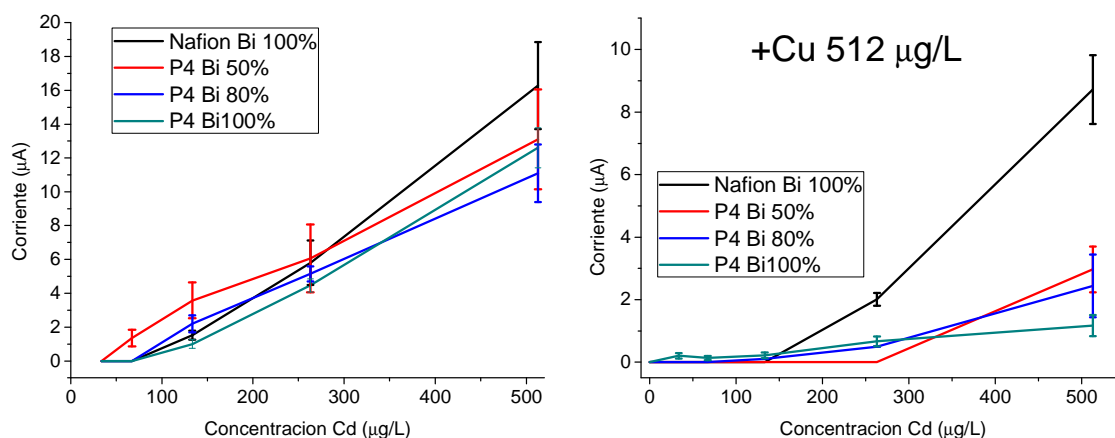


Figura 94. Altura promedio del pico usando diferentes nanocompositos como electrodo en soluciones de concentración de cadmio variable, sin y en presencia cobre 512 $\mu\text{g/L}$.

Tabla 24. Parámetros de regresión lineal para nanocompositos empleados en la cuantificación de cadmio a diferente concentración.

Nanocomposito	No	Intercepto	error	Pendiente	error	R^2	n	$\sigma_{x,y}$
Nafion Bi100	1	-2.42	0.57	2.23E-02	1.66E-03	0.942	12	0.908
	2	-5.28	0.16	4.92E-02	4.70E-04	0.999	11	0.256
	3	-3.14	0.42	4.36E-02	1.32E-03	0.988	12	0.928
P4 Bi 50	1	-0.37	0.56	3.88E-02	1.94E-03	0.971	12	1.03
	2	-0.85	0.32	2.62E-02	9.97E-04	0.979	16	0.656
P4 Bi 80	1	-1.99	0.40	2.49E-02	1.16E-03	0.976	12	0.636
	2	-0.10	0.35	2.26E-02	9.63E-04	0.984	11	0.839
	3	-2.95	0.43	3.32E-02	1.27E-03	0.984	12	0.693
P4 Bi 100	1	-2.92	0.35	2.78E-02	9.81E-04	0.988	11	0.507
	2	-5.54	0.69	4.14E-02	1.68E-03	0.989	8	0.595
	3	-2.41	0.46	2.57E-02	1.33E-03	0.971	12	0.729
Promedio		-2.54	1.76	3.23E-02	9.43E-03			

Al adicionar cobre al electrolito se observó una caída de aproximadamente un 80% en la altura del pico de corriente para el cadmio en los nanocompositos donde la matriz polimérica era el polímero 4 y del 50% para el nanocomposito con nafion. Esto indica que el polímero 4 no fue tan eficiente para inhibir el efecto del cobre como lo fue la membrana de nafion, por otra parte no fue posible ver el pico del cobre claramente con ninguno de los electrodos.

En la Figura 95 y Figura 96 se presentan los valores promedios de la altura del pico para las soluciones con contenido de plomo o zinc. En ambos casos se puede observar que al incrementar la concentración de cadmio se incrementó también la altura del pico del otro metal a pesar de estar en una concentración constante. El efecto es notable para el caso del zinc, que en ausencia de cadmio en la solución es apenas perceptible como se observó en la Figura 93 sin embargo con la adición del cadmio la corriente del pico comienza a incrementar. Este aumento no esperado en la corriente de los metales a concentración constante podría llegar a presentar dificultades en el caso de querer cuantificar varios metales simultáneamente ya que además las barras de error se incrementaron de manera significativa sobre todo cuando se trabajó a las más altas concentraciones de cadmio.

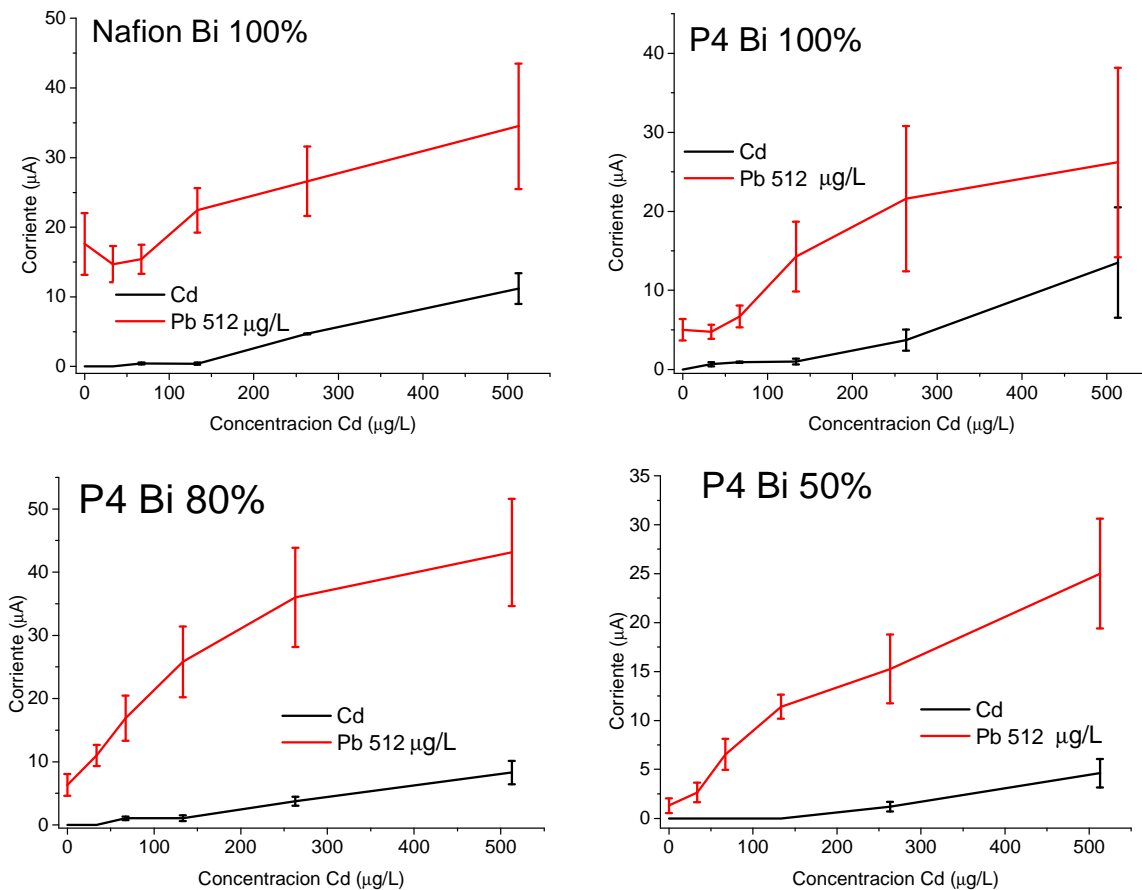


Figura 95. Altura promedio del pico en soluciones de concentración de cadmio variable y en presencia plomo a 512 µg/L.

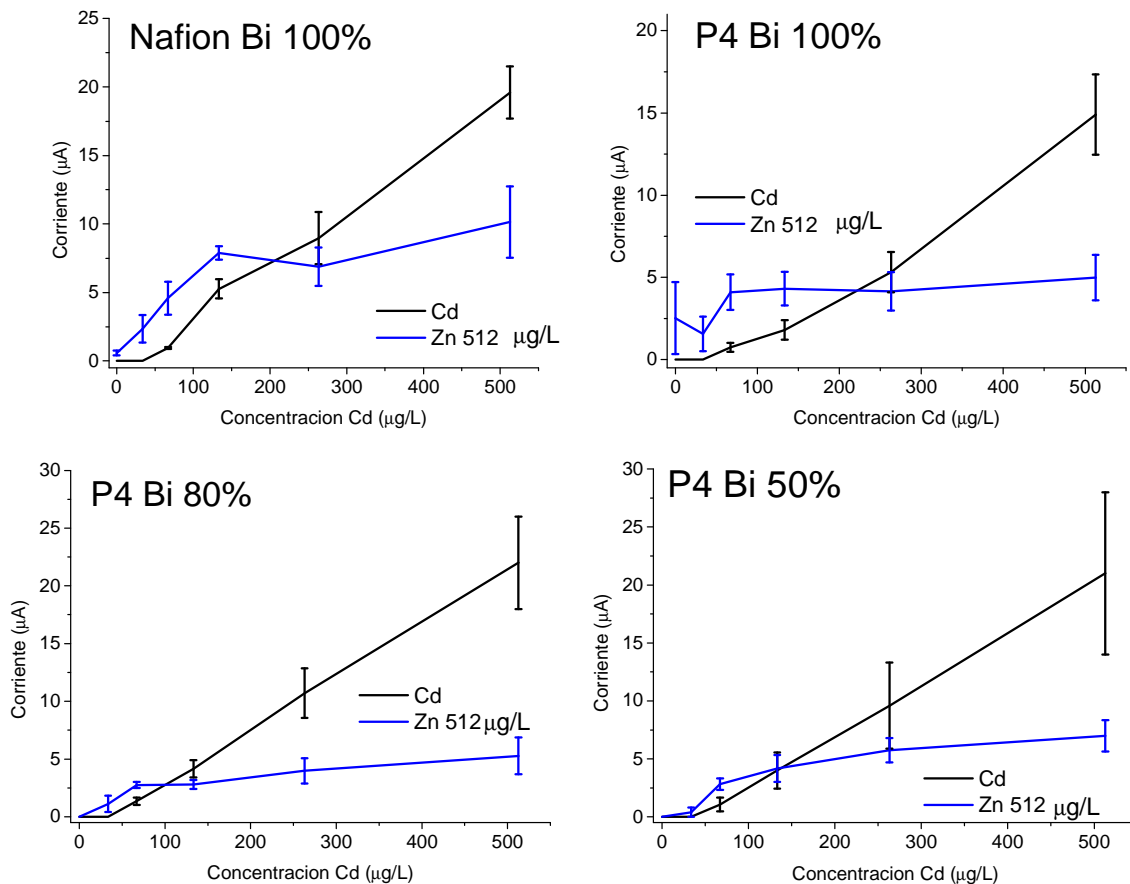


Figura 96. Altura promedio del pico en soluciones de concentración de cadmio variable y en presencia zinc a 512 µg/L.

5.3.3 Implementación de electrodos para cuantificación de metales pesados Cd, Pb y Zn en aguas residuales.

Durante esta etapa experimental usaron los electrodos: Nafion Bi 100% y P4 Bi 100% en aguas residuales del proceso de zincado por inmersión (Zn:I); y P4 Bi 80% y P4 Bi 50% en aguas residuales del proceso de zincado electrolítico (Zn:E). En la tabla 5.12 se presentan los resultados de la caracterización realizada de las aguas tratadas y sin tratar, incluyendo la medición de metales de interés por la técnica de absorción atómica de llama, estos datos se emplearon para comparar y en la medida de lo posible validar cuantitativamente las mediciones realizadas empleando los nanocompositos.

El metal en mayor concentración en ambos tipos de agua fue el zinc e inclusive después del tratamiento tanto el plomo como el cadmio aparecieron en niveles inferiores al límite de detección del equipo usado. Por otra parte la diferencia en la conductividad observada entre los dos tipos de agua es consecuencia de la cantidad de sales adicionales que llegan por arrastre del proceso electrolítico al enjuague ya que además de zinc, este contiene NaOH, NaCN y abrillantadores orgánicos solubles y durante el proceso de tratamiento se adiciona hipoclorito de sodio.

Tabla 25. Caracterización de aguas de enjuague procedentes de dos procesos de zincado.

Parámetro	Unidades	Zincado por:		Electrolítico	
		Inmersión	Tratada	Cruda	Tratada
pH		5.5	8.5	11	9
Conductividad	mS/m	1.34	2.5	>20	>20
Zinc	mg/L	7,75	1.30	10,82	1.75
Plomo	μg/L	78	n.i	25	n.i
Cadmio	μg/L	4	n.i	6	n.i
Hierro	mg/L	n.i	n.i	8.9	n.i

n.i.= no identificado, se encuentra por debajo del límite de detección.

En la Figura 97 se presentan las curvas resultantes para el agua residual del proceso Zn:I, (a) sin y (b) con tratamiento del agua residual. Para el agua no tratada se observaron dos picos a -0.80 y -0.47 V, según su ubicación deberían corresponder al cadmio y al plomo, sin embargo, comparando con los resultados obtenidos por absorción atómica así como con el análisis del agua tratada donde el pico remanente principal del zinc se ubicó a -0.93V se puede concluir que ese pico a -0.8 corresponde a la suma del zinc y el cadmio, teniendo en cuenta la diferencia de concentración entre estos dos metales es de esperar que el pico que corresponde al cadmio se encuentre traslapado.

En la gráfica correspondiente al agua tratada se observó que cuando se empleó el electrodo nafion Bi 100% fue posible ver además un hombro sobre el pico del zinc hacia el costado de los potenciales más positivos a -0.78 V y levemente un pico remanente del plomo a -0.46 V, aunque con el electrodo P4 Bi100% se observaron también estos dos picos la intensidad de corriente fue menor que para el nanocomposito de matriz nafion.

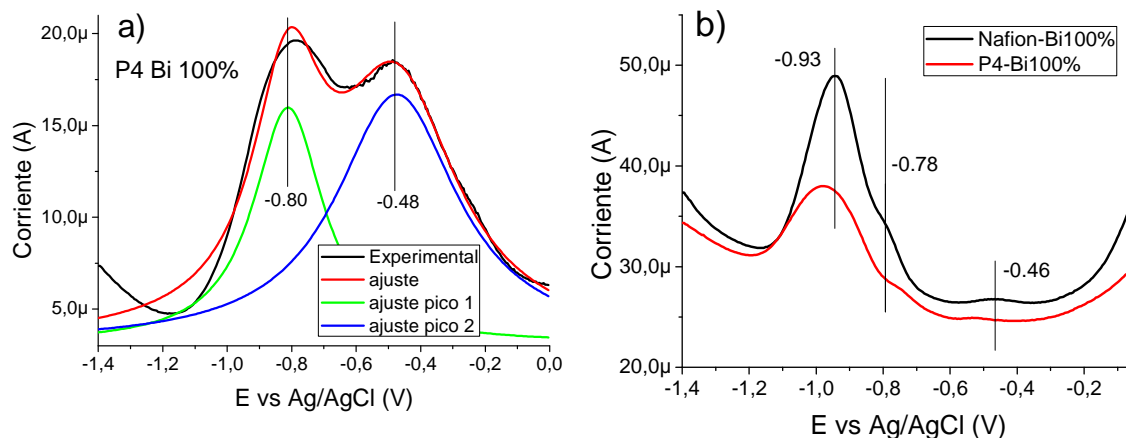


Figura 97. Curvas de SWV para aguas residuales del proceso de zincado por inmersión en: a) agua cruda con el electrodo P4 Bi 100%; b) agua tratada. $E_{dep}=-1.4$ V, $t_{dep}=100s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=50Hz$.

En la Figura 98 se presentan algunas curvas representativas obtenidas durante la SWV resultante de la adición de cadmio, plomo o zinc al agua residual tratada. Para el caso donde se realizó la adición de cadmio se observó que a medida que fue incrementando su concentración, aumentaban también las intensidades de los picos de plomo y zinc como

se observó anteriormente en las soluciones buffer e igualmente el efecto de la adición de cadmio fue más significativo para el pico del plomo que para el del zinc. En los casos donde se hizo adición de plomo o zinc se pudo observar que además del incremento en la altura de los picos hubo un corrimiento en la posición del máximo del pico hacia potenciales más positivos para el metal que se estaba adicionando, mientras que para el metal que permaneció a concentración constante se observó cambio en la altura pero no en el potencial del pico.

Como se observó del agua sin tratar (Figura 97 a), la concentración de zinc era tan alta que el pico se corrió a potenciales más positivos, es decir que intentar hacer una deconvolución de un pico compuesto para establecer la concentración de cada uno de los metales en este tipo de agua podría inducir a un error teniendo en cuenta que la posición y ancho del pico no son variables independientes de la concentración.

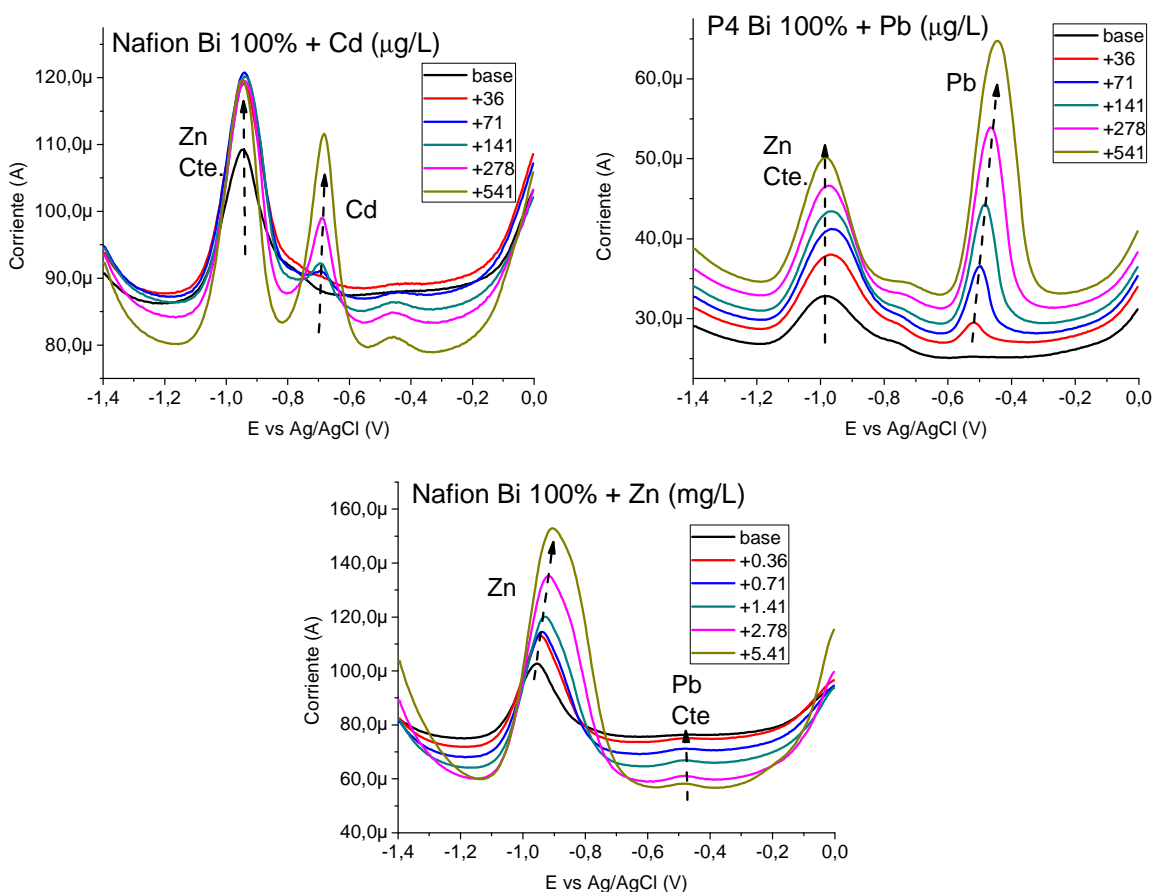


Figura 98. Curvas de SWV para el análisis de aguas tratadas del proceso de zincado por inmersión, adición de Cd, Pb o Zn. $E_{dep}=-1.4$ V, $t_{dep}=100s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=50Hz$.

En las figuras 99 y 100 se presenta para cada electrodo, el promedio de las mediciones de corriente del pico de los metales detectados en función de la adición de Cd, Pb o Zn. En las mediciones en que se usó electrodo con nafion se obtuvieron mayores valores de corriente que con el polímero P4.

La corriente del pico para el cadmio y el plomo sin adición de metal fue prácticamente cero en la mayoría de los casos, esto debido a que estos dos se encontraban en una concentración muy baja inferior al límite de detección, lo cual coincidió con los análisis de absorción atómica. Para el caso del cadmio se observó nuevamente que la corriente del pico en función de la concentración es lineal independientemente de la presencia de los otros metales disueltos, mientras que no fue el caso para el plomo ni el zinc, donde la pendiente de la curva fue disminuyendo gradualmente y aparentemente con tendencia a un valor asintótico.

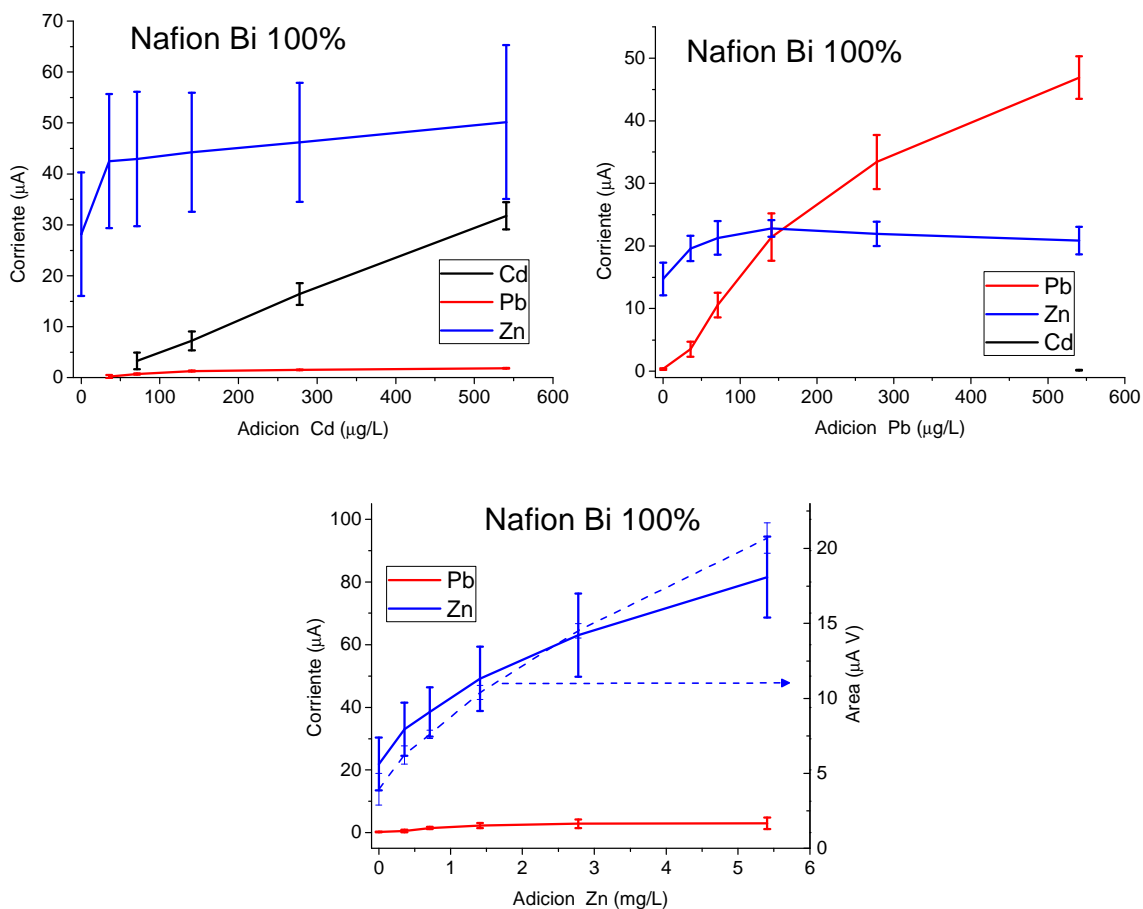


Figura 99. Altura promedio del pico usando el nanocomposito nafion Bi 100% como electrodo en aguas residuales tratadas del proceso de zincado por inmersión, a concentración variable de cadmio, plomo o zinc.

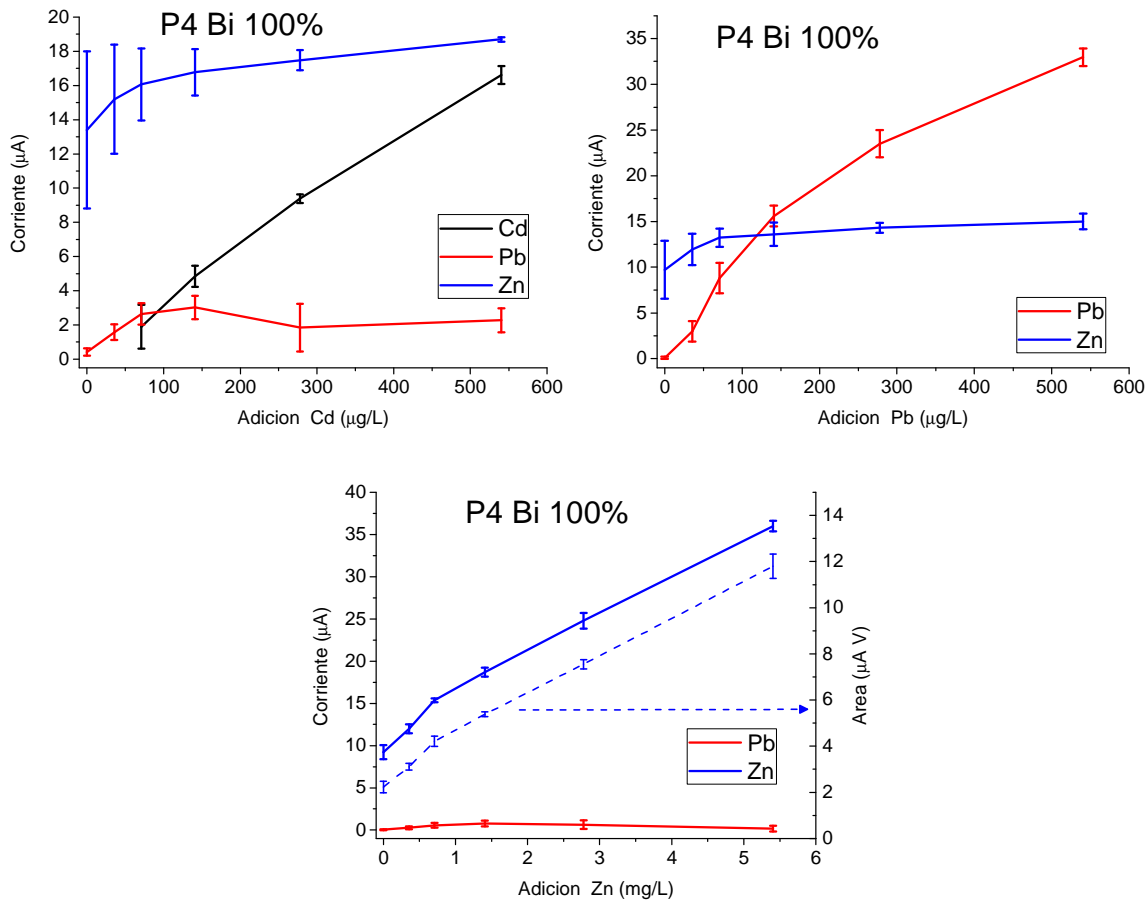


Figura 100. Altura promedio del pico usando el nanocomposito P4 Bi 100% como electrodo en aguas residuales tratadas del proceso de zincado por inmersión, a concentración variable de cadmio, plomo o zinc.

En la figuras 101 a 103 se presentan los resultados obtenidos para los electrodos P4 Bi 50% y P4 Bi 80% en aguas tratadas del proceso de Zn:E. Durante estos experimentos la etapa de preconcentración se realizó a diferente potencial según el metal que se estaba adicionando, ya que cuando se trabajó con adición de cadmio a -1,4 V, el pico del zinc al ser muy ancho causó interferencia como se observa en la figura resumen para el electrodo P4Bi 80% (Figura 102).

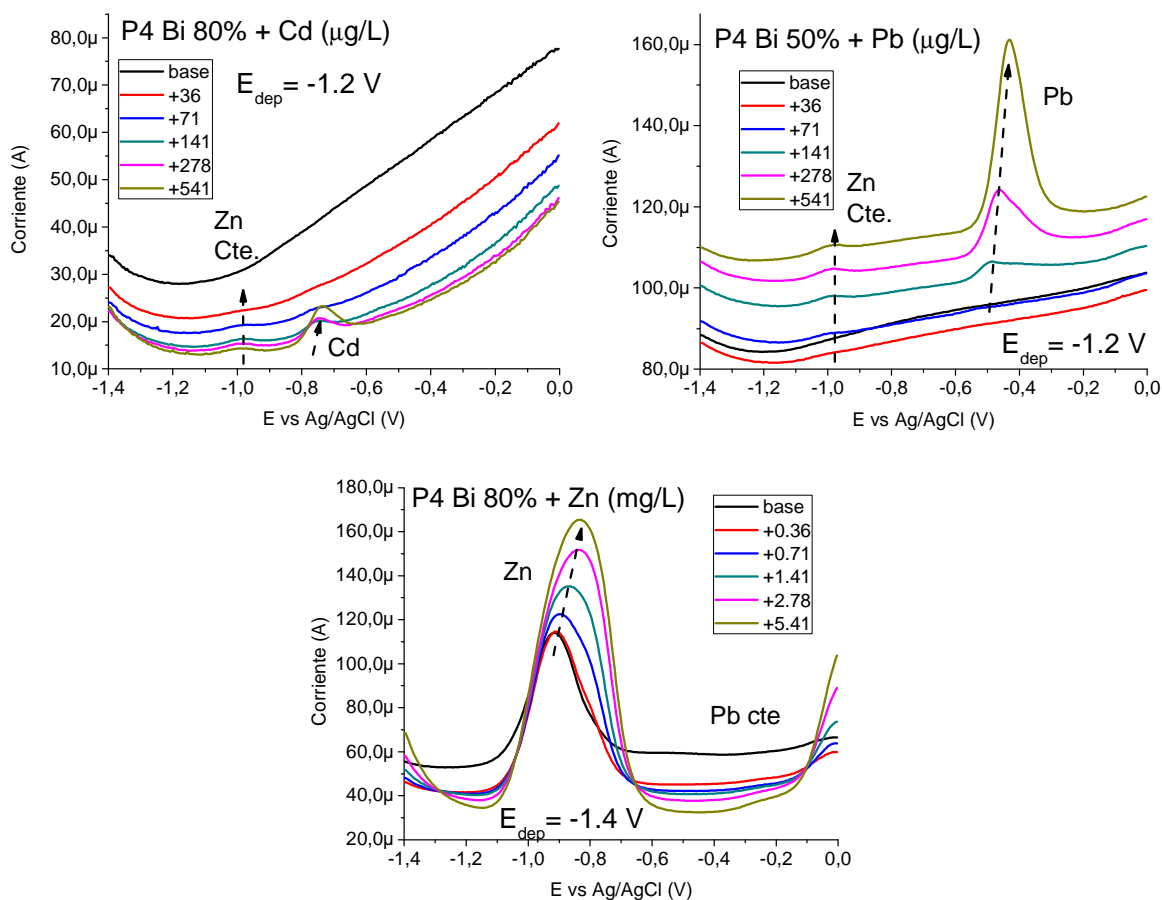


Figura 101. Curvas de SWV para el análisis de aguas tratadas del proceso de zincado electrolítico, adición de Cd, Pb o Zn. $t_{dep}=100s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10 mV$, $f=50Hz$, (E_{dep} en cada una).

Los electrodos con 80% de Bi permitieron obtener mayores valores de corriente que los de 50% Bi, por lo demás la tendencia de las curvas obtenidas mediante SWV usando estos nanocompositos fue en general similar a lo obtenido con las aguas del zincado por inmersión.

Con respecto al comportamiento presentado por el zinc y el plomo en las aguas de zincado por inmersión, donde la corriente aumento de manera lineal para bajas concentraciones (o adiciones) y luego gradualmente fue disminuyendo, esto se podría explicar desde el punto de vista del modelo de difusión solución en membranas. Se ha observado que en membranas de separación por pervaporación y por osmosis inversa, al graficar el flujo a través de la membrana en función de la diferencia de concentración o de la presión aplicada, se obtiene una relación lineal a bajas fuerzas impulsoras y luego la pendiente disminuye hasta llegar a un valor máximo en el límite de difusión, lo cual es explicado como una verificación del modelo donde el cambio en la pendiente refleja un cambio en el coeficiente de difusión debido a la saturación de la membrana [147].

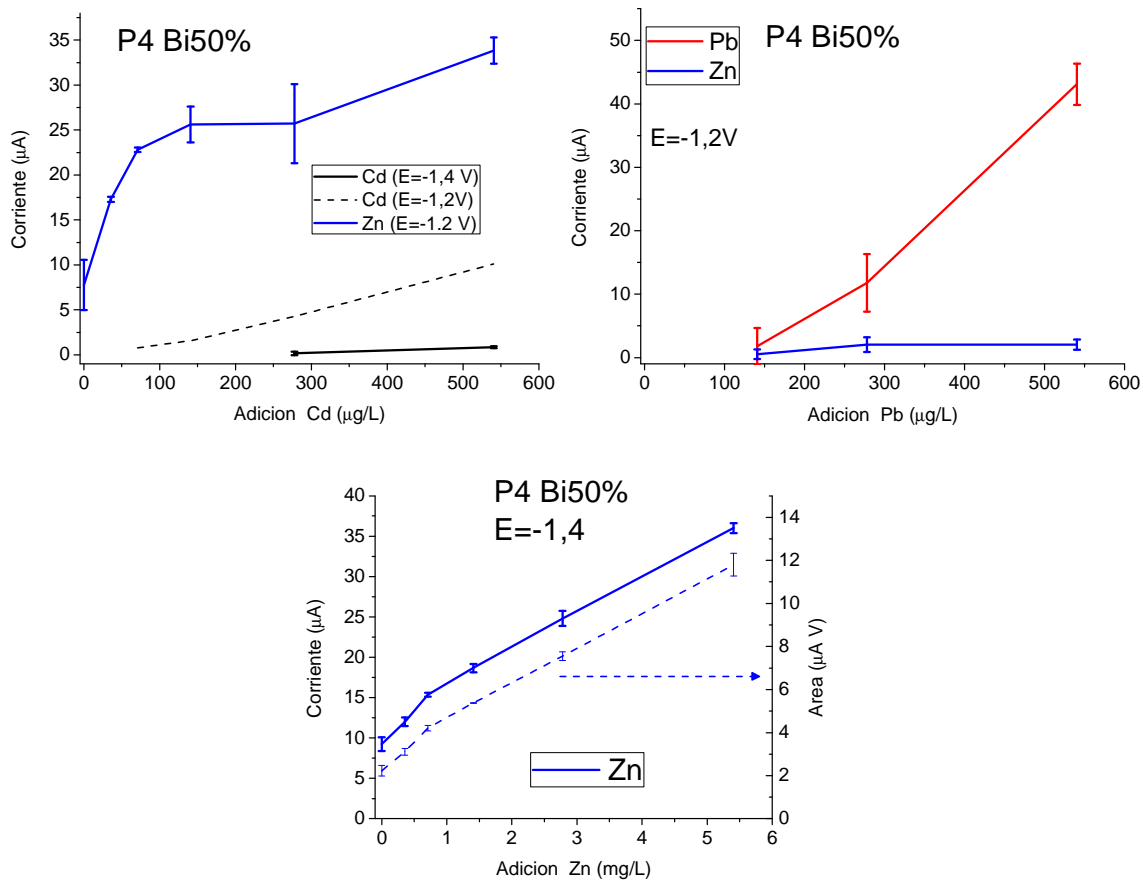


Figura 102. Altura promedio del pico usando el nanocomposito P4 Bi 50% como electrodo en aguas residuales tratadas del proceso de zincado electrolítico, a concentración variable de cadmio, plomo o zinc.

En nuestro caso no se midió directamente el flujo de materia a través de la membrana, sin embargo la cuantificación del metal electrodepositado a partir de la corriente del pico en la SWV es una medida indirecta del flujo en la membrana polimérica durante la etapa de preconcentración.

Para cuantificar la concentración de metales en estas aguas residuales a partir de la medición de los valores estándares adicionados, el método aceptado es el de regresión lineal inversa donde además se puede generar un intervalo de confianza para dicha estimación. En el caso del cadmio y el plomo no se realizó este ejercicio dado que se encontraban en una concentración muy baja y la corriente en el punto inicial fue casi cero, es decir casi en el límite de detección.

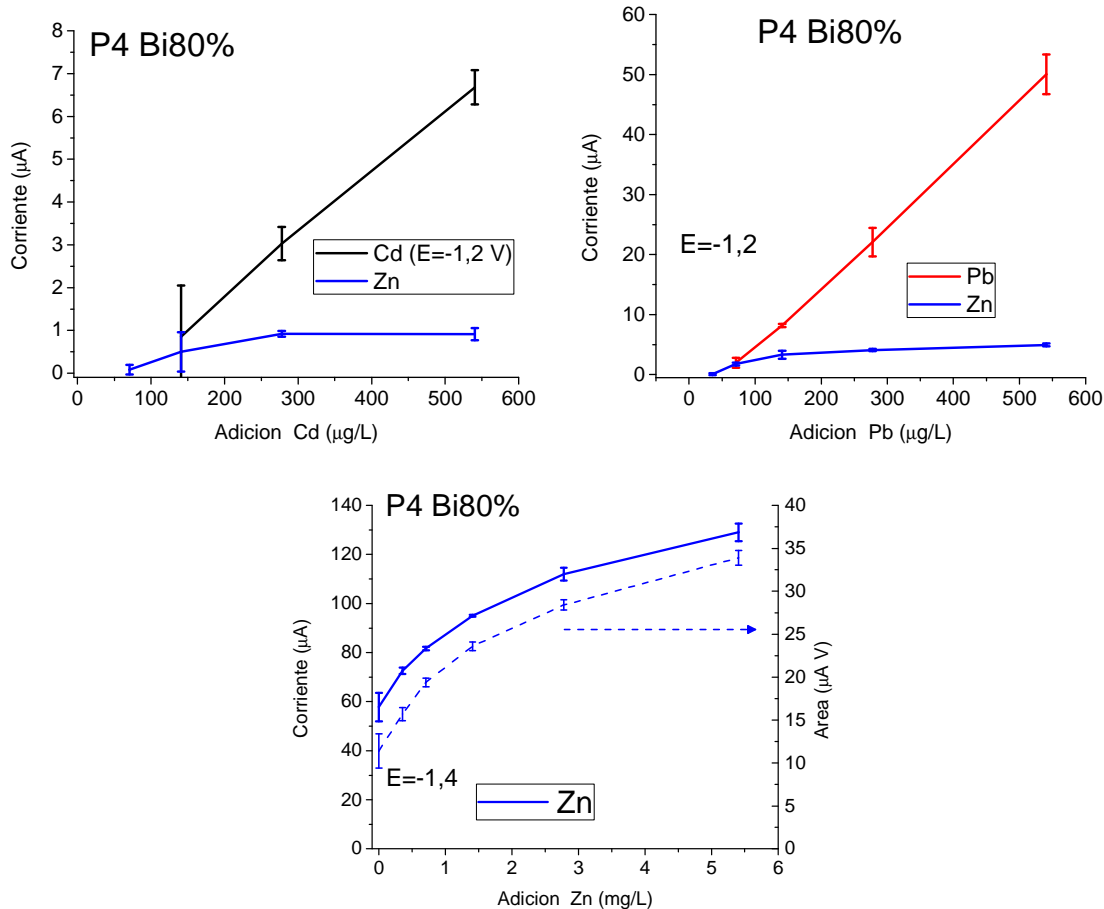


Figura 103. Altura promedio del pico usando el nanocomposito P4 Bi 80% como electrodo en aguas residuales tratadas del proceso de zincado electrolítico, a concentración variable de cadmio, plomo o zinc.

Para el caso del zinc, la concentración fue del orden de partes por millón como se vio del análisis por absorción atómica, por lo que era de esperar que la corriente del pico en el punto inicial fuese alta. Dado que el valor de extrapolación se encuentra muy alejado de los extremos y aceptando el hecho de que a bajas concentraciones la relación entre la corriente del pico es lineal en función de la concentración (modelo de solución difusión en membranas), se usaron los datos correspondientes a la adición desde 0.0 hasta 0.72 mg/L de zinc que presentaron un comportamiento lineal y se calculó por simple extrapolación la concentración de este metal en las aguas del proceso de Zn:I (Figura 104) y de Zn:E (Figura 105).

En las aguas de Zn:I, el coeficiente de ajuste de la regresión fue mejor para el nanocomposito P4 Bi100% que para el nafion Bi 100%, sin embargo se obtuvo prácticamente el mismo resultado con ambos electrodos; $[Zn] = 1.0 \text{ mg/L}$ aproximadamente para el agua tratada del proceso por inmersión, que teniendo en cuenta la desviación estándar de los parámetros de las regresiones es un valor cercano al obtenido por absorción atómica de 1.3 mg/L.

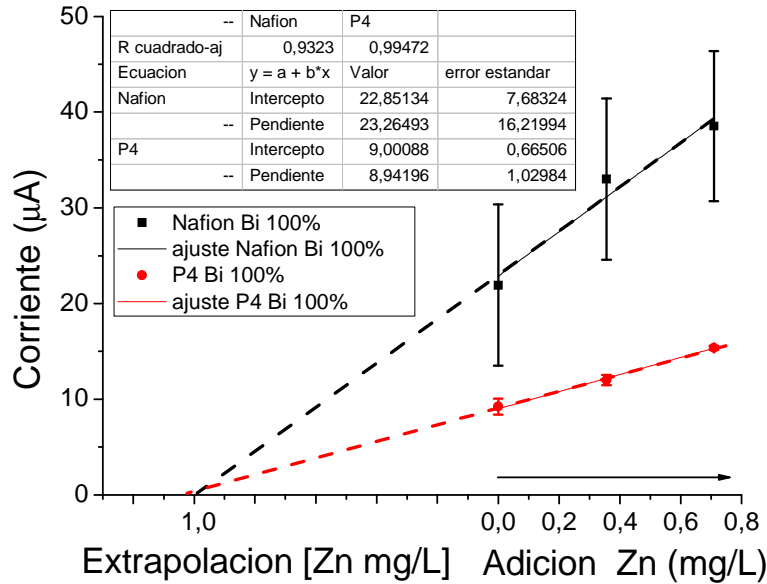


Figura 104. Regresión lineal y extrapolación para cuantificar zinc en aguas tratadas del proceso de zincado por inmersión (Zn:I).

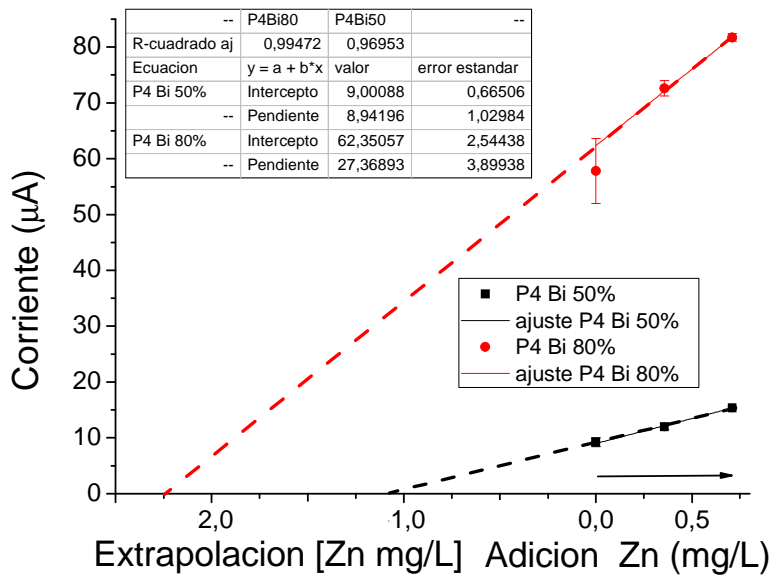


Figura 105. Regresión lineal y extrapolación para cuantificar zinc en aguas tratadas del proceso de zincado electrolítico (Zn:E).

En el caso del agua procedente del proceso Zn:E fue diferente, pues las mediciones con los dos electrodos dieron en puntos bien separados, en este caso el mejor ajuste se obtuvo con el electrodo P4 Bi80% con el cual se obtuvo un valor de 2.12 mg/L que fue la medición más cercana al valor obtenido por absorción atómica de 1.7 mg/L. De estos resultados se puede concluir que en aguas con bajo contenido de sales como la procedente del zincado por inmersión, a pesar de que los electrodos con Nafion dan una

mayor lectura de corriente el resultado para cuantificar es similar al que se obtiene con el polímero P4. Para el caso de análisis de aguas con mayor contenido de sales y otras sustancias disueltas los electrodos podrían presentar problemas para la cuantificación, sin embargo los de mayor contenido de bismuto parecen ser una mejor alternativa.

5.3.4 Evaluación del pH de tratamiento de aguas residuales de zincado por inmersión en caliente y zincado electrolítico.

En las figuras 106 y 107 se presentan los resultados de las curvas de SWV obtenidas al usar los electrodos en aguas tratadas a diferentes valores de pH. Inicialmente se intentó hacer las mediciones al mismo pH del tratamiento pero no se observaron los picos, por lo que todas las mediciones se realizaron a un pH ácido.

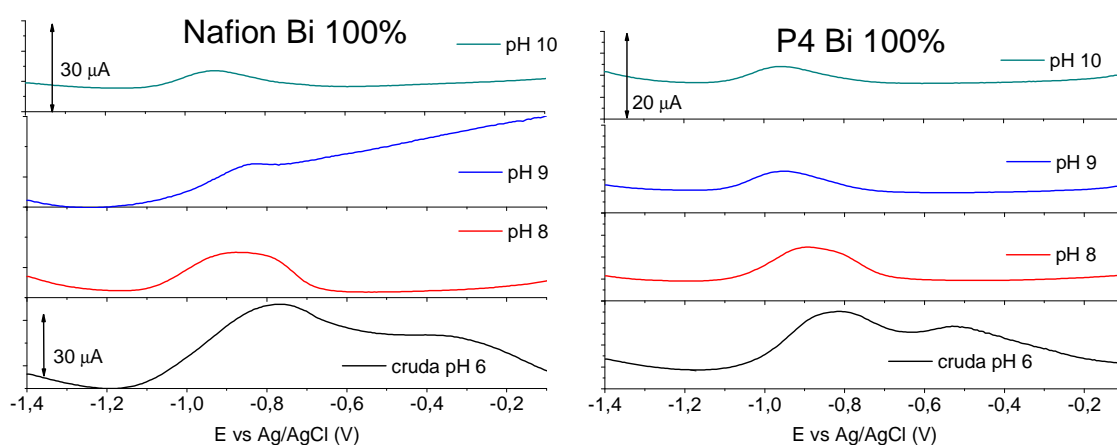


Figura 106. Curvas de SWV en aguas del proceso de zincado por inmersión (Zn:I) tratadas a diferente pH. $E_{dep}=-1.4$ V, $t_{dep}=100s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=50Hz$.

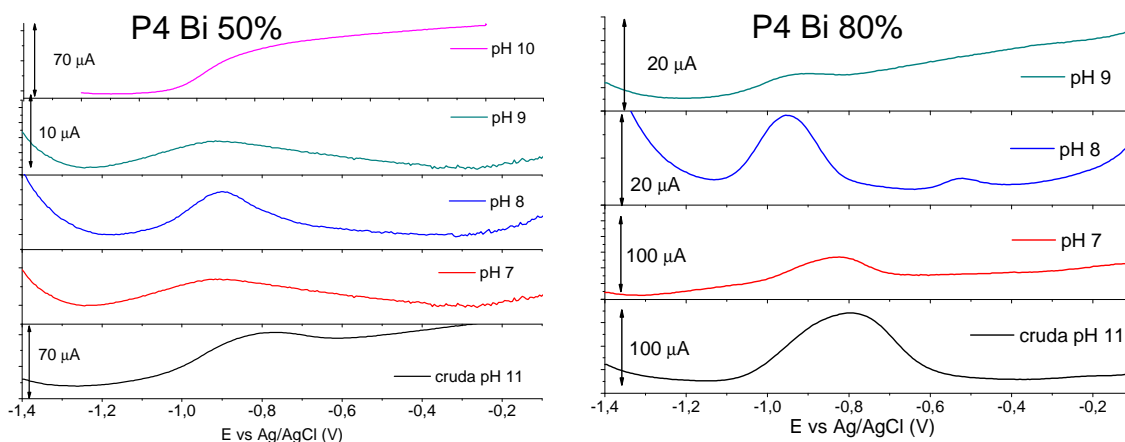


Figura 107. Curvas de SWV en aguas del proceso de zincado electrolítico (Zn:E) tratadas a diferente pH. $E_{dep}=-1.4$ V, $t_{dep}=100s$, $\Delta E_p = 50mV$, $\Delta E_s= 10$ mV, $f=50Hz$.

Visualmente a partir de las curvas de SWV obtenidas con los diferentes electrodos, fue evidente el efecto del pH de tratamiento del agua para la remoción de plomo, cadmio y zinc de las aguas de los dos tipos de proceso de zincado. Nuevamente la cuantificación solo fue posible en las aguas procedentes del proceso por inmersión. Las curvas obtenidas para el agua del proceso electrolítico fueron más irregulares tal vez debido a la interferencia de otras especies químicas remanentes del tratamiento a diferentes valores de pH como los cianatos o el mismo cianuro remanente.

En la Figura 108 se presentan los resultados de la adición de zinc para el agua del proceso de zincado por inmersión y en la Tabla 26 los resultados de las regresiones y la concentración estimada para cada valor de pH durante el proceso de tratamiento.

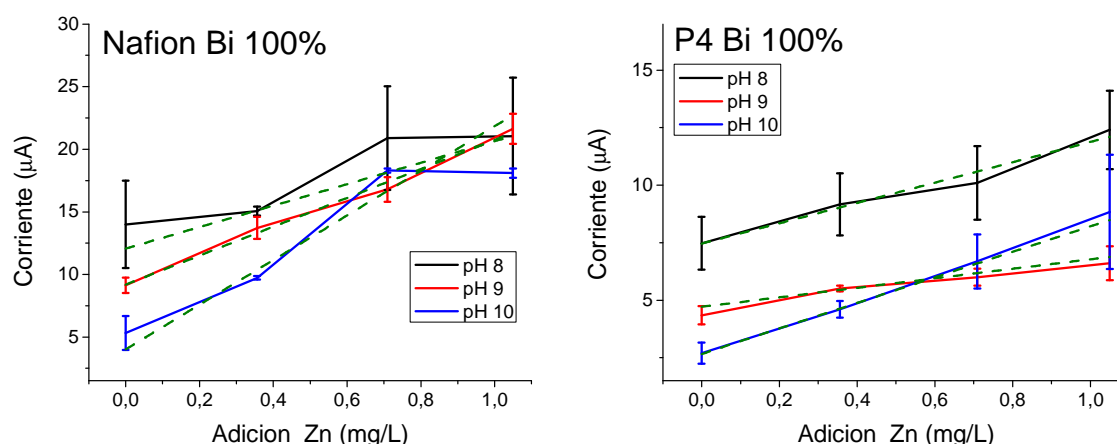


Figura 108. Altura promedio del pico del zinc en aguas residuales tratadas del proceso de zincado por inmersión, adición variable de zinc.

Tabla 26. Parámetros de la regresión lineal para estimar la concentración de zinc en aguas del proceso de zincado por inmersión tratadas a diferente pH.

Parámetro	Nafion Bi 100%			P4 Bi100%		
	pH8	pH9	pH 10	pH8	pH9	pH 10
Intercepto	12.06±1.83	9.19±0.57	5.43±0.28	7.46±1.02	4.72±0.26	2.66±0.42
Pendiente	8.56±5.01	11.54±1.12	12.06±0.57	4.14±1.81	2.07±0.63	5.55±1.25
R ²	0.69	0.99	0.99	0.97	0.81	0.99
P	0.11	0.03	0.003	0.01	0.06	0.001
Zn estimado (mg/L)	1.41*	0.79	0.45	1.8	2.28*	0.48

Teniendo en cuenta los parámetros de ajuste de las regresiones, se observó que únicamente para el agua tratada a pH 10 el ajuste fue bueno para los dos electrodos empleados y a su vez el resultado de la extrapolación fue muy similar entre estos dos. En el caso del agua tratada a pH 8 no se obtuvo un buen ajuste para los datos tomados con

el electrodo nafion Bi 100%, y para el agua tratada a pH 9 tampoco se tuvo un buen ajuste con el electrodo P4 Bi 100%.

Lo esperado teniendo en cuenta la experiencia es que la menor concentración de zinc debe estar efectivamente en el agua tratada a más altos valores de pH debido a la menor solubilidad de complejos metálicos a mayores valores de pH. Es decir que los valores reales posiblemente sean cercanos a los obtenidos empleando los nanocompositos con un buen ajuste de la recta: 0.79 mg/L para pH 9 con el electrodo nafion Bi 100% y 1.8 mg/L para pH 8 con el electrodo P4 Bi 100%.

5.3.5 Morfología de nanocompositos después de ser usados como electrodos.

En las figuras 109 y 110 se presentan las imágenes de microscopía electrónica de algunos de los electrodos antes y después aproximadamente 40 ciclos realizados durante la caracterización electroquímica: preconcentración - voltametría de onda cuadrada - limpieza anódica. En general se observó que la degradación fue mayor en los nanocompositos fabricados con nafion ya que en estos materiales se observó desprendimiento del polímero el cual se pierde junto con las nanopartículas.

El rendimiento y duración de estos nanocompositos fue aceptable teniendo en cuenta que otros autores han reportado la degradación del electrodo luego de 10 mediciones para el caso de películas de bismuto [101], 20 mediciones para pastas producidas con óxido de bismuto [86] y de 50 mediciones para nanopartículas producidas por condensación de gas [5] aunque en este último caso el deterioro fue evidente a partir de 10 mediciones donde el pico de corriente empezó a disminuir significativamente. Los electrodos usados en este trabajo se utilizaron para realizar más de 30 mediciones y en general no presentaron decremento en la señal luego de este número de ensayos.

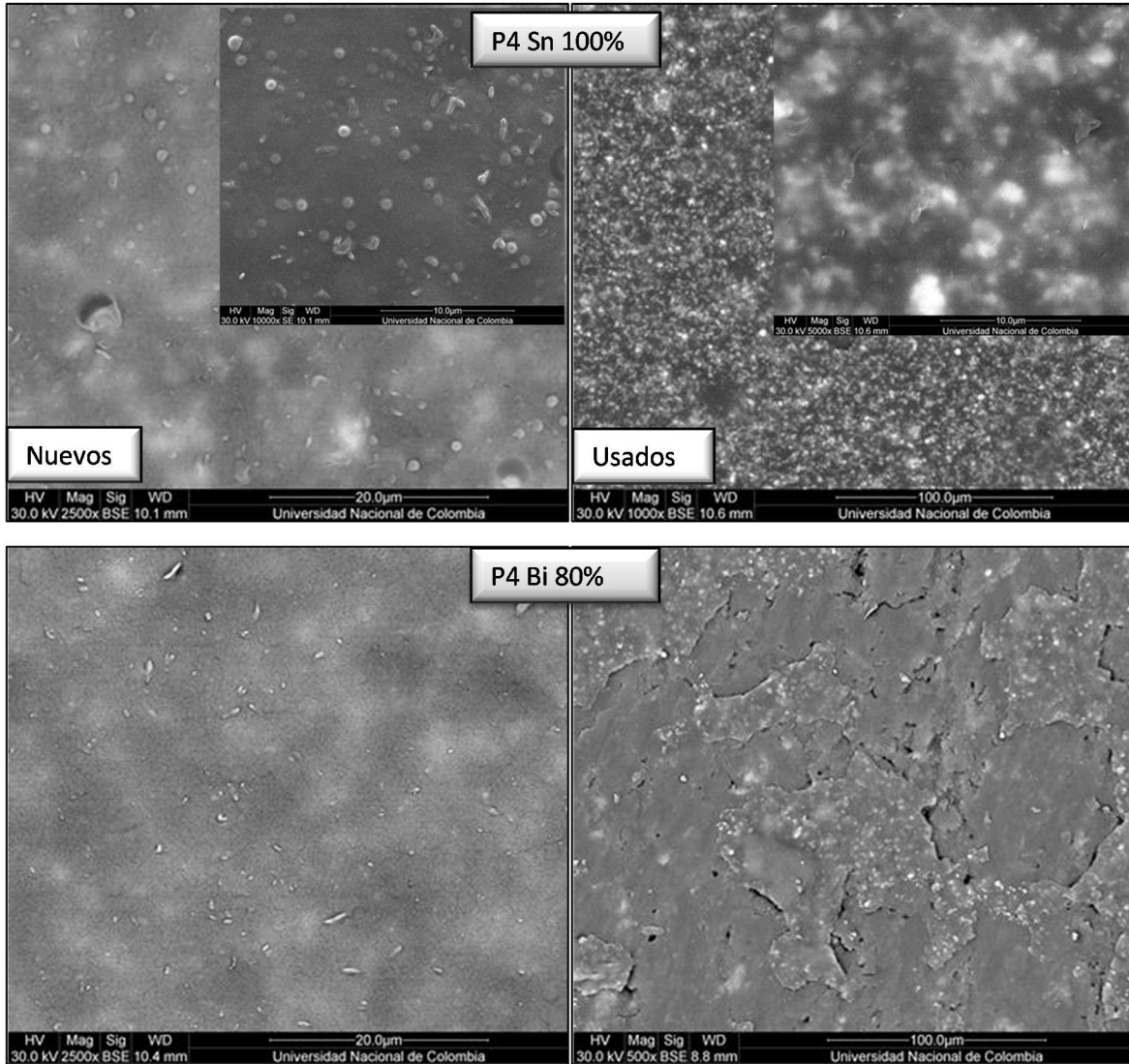


Figura 109. Imágenes de microscopía SEM de nanocompositos producidos con el polímero P4.

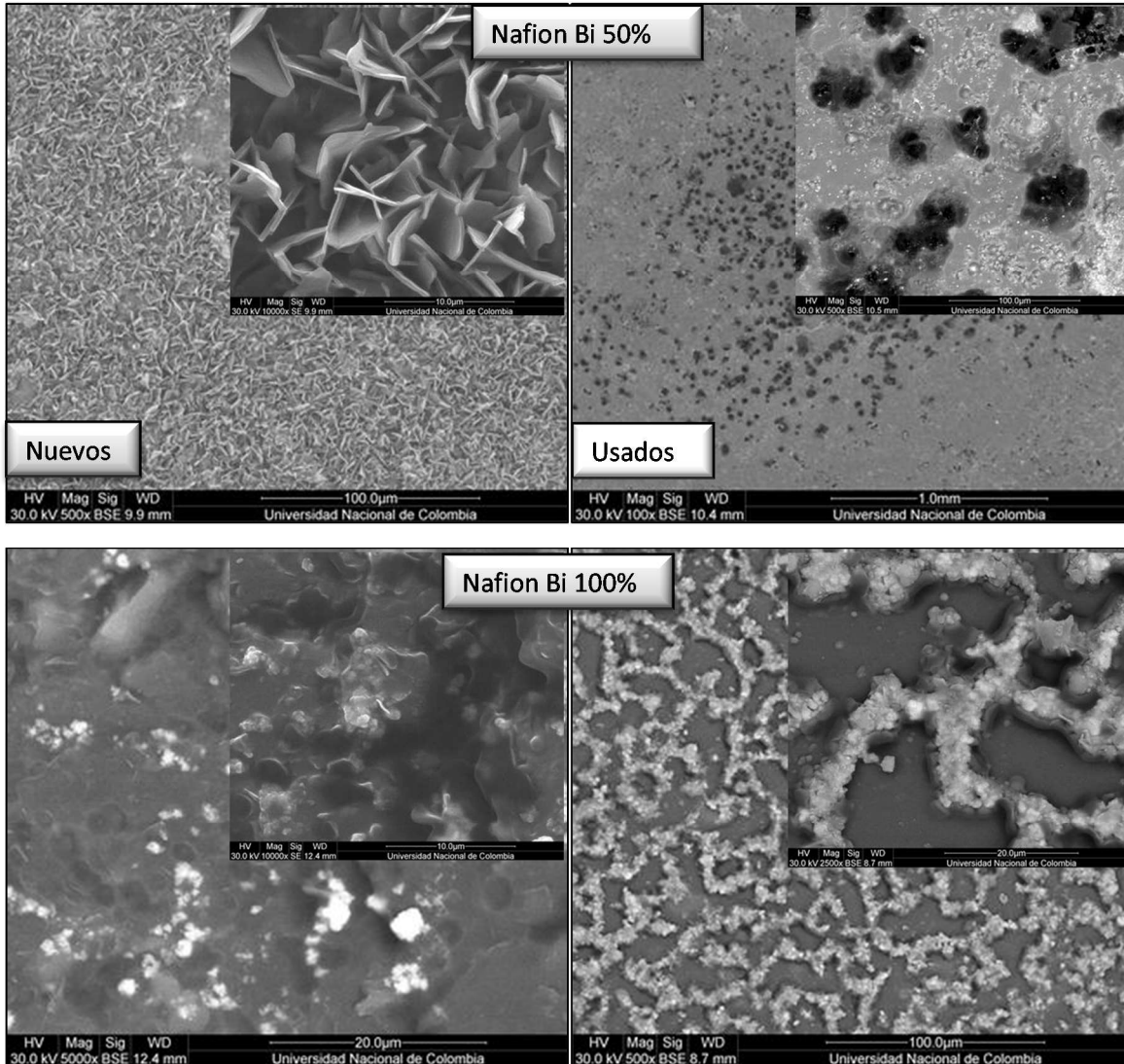


Figura 110. Imágenes de microscopía SEM de nanocompositos producidos con nafion.

5.3.5 Conclusiones

En esta sección se presentaron los resultados del uso de los nanocompositos como electrodos en la cuantificación de metales pesados en diferentes medios químicos; partiendo de una solución buffer con presencia de un solo metal en solución (cadmio), una solución buffer con dos metales uno de ellos en concentración variable (cadmio) y por último soluciones más complejas como los son las aguas residuales de los procesos de zincado por inmersión en caliente y electrolítico donde se tuvo simultáneamente la presencia de 3 metales, las principales conclusiones fueron:

- Todos los materiales usados como electrodos (grafito, polímeros y nanocompositos) permitieron la detección de cadmio en solución, sin embargo los nanocompositos de mayor contenido de bismuto fueron los que dieron la mayor intensidad de corriente del pico. Esto tal vez fue debido a la distribución del metal

en este tipo de materiales, ya que al formar un agregado casi continuo de gran tamaño se tenía más área activa que en el caso de partículas individuales aisladas por la matriz polimérica no conductora como ocurrió con los nanocompositos de mayor contenido de estaño.

- A pesar de que la desviación estándar de las mediciones fue relativamente grande, el modelo estadístico logro detectar diferencias significativas debidas a la composición de los nanocompositos (matriz y composición Bi/Sn). Las grandes diferencias entre electrodos posiblemente fueron ocasionadas por los defectos a escala macroscópica debido al proceso de fabricación de los recubrimientos.
- Se obtuvo una relación lineal entre corriente y concentración para el cadmio cuando este metal es el único en solución, sin embargo la adición de otros metales como cobre y plomo causaron una interferencia sobre la corriente del pico del cadmio (sobre todo el cobre) y también en la linealidad de la respuesta. La interferencia del cobre fue menor en los nanocompositos producidos con Nafion.
- Se usaron los nanocompositos como electrodos en aguas residuales de los procesos industriales de zincado por inmersión y electrolítico. Los resultados fueron aceptables en las aguas del proceso por inmersión, donde los electrodos producidos con nafion y con el polímero P4 permitieron cuantificar el contenido de zinc con un resultado similar al obtenido por absorción atómica. Para el agua del zincado electrolítico no fue buena la cuantificación con ninguno de los electrodos empleados, una posible causa es el hecho de que esta agua residual contiene una mayor cantidad de sales y de materia orgánica disuelta que podría presentar interferencia en las mediciones dificultando la cuantificación.
- El uso de los nanocompositos como electrodos no fue en todos los casos verificable cuantitativamente, sin embargo debido a su facilidad y economía de procesamiento, podrían ser un punto de partida para el desarrollo de una herramienta que permita un mayor control de las aguas residuales en tiempo real en empresas de sectores industriales donde se tengan metales como cadmio, plomo o zinc en sus vertimientos.

6 DISCUSION DE RESULTADOS

Como se presentó en la parte introductoria, a la fecha se han reportado trabajos muy completos donde se ha buscado optimizar las condiciones durante las etapas de preconcentración y redisolución mediante una onda cuadrada para maximizar la respuesta de corriente de los electrodos de película de bismuto en diferentes ambientes. Los resultados de estos trabajos coinciden en general en varios puntos con lo reportado en la literatura sobre el empleo de las técnicas electroanalíticas para la cuantificación de metales pesados en solución y como conclusión se obtiene que la corriente del pico tiende a aumentar cuando: aumentan los tiempos de preconcentración, aumenta la frecuencia (10 - 50 Hz), aumenta la amplitud del pulso (10-50 mV) y aumenta el paso de potencial DC (2-10 mV).

El eje central de este trabajo no giró en torno a la validación final del material como electrodo ya que para esto se necesita desarrollar un tipo de trabajo experimental más robusto desde el punto de vista estadístico, nuestro objetivo fue sintetizar el material compuesto y hasta donde fue posible relacionar su comportamiento al ser usado como electrodo con la composición y con la estructura del material, esto sin dejar de lado un aspecto importante en cuanto a su posible aplicación para cuantificar metales en aguas residuales. A continuación se presenta una breve discusión sobre algunos aspectos identificados como relevantes a partir de los resultados obtenidos experimentalmente.

6.1 POLÍMEROS SULFONADOS COMO ESTABILIZANTES DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.

Los polímeros con contenido de grupos sulfonados han sido estudiados debido a sus características especiales [120], [122]–[124], [148]–[151], en nuestro caso este grupo funcional debía cumplir algunas tareas particulares: permitir la solubilidad del polímero en un solvente fuertemente polar como la DMF, proveer sitios activos para la nucleación de la fase metálica durante la reacción de reducción y ayudar a estabilizar las nanopartículas una vez formadas mediante la adsorción de los grupos funcionales sobre la superficie de las nanopartículas.

En otros trabajos se han reportado datos sobre el espectro de IR de polímeros de estireno con diferentes grados de sulfonación [124], de los espectros que obtuvimos se pudo observar que los polímeros producidos por suspensión tenían más similitud con un polímero no sulfonado, lo cual confirmaba el bajo grado de sulfonación alcanzado, razón por la cual fue necesario cambiar el método de síntesis para poder controlar mejor esta variable. Ahora debido a las características anfífilas de los polímeros sulfonados, una alta cantidad de estos grupos (>50% de monómero) puede hacer que la molécula de polímero sea completamente soluble en agua a cualquier valor de pH [122], esto impediría que el material pueda proteger a las nanopartículas de la degradación durante su aplicación en medio acuoso. Es decir que la composición del grupo R-SO₃⁻ se debía

controlar de manera muy precisa lo cual se logró empelando la cantidad deseada de monómero desde el inicio y realizando la polimerización por emulsión.

Debido a la mayor concentración de monómero en las micelas al interior de la emulsión, la cinética estos sistemas es más rápida en comparación con los de suspensión [125] donde los cálculos mostraban que eran necesarias 4 horas o más para una conversión mayor al 80% [121]. Como se observó del seguimiento de la reacción de polimerización por emulsión, con un tiempo de 2 horas o menos fue suficiente para llevar a cabo la reacción y lograr un porcentaje de conversión alto mayor al >90% en casi todos los casos, además los dos tipos de tensoactivo empleados permitieron la formación de un latex estable con tamaños de partícula menores a 200nm.

Por otra parte el monómero de divinilbenceno que propicia el entrecruzamiento y a su vez la formación de una matriz porosa, que también en nuestro caso era necesaria para permitir el flujo de material a través de ella. Debió ser llevado porcentajes mínimos, como se concluyó a partir de los polímeros sintetizados por suspensión, para así evitar un excesivo entrecruzamiento y por ende una solubilidad nula en cualquier solvente como ocurre en las resinas de intercambio iónico comerciales.

Al estudiar la estructura de los polímeros producidos mediante espectrometría XPS de alta resolución para el azufre (S 2p) se observó un pico con un ancho total de más de 10 eV, esto nos dio evidencia de la complejidad del entorno químico para este elemento dentro del polímero. Al estudiar la estructura de polímeros mediante XPS se ha reportado que por ejemplo en polímeros fluorados como el polifluoruro de etileno (PFE) y el politetrafluoruro de etileno (PTFE) puede haber un corrimiento de hasta 3 eV entre la energía de los enlaces del flúor dependiendo del número de sustituyentes sobre el carbono, también el azufre dependiendo de su entorno químico puede encontrarse desde los 163 eV a 169 eV [131].

Según la estructura química esperada de nuestros polímeros, el azufre debía tener en total 3 tipos de enlace: dobles y sencillo con el oxígeno y uno sencillo con el carbón. Por esa razón inicialmente se planteó realizar la deconvolución usando tres dobletes sin embargo de esta manera no se cumplían las restricciones de separación y relación de áreas necesarias (1.2 eV entre $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$; áreas 1:2) por lo que fue necesario insertar un doblete adicional. Una explicación a este hecho la damos al plantear la hipótesis de que durante la polimerización, el grupo sulfonado reacciona y aumenta el grado de entrecruzamiento según la reacción presentada en la Figura 111 [152].

Esta reacción produciría una nueva clase de enlace azufre – carbón (-C-S-C-), así se tendría entonces como resultante el espectro conformado por 4 dobletes correspondientes a 4 ambientes diferentes, los cuales fue posible observarlos debido al uso de un haz monocromático de alta resolución con el que cuenta el equipo y que permitió resolver con detalle el pico total resultante. El ajuste del espectro se realizó finalmente dividiendo el pico total en dos zonas: la de mayor energía por encima de 165 eV que correspondería a los dos tipos de enlaces con el oxígeno (doble y sencillo) con S $2p_{3/2}$ a 168.4 eV y 166.5 eV; y por debajo de 165 eV los enlaces C-S para dos tipos de azufre, el que tiene dos enlaces y el que tiene un enlace con carbono, S $2p_{3/2}$ a 163.9 y 161.8 eV.

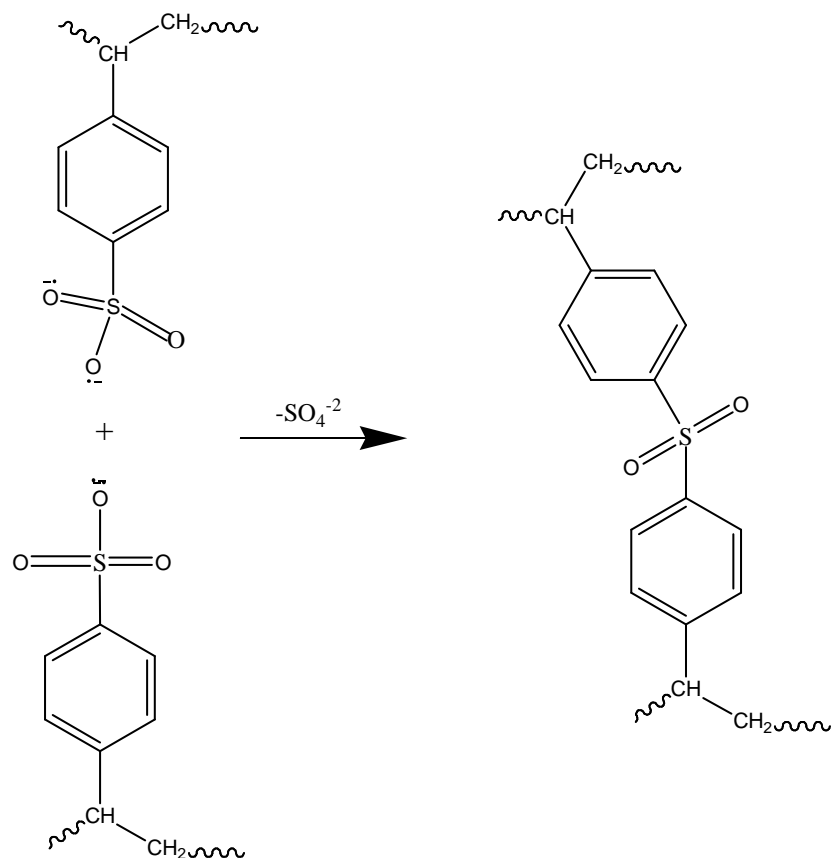


Figura 111. Reacción de entrecruzamiento por acción de grupos sulfonato.

El diseño de experimentos de Taguchi permitió verificar estadísticamente que a bajos niveles de DVB esta variable ya no afecta la solubilidad del polímero en DMF y que en cambio el contenido del monómero sulfonado en la mezcla reactiva debe ser optimizado. Al ser el factor que más afectó la respuesta, esta debe ser la variable a estudiar en futuros trabajos para mejorar esta propiedad del polímero, sería necesario realizar un estudio complementario usando más valores de concentración de este monómero y construir una curva en la que se pueda ver si existe un punto óptimo entre los dos valores (6-30%).

Los resultados experimentales también mostraron que aunque el tensoactivo no afectó directamente la solubilidad en agua o en dimetilformamida, sí afectó la estabilidad de las nanopartículas en suspensión ya que los polímeros sintetizados con LSS no estabilizaron el sistema. Además, como se observó al comparar los resultados de diferentes formulaciones usando los polímeros P4 y nafion, para este último fue más evidente el efecto de la adición de tensoactivo en la fase líquida sobre todo cuando se trabajó con el metal a su máxima concentración (5 mM).

El efecto observado con respecto al tensoactivo brij (el cual estaba presente desde la formulación del polímero P4) pudo ser debido a su redisolución en la dimetilformamida, ya que estaría en mayor concentración, o también está la posibilidad de que durante el proceso de polimerización el brij se hubiese incorporado en la cadena polimérica como se

ha reportado para polimerizaciones donde se usan tensoactivos no iónicos reactivos [135], [153], [154]. La hipótesis de que el tensoactivo se pudo haber incorporado parcial o totalmente en la cadena polimérica se basa también en que no se observó el pico de fusión del material en los ensayos DSC de estos polímeros, también en las imágenes de la morfología de los polímeros mezclados físicamente con brij se pudo observar una superficie de características bien diferentes a las de los polímeros sintetizados con el tensoactivo brij. Para verificar la incorporación o no de la molécula de tensoactivo así como el entrecruzamiento producido por los grupos sulfonato es necesario realizar un estudio más completo y emplear técnicas como espectroscopia de resonancia magnética para determinar la estructura química real del material.

6.2 SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOCOMPOSITOS

Con respecto a la estabilización de las nanopartículas en la fase líquida, se observaron dos situaciones diferentes según se trató de nanopartículas con mayor o menor contenido de bismuto:

- i) La formación de precipitados de polímero-metal con el estaño (hasta 80% Bi) y,
- ii) la sedimentación de partículas metálicas de bismuto ($\geq 80\%$ Bi).

Esto se puede analizar desde el punto de vista de las interacciones que pueden ocurrir entre la superficie metálica y la molécula de polímero. Para que los mecanismos de estabilización electrostática o estérica sean efectivos debe haber una fuerte interacción entre los puntos de adsorción y la superficie metálica y como se ha reportado para que el cambio entálpico de la mezcla sea favorable debe haber un incremento en el número de contactos a nivel molecular entre el polímero y las partículas dispersas [155]. En nuestro caso los puntos de anclaje del polímero son los grupos funcionales $R-SO_3^-$ y la interacción sería por quimisorción, debido a la mayor deficiencia electrónica del estaño con cuatro electrones en su último nivel contra cinco del bismuto es posible que tanto el azufre que es un donador de electrones como los anillos aromáticos con electrones libres del enlace π se adsorban más fuertemente sobre los átomos del estaño [24] que sobre los de bismuto, provocando así una mayor interacción metal-polímero que se ve reflejada en la desestabilización de la solución polímero-solvente para pasar a una polímero-nanopartícula metálica.

Esto nos indica nuevamente que el efecto que causa la cantidad de grupos $R-SO_3^-$ sobre las propiedades del polímero debe ser estudiado con mayor profundidad, ya que sería también importante poder controlar el grado de entrecruzamiento propiciado por el exceso de los grupos sulfonados, pues esa reacción puede producir la pérdida de sitios de anclaje disponibles y también dificultar el acceso de metal a esos puntos por el apantallamiento estérico generado.

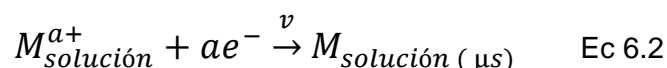
En el caso de polímeros sintetizados con tensoactivos no iónicos como el P1 y P5, es posible que el LSS interfiera electrostáticamente inhibiendo el efecto del polímero y

provoque la rápida sedimentación del metal, sin embargo ya que no se contaba con una celda para medir el potencial Z, no es posible afirmar la causa por la cual estos polímeros no lograron estabilizar las nanopartículas durante más tiempo.

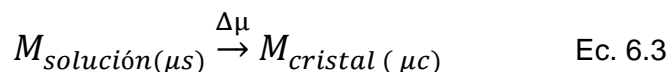
Durante la formación de las nanopartículas en fase líquida se tienen dos etapas bien diferenciadas que son: la nucleación y el crecimiento de los cristales. Para conseguir materiales nanoestructurados es necesario que en los primeros instantes se formen muchos núcleos lo cual se consigue con una rápida velocidad de reacción, en nuestro caso se utilizó un reductor fuerte como el borohidruro de sodio para cumplir con este requerimiento ($E^{\circ}_{BH} = -0.48V$).

Como se vio en el capítulo 2 el radio crítico para la formación de un cristal estable es proporcional a la energía superficial e inversamente proporcional a la energía libre del cristal (Ec 2.6), la energía superficial reportada para bismuto y estaño es muy similar y aunque difiere según el plano de orientación, en general no cambia en más de un 15% entre ambos metales (mayor para el estaño) [56]. Por otra parte la energía libre del cristal en su tamaño crítico es también proporcional al área superficial e inversamente proporcional al potencial químico o en otras palabras a la saturación, si la reacción de reducción ocurre en dos etapas se podría representar por las siguientes ecuaciones [156]:

Etapas 1:



Etapas 2:



En la etapa uno el precursor metálico (M^{a+}) se reduce en átomos metálicos cuya velocidad está dada por v y luego estos átomos crecen para formar cristales durante la etapa 2 donde la velocidad está dada por la supersaturación ($\Delta\mu$). De lo anterior se puede ver que el potencial químico de los átomos metálicos reducidos en la solución (μ_s) se incrementara si se incrementa la velocidad de reducción (v), entonces si definimos la supersaturación como la diferencia entre el potencial químico de los átomos en la fase líquida (μ_s) y la fase sólida (μ_c) vemos que esta aumentara también con un aumento en (v).

La velocidad de reducción en este caso está dada por la cinética electroquímica, es decir que depende exponencialmente del sobrepotencial. En fase acuosa se sabe que el bismuto es más noble que el estaño ($E^{\circ}_{Bi} = 0.308V$, $E^{\circ}_{Sn} = -0.14V$), creemos que en el solvente dimetilformamida y en presencia del polímero y tensoactivo la situación se mantuvo igual ya que visualmente era más rápida la reacción con el bismuto que con el estaño. Es de esperar entonces que el sobrepotencial sea mayor para la reacción entre el par bismuto/borohidruro que para el par estaño/borohidruro, así dada la dependencia exponencial sobre la velocidad de reducción, las diferencias de sobrepotencial podrían ocasionar grandes diferencias sobre la supersaturación entre el bismuto y el estaño dando como resultado final un menor tamaño del cristal para el bismuto. Sin embargo eso no fue lo que se observó experimentalmente, ya que según el cálculo de tamaño de los cristalitos

metálicos para el Sn puro y para el Bi a diferentes composiciones, se observaron valores similares para ambos tipos de metales del orden de los 20 nm a pesar de las diferencias entre ambos materiales, aunque esos valores solo fueron verificados mediante microscopía de transmisión para nanocompositos de bismuto 100% en el polímero nafion, las imágenes del SEM sugieren que los valores calculados para el resto de nanocompositos están en lo correcto.

Posiblemente una causa para que el bismuto no aparezca como el metal con menor tamaño de cristalito sea la baja solubilidad del precursor de bismuto en dimetilformamida (recordemos que para este caso fue necesario usar ultrasonido para preparar una suspensión antes de adicionar el bismuto a la mezcla de reacción), ya que dependiendo del tamaño inicial de las partículas de cloruro de bismuto se podría dar el caso de que la reacción de reducción sea más que todo superficial y por lo tanto algunas partículas de bismuto se formarían a partir de los cristales de cloruro ya existentes y no a partir de núcleos en solución. Esto explicaría además por qué en las imágenes de TEM de nanopartículas de bismuto 100% se observaron partículas de gran tamaño (fracción insoluble) y otras más pequeñas (fracción soluble) así como la presencia de material sin reducir pese a que la diferencia de potencial es mayor que en el estaño.

Según los análisis de DSC se observó que la reducción de las sales de bismuto o estaño de manera independiente si produjo como resultado la formación de la fase metálica para ambos metales, sin embargo en los DRX se observó que para el bismuto también estaba presente un óxido remanente mientras que para el estaño únicamente se observó la fase metálica en las formulaciones con 100% Sn y no se observó la presencia de óxidos. Se descartó que fuese necesario aumentar los tiempos de reacción o la cantidad de reductor pues según el termograma, así como visualmente era evidente el avance de la reacción. Probablemente la presencia del óxido de bismuto residual se debió como se ha mencionado a que el cloruro de bismuto es muy poco soluble, a pesar de esto, el óxido residual no pareció afectar la respuesta electroquímica del electrodo pues como se vio en las curvas de SWV se redujo a metal durante la etapa de preconcentración a potenciales negativos.

En la Figura 112 se presenta el diagrama de fases para el sistema binario Bi-Sn, según el cual para un contenido de hasta el 12% atómico de bismuto (aproximadamente) se encuentra la fase Sn (β) de estructura tetragonal, mientras que la fase bismuto de estructura ortogonal únicamente se encuentra con más del 99.9% de Bi. En el resto de intervalo de composiciones no hay solubilidad ni la formación de compuestos intermetálicos y la aleación teóricamente está formada a partir de la mezcla de los dos metales.

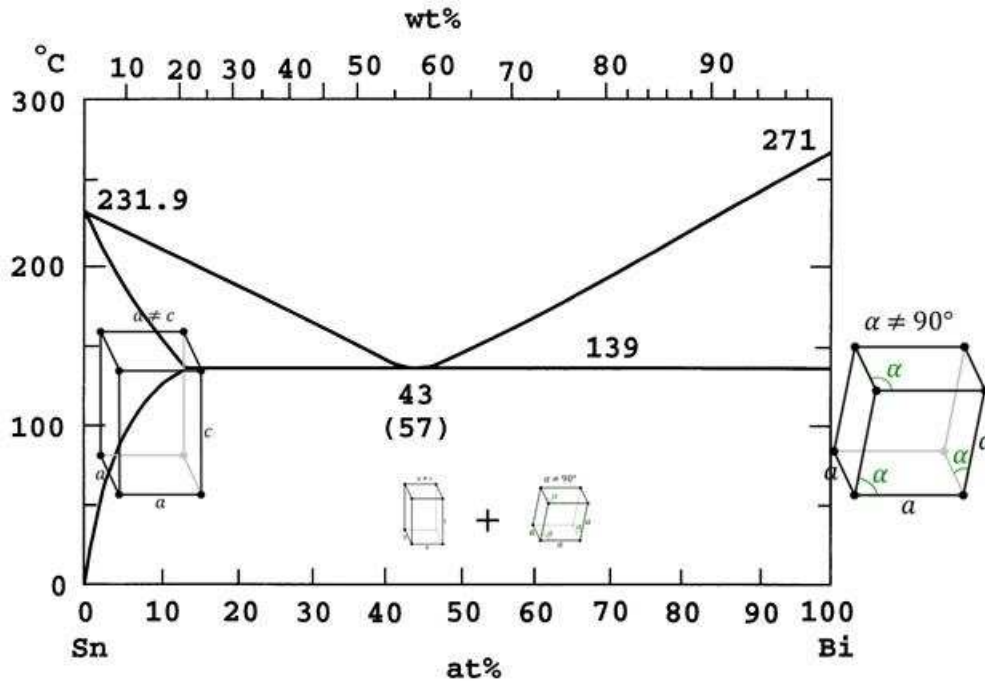


Figura 112. Diagrama de fases para aleaciones bismuto estaño.

En algunas investigaciones donde se han producido por métodos físicos nanopartículas de Bi-Sn con composiciones cercanas a la mezcla eutéctica (43% Bi), a partir de una aleación ya formulada (esta mezcla tiene una composición similar a las producidas con 40% de Bi), se ha reportado la observación de planos cristalográficos para ambas fases bismuto y estaño [157], [158].

Por su parte Frongia y colaboradores [159] realizaron la síntesis de nanopartículas de Bi, Sn y su composición eutéctica por reducción de cloruro de bismuto y estaño con borohidruro de sodio, únicamente reportaron la observación de la fase correspondiente al estaño cuando se sintetizaron partículas 100% Sn o en la mezcla con bismuto cuando emplearon un exceso de más de 30 veces la cantidad estequiométrica necesaria de reductor (cantidad muy superior a la empleada por nosotros de 5:1). La explicación dada la relacionaron con una cantidad mínima de reductor en la mezcla para reducir el estaño debido a su potencial más negativo con respecto al bismuto, en dicho trabajo además presentan imágenes de TEM donde las nanopartículas de Sn, Bi y Bi/Sn se encuentran recubiertas por una fina capa de óxido de estaño amorfo, sin embargo en los resultados tampoco se evidencia la presencia de óxidos de estaño posiblemente debido a su estructura amorfa.

Igualmente en otros trabajos se ha reportado la obtención de estructuras que presentan alguna propiedad característica de estructuras amorfas de estaño al emplear condiciones de proceso de reducción similares a las usadas en nuestro trabajo [38], [39], [44]. Teniendo en cuenta la evidencia obtenida hasta el momento no podemos asegurar que el estaño se encuentre en los nanocompuestos como una fase amorfa ni formando una

aleación pero si es probable y es necesario verificarlo mediante microscopía TEM. Lo que sí se pudo observar de las imágenes de SEM y de los análisis de composición por EDX y XPS fue que el estaño presento una distribución de partículas más dispersa y homogénea que el bismuto lo cual es un punto a favor de la teoría de que este se encuentra formando estructuras de menor tamaño, y teniendo en cuenta la distribución de ambos metales en los nanocompositos podríamos pensar que en las mezclas Bi-Sn el estaño tal vez este formando dos tipos de partículas unas dispersas en el polímero y/u otras sobre la superficie del bismuto como se ha observado en otros trabajos que puede ocurrir.

6.3 PRUEBAS FUNCIONALES-NANOCOMPOSITOS COMO ELECTRODOS

6.3.1 Cuantificación de cadmio a concentración constante

Los resultados de la corriente del pico para cuantificación de cadmio a la concentración de 506 $\mu\text{g/L}$ se encontró dentro del intervalo esperado con respecto a lo reportado para otros electrodos de bismuto a condiciones similares [1], [8], [65], [88], [90], [160], [161] y solo se observaron grandes diferencias para los materiales con más de 50% de estaño en la formulación. Esta diferencia la atribuimos a la distribución del metal en la matriz polimérica obtenida con los mayores porcentajes de este metal. Como se observó de los análisis de microscopía SEM y de los análisis de EDX y XPS, las nanopartículas de bismuto se aglomeraron y se encontraron formando agregados que a pesar de estar embebidos dentro del polímero, teniendo en cuenta su tamaño parece que se extienden desde algunos nanómetros desde el exterior hasta la superficie del grafito, donde al haber mayor concentración se logra un contacto eléctrico casi continuo entre la fase metálica y el sustrato. Por otra parte se pudo ver como la adición de estaño promovió la formación de partículas más dispersas y aisladas que al no estar en contacto unas con otras hace que se pierda área activa de metal ya que el polímero no es un material conductor y únicamente aquellas partículas que quedaron muy cerca y en contacto directo con el grafito pudieron actuar realmente como electrodo.

El análisis estadístico mostro que la matriz polimérica también tenía un efecto sobre la corriente registrada. A pesar de que ninguno de los polímeros empelados es un material conductor de la electricidad, ni el nafion ni el polímero P4 se comportaron como aislantes perfectos ya que en los dos casos se incrementó la altura del pico con respecto al obtenido con el electrodo de grafito. Estos dos polímeros tienen una composición química similar en cuanto a que presentan un alto número de grupos sulfonados (que es mayor en el polímero P4) y además deben tener una estructura porosa que podría también estar relacionado con su comportamiento. En otros trabajos [9], [13] se ha reportado que las membranas de nafion al tener una cadena polimérica cargada negativamente funcionan como una barrera de difusión para iones de carga negativa como el ferricianuro $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, en nuestro caso al tener iones metálicos de carga positiva en la solución, es posible que el efecto sea el contrario y que los sitios activos del polímero jueguen un papel crítico

ya que al actuar como resina de intercambio iónico permitirían una acumulación de metal alrededor del electrodo con lo que se incrementaría la concentración de metal cerca de la superficie y por ende la corriente final registrada durante el experimento de SWV. En el polímero P6 no se observó este efecto probablemente porque este material tiene un menor número de grupos sulfonados disponibles.

6.3.2 Cuantificación de cadmio en presencia de cobre, plomo y zinc.

Con respecto a la respuesta de corriente durante la cuantificación de cadmio a diferentes concentraciones se pudo ver que el comportamiento es similar a lo reportado en otros trabajos, con una respuesta lineal y con un aumento en las barras de error a medida que se incrementa la concentración de analito [1], [8], [65], [88], [90], [160], [161]. No se observaron diferencias significativas entre los electrodos con contenido de estaño hasta un 50% lo que indica que hasta esta concentración la distribución de este elemento en la matriz y su mezcla con el bismuto no causa efectos negativos en la capacidad de detección del electrodo.

Cuando se adicionó cobre al electrolito se observaron diferencias entre los nanocompositos con matriz del polímero P4 y nafion. El cobre es uno de los elementos que por lo general presenta interferencia cuando se cuantifican metales como cadmio, plomo o zinc mediante técnicas electroanalíticas, la causa es atribuida a la formación de especies intermetálicas y a la competición por sitios activos sobre la superficie del electrodo. Al igual que como se observó en este trabajo, algunos autores han reportado que el uso de membranas de nafion disminuye la interferencia causada por este metal debido a una mayor interacción entre el cobre y el polímero que entre el cobre y el electrodo de bismuto [3], [10], [86], dicho efecto no fue evidente en los nanocompositos producidos con el polímero P4 pues la reducción del pico de corriente fue mucho mayor para estos casos y tal vez la diferencia pueda ser atribuida a las diferentes estructuras químicas de estos materiales.

Cuando se adiciono plomo y zinc al electrolito se observó un aumento en la corriente del pico para estos elementos a pesar de que estaban en una concentración constante, sin embargo eso no afecto la linealidad de la respuesta para la cuantificación del cadmio. La causa del incremento en la corriente del pico correspondiente al metal que se encuentra en concentración constante no se conoce ni se ha reportado un comportamiento similar en otros trabajos. Una hipótesis, podría estar relacionada con las condiciones a las que ocurre la etapa de preconcentración como lo son: baja concentración de metal, un alto sobrepotencial ($E_{dep} - E^{\circ} < -0.5V$) y la ausencia de agitación durante la etapa de preconcentración.

En la Figura 113 se presenta el perfil de concentración calculado para una especie oxidada (M^+) durante el proceso de reducción a diferentes potenciales, como se observa la concentración en la superficie es casi cero inclusive para los valores de k° más pequeños, esto indica que efectivamente el sistema puede estar en un régimen de corriente límite por difusión durante la preconcentración, bajo este régimen los procesos de nucleación y crecimiento del metal en la superficie no permiten que se forme una película homogénea sobre toda la superficie del nanocomposito sino por el contrario se

presentaría un crecimiento dendrítico como se presenta esquemáticamente en la Figura 114 [162]. Este tipo de crecimiento sobre la superficie del electrodo podría modificar sustancial y desordenadamente el área activa del electrodo con su consecuente incremento en el pico de corriente.

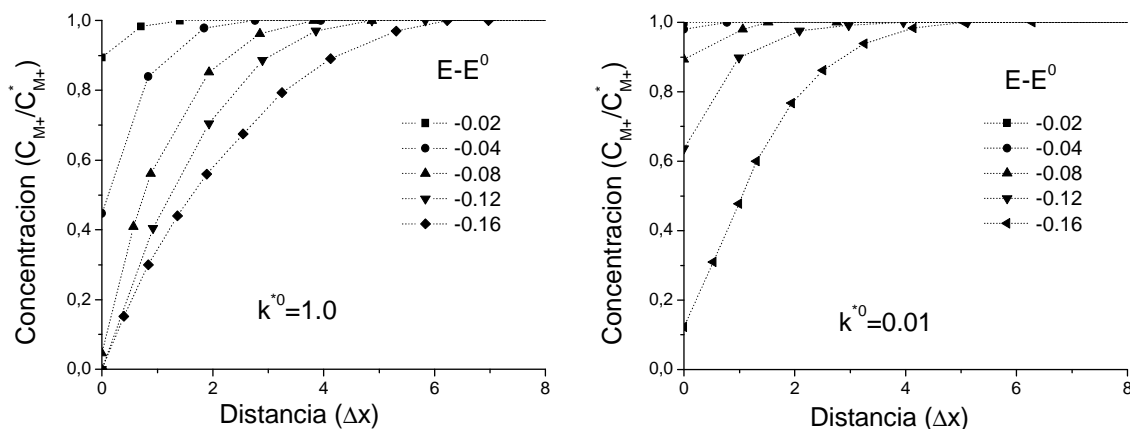


Figura 113. Perfiles de concentración de la especie oxidada en solución a diferentes potenciales de reducción vs E^0 , con diferentes valores de la constante cinética (k^0): 1.0 y 0.01 [simulación numérica].

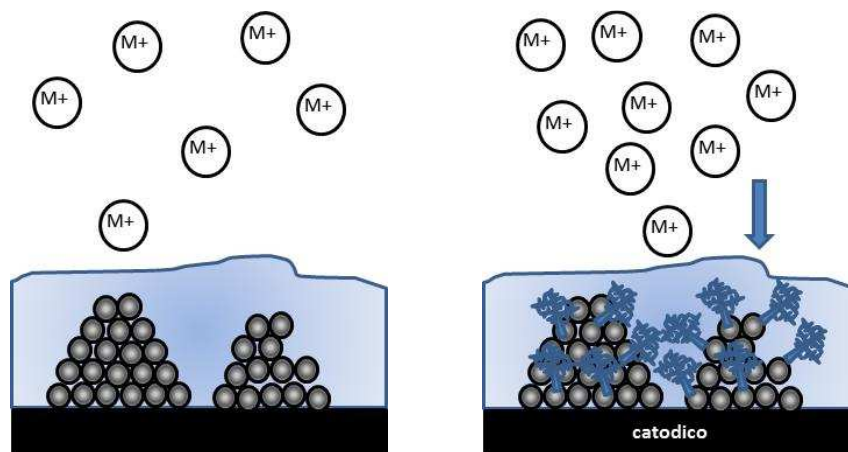


Figura 114. Representación esquemática del crecimiento dendrítico sobre la superficie de electrodos de Polímero-Bi/Sn.

Otro aspecto para discutir se encuentra relacionado con la altura relativa de los picos para las diferentes especies electroactivas. En trabajos realizados previamente dentro del grupo de investigación ya se había tratado el tema sin embargo no se concluyó nada al respecto [101]. El modelo teórico predice que para un proceso electroquímico que está controlado de manera conjunta por la cinética y la transferencia de masa, cuando las concentraciones y los coeficientes de difusión son similares, el pico de mayor altura debe corresponder a la especie con más bajo valor de E^0 como se observa en la Figura 115 a. En este caso el orden sería: zinc > cadmio > plomo, lo cual coincide con lo reportado por

la mayoría de autores al emplear electrodos de película de bismuto en la detección de estos metales [14], [65], [70], [86], [101], [102], [163], [164], sin embargo, la situación observada cambia cuando los electrodos de película de bismuto son modificados con recubrimientos poliméricos como una membrana nafion, para este caso los picos de mayor altura corresponden al metal más noble (Plomo) [7], [14] de manera similar a lo que ocurrió en nuestro trabajo con el uso de una matriz polimérica para las nanopartículas metálicas. Pocos trabajos se encontraron en donde se reporte un comportamiento diferente [165]–[167].

Kokkinos [98] ha reportado el uso de microelectrodos de bismuto en los cuales ha observado un cambio entre las intensidades de los picos como el descrito anteriormente el cual es explicado como cambios debido a las variaciones en el régimen de difusión ocasionadas por este tipo de arreglos.

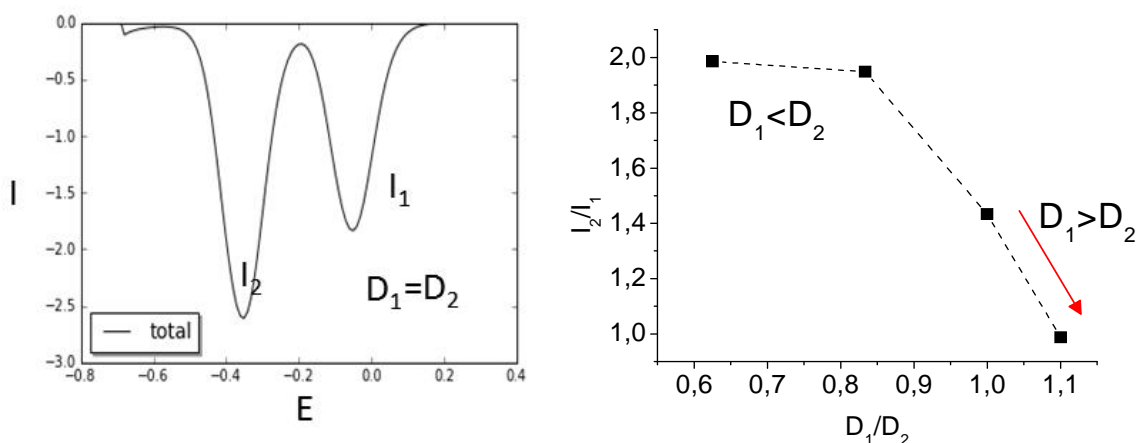


Figura 115. Respuesta de la relación de intensidades de corriente I_2/I_1 en función de los coeficientes de difusión D_1/D_2 para una voltametría de onda cuadrada en un sistema con dos especies electro activas; $k^{0*}=0.01$, n_1 y $n_2=2$, $\alpha=0.5$, $T=273$ K, $E_1^0=0$, $E_2^0=-0.3$ [Simulación numérica].

En la Figura 115 se presentan los resultados de la simulación de una voltametría de onda cuadrada con dos especies electro activas donde $E_2^0 < E_1^0$, la gráfica muestra la relación de intensidades entre la corriente de los picos I_2/I_1 en función de la relación de coeficientes de difusión D_1/D_2 y se puede observar que al disminuir el valor del coeficiente D_2 con respecto a D_1 también disminuye la altura relativa del pico I_2 . Una de las características de las membranas es su capacidad para controlar la permeación de diferentes especies y dentro de los modelos más aceptados para describir este proceso está el de solución difusión, en el cual se asume que el gradiente de potencial químico a través de la membrana se expresa únicamente como un gradiente de concentración, sin embargo la descripción matemática de la permeación en todas las membranas parte del hecho basado en la termodinámica de que las fuerzas de presión, temperatura, concentración y fuerza electromotriz están interrelacionadas y la fuerza impulsora total que produce el movimiento de un permeante es el gradiente de potencial químico y su efecto en el flujo puede ser expresado por la ecuación de Nernst-Planck [147], [168]:

$$J_i = -D_i \left(\frac{d\mu_i}{dx} + \frac{Fz_i}{RT} \mu_i \frac{d\psi}{dx} \right) \quad \text{Ec 6.4}$$

Como se vio anteriormente $d\mu/dx$ es el gradiente de potencial químico, D_i es un coeficiente de proporcionalidad conocido como coeficiente de difusión (el cual no es necesariamente constante), z_i es la carga iónica y $d\psi/dx$ el gradiente de potencial eléctrico.

La explicación que proponemos para el comportamiento observado es que en los nanocompositos la matriz polimérica puede estar actuando como una membrana que al no ser conductora genera una caída de potencial significativa y modifica el término asociado con el transporte debido al campo eléctrico, haciendo más difícil el proceso de difusión sobre todo para los metales de menor valor de potencial de reducción como en este caso el zinc. Este cambio del proceso de transporte desde el exterior hasta la superficie del electrodo (Bi-Sn) sería equivalente al efecto causaría una disminución en el coeficiente de difusión para sistema gobernado por la primera ley de Fick, de esta manera se explicaría también por qué el potencial de preconcentración necesario para poder detectar el zinc debe ser tan negativo.

6.3.3 Cuantificación de contaminantes en aguas residuales

Finalmente se harán algunas observaciones sobre algunos aspectos que son importantes y que deben ser tenidos en cuenta para la posible aplicación de estos materiales como electrodos en aguas residuales industriales.

Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC): No pudieron ser calculados experimentalmente ya que los valores obtenidos de las regresiones lineales no lo permitieron. Sin embargo se observó que los valores de concentración que se pudieron detectar fueron del orden de los 60µg/L para el cadmio, valor que se encuentra en el intervalo de interés para la aplicación propuesta (50 µg/L máximo según norma) y que seguramente es posible mejorar realizando una experimentación más completa en busca de ello optimizando los parámetros del proceso de preconcentración y SWV.

Como se mencionó anteriormente no es un objetivo de este trabajo optimizar la técnica analítica y dado que la corriente del pico se puede incrementar modificando los parámetros sería necesario realizar otro trabajo complementario siguiendo los criterios establecidos para la validación de técnicas analíticas.

Precisión: El análisis estadístico mostro que la principal causa de error fue la diferencia entre electrodos, estas diferencias las atribuimos a diferencias macroscópicas causadas por el proceso de producción de las películas de nanocomposito, no se observaron barras de error apreciables para un mismo electrodo al ser empleado bajo diferentes condiciones. Es decir que si se logra controlar de manera más adecuada la macroestructura final es probable que se logre mejorar en este aspecto también.

Selectividad y linealidad: Se observó que los electrodos presentan un buen rendimiento para la medición de cadmio a diferentes concentraciones, el parámetro R^2 mostro también linealidad de la respuesta, sin embargo la presencia de cobre y plomo presentó algún grado de interferencia sobre todo a las concentraciones más bajas ($<100 \mu\text{g/L}$). Para el caso de la cuantificación de plomo y zinc los resultados no fueron tan buenos ya que la respuesta no fue del todo lineal en el intervalo estudiado, esto sugiere una interacción diferente dependiendo de la concentración por lo que sería necesario realizar más mediciones para establecer posibles intervalos de linealidad.

Robustez y exactitud: Se observó que los electrodos permitieron cuantificar muy bien la concentración de zinc en aguas residuales del proceso de zincado por inmersión ya que el resultado fue similar al obtenido a partir de absorción atómica y también a lo esperado según el pH de tratamiento realizado al agua, este tipo de agua a pesar de ser residual no tiene gran contenido de otras sustancias que puedan interferir la medición.

En el caso de aguas residuales del proceso de zincado electrolítico los electrodos no fueron tan buenos cuantitativamente hablando, sin embargo no se descarta la posibilidad de su uso en estos ambientes ya que los resultados a pesar de no ser tan buenos se encontraban dentro del orden de magnitud de lo esperado. Se espera que realizando las mejoras necesarias sobre los electrodos y tomando más puntos se puedan mejorar los ajustes de las regresiones y de esta manera tener más certeza en cuanto al valor estimado desde el punto de vista analítico y que el material también pueda ser usado para obtener resultados cuantitativos en este tipo de aguas residuales que si tienen una mayor cantidad de sustancias que pueden interferir en la medición.

Finalmente por lo observado de las mediciones electroquímicas y de las imágenes de SEM los electrodos funcionaron bien después de largos ciclos de uso donde la degradación aparente fue de la matriz polimérica, a diferencia de lo reportado en otros trabajos donde fue posible observar directamente el cambio en la morfología debido a la degradación de las nanopartículas de metal.

7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 CONCLUSIONES GENERALES.

De acuerdo a los objetivos propuestos se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- 1. Sintetizar copolímeros que permitan obtener sistemas de nanopartículas estables de bismuto y estaño.** Se lograron producir nanocompositos de matriz polimérica sintetizando polímeros con base en la estructura del estireno-divinil benceno-sulfonado. Modificando la composición de estos polímeros se obtuvieron materiales que posibilitaron su uso para ser utilizados junto con el tensoactivo no iónico brij para estabilizar las nanopartículas de bismuto y estaño. El polímero P4, uno de los producidos en este trabajo presento un rendimiento similar para esta aplicación al de la resina comercial nafion, lo que lo convierte en una alternativa interesante para nuevas aplicaciones nanotecnológicas más aun teniendo en cuenta su bajo costo comparado con el del nafion.
- 2. Obtener nanocompositos polímero/bismuto estaño de diferente composición.** Empleando diferentes técnicas de caracterización de materiales se estudiaron el efecto de la matriz polimérica y la composición de la fase metálica en la estabilidad y estructura de las nanopartículas. Mediante el seguimiento de la cinética de crecimiento del sistema de nanopartículas polímero-metal, se logró establecer un intervalo de concentración del tensoactivo y de metal total en suspensión que permitieron obtener suspensiones estables en el tiempo (brij 1-2 ‰, metal máximo 4 mM).
- 3. Caracterizar química y morfológicamente los nanocompositos producidos.** El uso de microscopía electrónica junto con los análisis de composición (EDX y XPS) permitieron observar los diferentes tipos de distribución entre la matriz polimérica y el metal, la distribución más homogénea fue la de las nanopartículas con mayor contenido de estaño en comparación a la formación de aglomerados semi continuos del bismuto embebido en la matriz polimérica. Se observaron diferencias entre la interacción de los polímeros P4 y nafion con partículas de distinta composición de Bi/Sn, sin embargo no fue posible esclarecer mediante las técnicas espectroscópicas empleadas cual fue exactamente el fenómeno o tipo de interacción que ocurrió en cada uno de los casos.
- 4. Relacionar el comportamiento electroquímico del nanocomposito con respecto a su microestructura y composición.** Las mediciones electroquímicas realizadas en soluciones buffer con la adición de metales como cadmio, plomo, zinc y cobre en composición conocida permitieron establecer algunas de las propiedades de los nanocompositos al ser empleados como electrodos. Se puede concluir que a pesar de que la distribución de las nanopartículas con más de 50% en contenido de bismuto no fue las más uniforme, esta estructura permitió un mejor aprovechamiento de la superficie activa de la fase metálica lo cual se vio reflejado en mayores intensidades de corriente de los picos para cada uno de los

metales. También se observó que la matriz polimérica además de servir como soporte de las nanopartículas, es posible que actúe como una membrana a través de la cual los metales se difunden para llegar al electrodo (Bi/Sn) y según el tipo de interacción de cada uno de los analitos con el polímero pueden variar las condiciones de flujo hasta el punto de invertir la altura relativa entre picos con respecto a lo esperado para los electrodos en forma de película.

5. Fabricar electrodos empelando los materiales compuestos y evaluar su rendimiento en aguas residuales industriales por técnicas electroanalíticas.

Pese a las limitaciones que pudieran presentar los electrodos fabricados como herramienta de análisis, los nanocompositos se emplearon con resultados satisfactorios en aguas residuales tratadas de los procesos de zincado por inmersión (Zn:I) y electrolítico (Zn:E). Los resultados obtenidos cualitativamente fueron comparables a los obtenidos por la técnica de absorción atómica, donde el cadmio y plomo se reportaron en concentraciones muy bajas cercanas al límite de detección mientras que el zinc se encontró en una mayor concentración del orden de 1-2 mg/L, es decir que el intervalo de concentración en el que los nanocompositos pueden ser usados como electrodos es del orden de magnitud que se maneja en los vertimientos industriales así como en la legislación vigente. Los electrodos nafion Bi100% y P4 Bi100% permitieron además cuantificar la cantidad de zinc del agua del Zn:I con resultados muy cercanos entre sí, mientras que los electrodos P4 Bi50% y P4 Bi 80% no fueron tan efectivos en el agua del Zn:E probablemente debido a la interferencia causada por otras especies disueltas en este tipo de vertimiento.

7.2 RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVA DE TRABAJOS FUTUROS.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y también los diferentes aspectos experimentales identificados como relevantes y que son susceptibles de ser mejorados, se presentan algunas recomendaciones para profundizar y mejorar el entendimiento de los fenómenos relacionados con estos nanocompositos, no únicamente para su uso como electrodo sino pensando en encontrar otras posibles aplicaciones.

- **De la matriz polimérica:** Si bien es cierto que el polímero P4 presentó unas buenas características al ser empleado como estabilizante de las nanopartículas hasta el punto de ser comparable con la resina nafion, la formulación debe ser aun mejorada. Dado que para la etapa experimental se tenían muchas variables, únicamente se realizaron 8 experimentos del espacio de posibilidades de mezcla de cada uno de los componentes, aunque estos valores no fueron arbitrarios pues ya se tenían indicios a partir de los resultados obtenidos con polímeros producidos por suspensión, si es recomendable tomar como base las formulaciones de los polímeros P4 y P6 y modificar las proporciones de tensoactivo y monómero sulfonado, para realizar experimentos de síntesis de nanopartículas y estudiar su comportamiento. También es recomendable estudiar el efecto de la temperatura de reacción y de la velocidad de adición de los componentes de la mezcla reactiva sobre parámetros característicos del polímero como su peso molecular y polidispersidad entre otras.
- **De la síntesis de nanopartículas:** Durante este trabajo el solvente que mejor resultado dio fue la dimetilformamida. A pesar de que es muy empleado en la industria química para diferentes aplicaciones, este material es bastante peligroso y puede causar problemas de salud sobre todo a nivel hepático. Se recomienda entonces estudiar la posibilidad de reemplazarlo total o parcialmente para así disminuir el riesgo potencial de exposición. En algunos ensayos preliminares se realizaron mezclas de DMF con isopropanol con resultados aceptables, de hecho la resina nafion viene disuelta en una mezcla de alcoholes alifáticos es decir que la suspensión final contiene una mezcla de solventes. Durante el diseño de experimentos se pensó en incluir la variable relación de solventes: DMF/isopropanol, sobre la estabilidad de las nanopartículas sin embargo eso implicaba que el trabajo se extendía mucho más por lo que al final se dejó de lado. También se recomienda estudiar la estabilización de las partículas haciendo mediciones de potencial Z que en este trabajo no se pudieron realizar ya que no se contaba con la celda adecuada.
- **Fabricación de los electrodos:** Como se pudo observar el método de evaporación del solvente como técnica de la fabricación de los electrodos no fue el más adecuado para producir películas homogéneas y reproducibles, tampoco lo fue la técnica de spin coating debido a las características físicas de la suspensión

de nanopartículas. A pesar de las limitaciones, teniendo en cuenta los resultados la técnica más simple resulto ser más ventajosa, sin embargo pensando en el desarrollo de los electrodos de nanocompositos como una herramienta confiable para la cuantificación de metales en un laboratorio de análisis se debe mejorar este aspecto considerablemente. La propuesta es diseñar un equipo como el de la Figura 116, con un sistema de aspersión o de impresión que permita aplicar controladamente la cantidad de nanocomposito de manera uniforme sobre la superficie de grafito y además con un sistema de recuperación del/los solventes para que puedan ser empleados nuevamente en el proceso de síntesis.

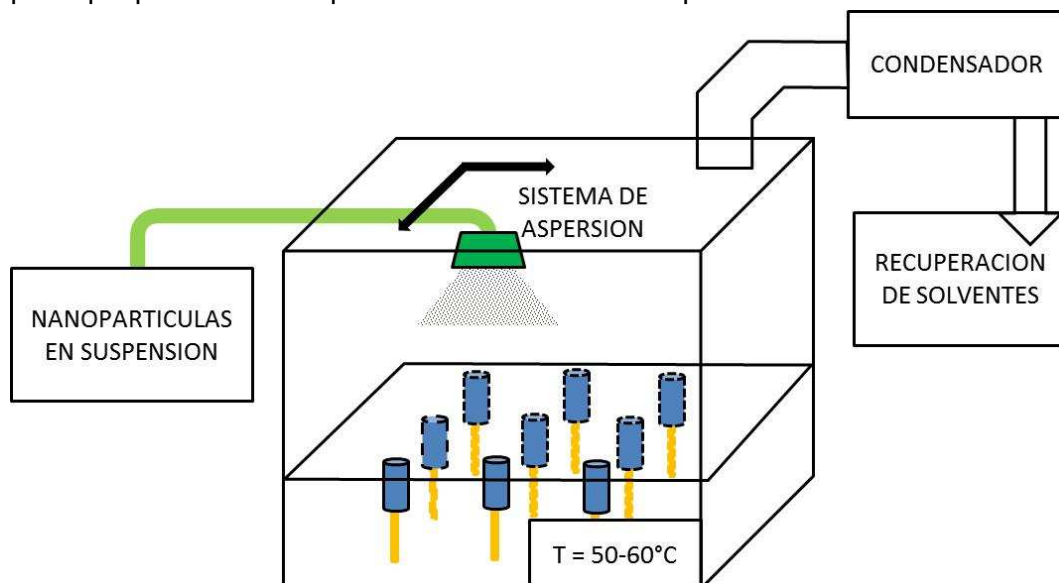


Figura 116. Esquema del sistema de aspersión propuesto para producción de películas de nanocompositos.

- **Caracterización de nanocompositos:** Con respecto a este tema se recomienda profundizar en el análisis por medio de espectrofotometría de infrarrojo y resonancia magnética nuclear para intentar comprender el tipo de interacción que puede estar ocurriendo entre la matriz polimérica y las partículas metálicas. Complementando con el uso de XPS y TEM en un estudio más profundo de la estructura de los materiales compuestos en función de su composición.
- **Caracterización electroquímica:** Finalmente se recomienda que a partir de las modificaciones realizadas durante la síntesis y fabricación de polímeros, sistemas de nanopartículas y electrodos, se realicen nuevamente experimentos electroquímicos para identificar si las acciones tomadas efectivamente logran disminuir la dispersión de los datos. De ser así, medir el área electroquímica activa del electrodo y posterior a eso validar estadísticamente el método de cuantificación a partir de la toma de más puntos que permitan la extrapolación de los datos de corriente del pico en función de la adición de metal a la solución.

Por otra parte a pesar de que no se conoce el comportamiento de las nanopartículas en otros polímeros, se recomienda usar un polímero conductor con las formulaciones de mayor contenido de estaño para evaluar si se mantiene una

mayor dispersión y dado el caso se favorece la formación de pequeñas partículas que funcionen como electrodo y amplifiquen la señal de corriente.

- **Otras aplicaciones y métodos de caracterización complementarios:** Sería interesante poder estudiar el comportamiento mecánico o viscoelástico de estos nanocompositos en función de la composición de las nanopartículas y del contenido de tensoactivo en comparación con el de la matriz polimérica, para poder encontrar otras posibles aplicaciones de este material compuesto. Para ello se pueden emplear técnicas como la espectroscopia de fuerzas en un equipo de microscopía de fuerza atómica o mediante nanoindentación.

REFERENCIAS

- [1] J. Wang and J. Lu, "Bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetry of trace nickel," *Electrochem. communiations*, vol. 2, pp. 390–393, 2000.
- [2] E. A. Hutton, S. B. Ho, F. Weldon, M. R. Smyth, and J. Wang, "An introduction to bismuth @ lm electrode for use in cathodic electrochemical detection," *Electrochem. commun.*, vol. 3, pp. 707–711, 2001.
- [3] J. Wang, J. Lu, Ü. Anik, S. B. Hocevar, and B. Ogorevc, "Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes," *Anal. Chim. Acta*, vol. 434, pp. 29–34, 2001.
- [4] W. I. Katz E and J. Wang, "Electroanalytical and bioelectroanalytical systems based on metal and semiconductor nanoparticles," *Electroanalysis*, vol. 16, no. 1–2, pp. 19–44, 2004.
- [5] G.-J. Lee, C. K. Kim, M. K. Lee, and C. K. Rhee, "Effect of phase stability degradation of bismuth on sensor characteristics of nano-bismuth fixed electrode.," *Talanta*, vol. 83, no. 2, pp. 682–5, Dec. 2010.
- [6] J. Saturno, D. Valera, H. Carrero, and L. Fernández, "Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 159, no. 1, pp. 92–96, Nov. 2011.
- [7] G. Kefala and A. Economou, "Polymer-coated bismuth film electrodes for the determination of trace metals by sequential-injection analysis/anodic stripping voltammetry.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 576, no. 2, pp. 283–289, Aug. 2006.
- [8] G. X. Cao, O. Jimenez, F. Zhou, and M. Xu, "Nafion-coated bismuth film and nafion-coated mercury film electrodes for anodic stripping voltammetry combined on-line with ICP-mass spectrometry.," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 17, no. 7, pp. 945–52, Jul. 2006.
- [9] J. Li, S. Guo, Y. Zhai, and E. Wang, "High-sensitivity determination of lead and cadmium based on the Nafion-graphene composite film.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 649, no. 2, pp. 196–201, Sep. 2009.
- [10] L. Jiang, Y. Wang, J. Ding, T. Lou, and W. Qin, "An ionophore–Nafion modified bismuth electrode for the analysis of cadmium(II)," *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 2, pp. 202–205, Feb. 2010.
- [11] F. Torma, M. Kádár, K. Tóth, and E. Tatár, "Nafion/2,2'-bipyridyl-modified bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 619, no. 2, pp. 173–82, Jul. 2008.

- [12] D. Li, J. Jia, and J. Wang, "A study on the electroanalytical performance of a bismuth film-coated and Nafion-coated glassy carbon electrode in alkaline solutions," *Anal. Chim. Acta*, pp. 221–225, 2010.
- [13] D. Li, J. Jia, and J. Wang, "Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry based on graphite nanofibers-Nafion composite modified bismuth film electrode.," *Talanta*, vol. 83, pp. 332–336, Dec. 2010.
- [14] V. Rehacek, I. Hotovy, M. Vojs, T. Kups, and L. Spiess, "Nafion-coated bismuth film electrodes on pyrolyzed photoresist/alumina supports for analysis of trace heavy metals," *Electrochim. Acta*, vol. 63, pp. 192–196, Feb. 2012.
- [15] C. Kokkinos and A. Economou, "Disposable Nafion-modified micro-fabricated bismuth-film sensors for voltammetric stripping analysis of trace metals in the presence of surfactants.," *Talanta*, vol. 84, no. 3, pp. 696–701, May 2011.
- [16] C. H. Xiong, H. Q. Luo, and N. B. Li, "A stannum/bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode for measurement of Cd(II) using square wave anodic stripping voltammetry," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 651, no. 1, pp. 19–23, Jan. 2011.
- [17] D. Pan, L. Zhang, J. Zhuang, W. Lu, R. Zhu, and W. Qin, "New application of tin–bismuth alloy for electrochemical determination of cadmium," *Mater. Lett.*, vol. 68, pp. 472–474, Feb. 2012.
- [18] D. Pan, L. Zhang, J. Zhuang, T. Yin, and W. Qin, "A novel tin-bismuth alloy electrode for anodic stripping voltammetric determination of zinc," *Microchim. Acta*, vol. 177, no. 1–2, pp. 59–66, 2012.
- [19] P. P. D. Askeland, *Ciencia e ingenieria de los materiales*. 2005.
- [20] C. C. Okpala, "Nanocomposites – An Overview," *Int. J. Eng. Res. Dev.*, vol. 8, no. 11, pp. 2278–67, 2013.
- [21] B. Jimenez, L. Pardo, F. Carmona, B. Jimenez, L. Pardo, and F. Carmona, "Materiales compuestos («composites») piezoelectrícos," *BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR*, vol. 30, no. 5, pp. 8–11, 1991.
- [22] S. Zhao, "Introduction to nanocomposites What are composites?" University of Nebraska-Dept. of Mechanical & Materials Eng, Lincoln-Nebraska, 2013.
- [23] L. Nicolais and G. Carotenuto, *Metal-Polymer Nanocomposites*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [24] A. Kraynov and T. E. Müller, "Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids," in *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, p. 235.
- [25] B. a. Rozenberg and R. Tenne, "Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 40–112, Jan. 2008.

- [26] J. M. de Benito, "Desarrollo de nuevas membranas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas," Universidad Autónoma de Barcelona, 2006.
- [27] D. N. Muraviev, J. Macanás, M. Farre, M. Muñoz, and S. Alegret, "Novel routes for inter-matrix synthesis and characterization of polymer stabilized metal nanoparticles for molecular recognition devices," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 118, no. 1–2, pp. 408–417, Oct. 2006.
- [28] E. V. Zolotukhina and T. a. Kravchenko, "Synthesis and kinetics of growth of metal nanoparticles inside ion-exchange polymers," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 10, pp. 3597–3604, Apr. 2011.
- [29] M. Yang, "Catalytic activities of PtBi nanoparticles toward methanol electrooxidation in acid and alkaline media," *J. Power Sources*, vol. 229, pp. 42–47, May 2013.
- [30] H. Yang, J. Li, X. Lu, G. Xi, and Y. Yan, "Reliable synthesis of bismuth nanoparticles for heavy metal detection," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 11, pp. 4718–4722, Nov. 2013.
- [31] L. Balan and D. Burget, "Synthesis of metal/polymer nanocomposite by UV-radiation curing," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 12, pp. 3180–3189, Dec. 2006.
- [32] D. Ma, J. Zhao, Y. Zhao, X. Hao, L. Li, L. Zhang, Y. Lu, and C. Yu, "Synthesis of bismuth nanoparticles and self-assembled nanobelts by a simple aqueous route in basic solution," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 395, pp. 276–283, Feb. 2012.
- [33] F. Wang, R. Tang, H. Yu, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, and S. Louis, "Size- and Shape-Controlled Synthesis of Bismuth Nanoparticles," *chem mater*, vol. 20, pp. 3656–3662, 2008.
- [34] A. Ram, C.N Govindaraj, "Elemental Nanowires," in *Nanotubes and Nanowires*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011, p. 531.
- [35] H. Yu, P. C. Gibbons, and W. E. Buhro, "Bismuth, tellurium, and bismuth telluride nanowires," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 4, pp. 595–602, 2004.
- [36] A. Dong, R. Tang, and W. E. Buhro, "Solution-based growth and structural characterization of homo- and heterobranched semiconductor nanowires.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 40, pp. 12254–62, Oct. 2007.
- [37] H. Jiang, K. Moon, H. Dong, F. Hua, and C. P. Wong, "Size-dependent melting properties of tin nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 429, no. 4–6, pp. 492–496, Oct. 2006.
- [38] Y. H. Jo, J. C. Park, J. U. Bang, H. Song, and H. M. Lee, "New Synthesis Approach for Low Temperature Bimetallic Nanoparticles: Size and Composition Controlled Sn–Cu Nanoparticles," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 2, pp. 1037–1041, Feb. 2011.

- [39] S.-S. Chee and J.-H. Lee, "Reduction synthesis of tin nanoparticles using various precursors and melting behavior," *Electron. Mater. Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 587–593, Dec. 2012.
- [40] S. Panigrahi, "Studies on growth kinetics of nanoparticles Formation In Bulk Solution," National institute of technology, 2010.
- [41] J. F. Xu, W. Ji, J. Y. Lin, S. H. Tang, and Y. W. Du, "Preparation of ZnS nanoparticles by ultrasonic radiation method," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 66, no. 6, pp. 639–641, Jun. 1998.
- [42] S. H. Othman, S. Abdul Rashid, T. I. Mohd Ghazi, and N. Abdullah, "Dispersion and Stabilization of Photocatalytic TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension for Coatings Applications," *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–10, 2012.
- [43] J.-H. Lee, S. U. S. Choi, S. P. Jang, and S. Y. Lee, "Production of aqueous spherical gold nanoparticles using conventional ultrasonic bath.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 420, Jan. 2012.
- [44] S. Anandan, A. M. Asiri, and M. Ashokkumar, "Ultrasound assisted synthesis of Sn nanoparticles-stabilized reduced graphene oxide nanodiscs.," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 3, pp. 920–3, May 2014.
- [45] G.-J. Lee, H.-M. Lee, and C.-K. Rhee, "Bismuth nano-powder electrode for trace analysis of heavy metals using anodic stripping voltammetry," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 10, pp. 2514–2518, Oct. 2007.
- [46] R. K. Verma, K. Kumar, and S. B. Rai, "Near infrared induced optical heating in laser ablated Bi quantum dots.," *J. Colloid Interfaz Sci.*, vol. 390, no. 1, pp. 11–6, Jan. 2013.
- [47] G. Saito, C. Zhu, and T. Akiyama, "Surfactant-assisted synthesis of Sn nanoparticles via solution plasma technique," *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 728–732, Mar. 2014.
- [48] G. Saito, S. Hosokai, M. Tsubota, and T. Akiyama, "Nickel Nanoparticles Formation from Solution Plasma Using Edge-Shielded Electrode," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 31, no. 5, pp. 719–728, Aug. 2011.
- [49] J. J. De Yoreo and P. G. Vekilov, "Principles of Crystal Nucleation and Growth," *Rev. Mineral. geochemistry*, vol. 54, pp. 57–90, 2003.
- [50] Manuel Alejo Perez, "Growth mechanisms of metal nanoparticles," in *Recent avances in nanoscience*, vol. 661, no. 2, S. A. Dassie, Ed. 2007, pp. 1–18.
- [51] T. Sugimoto, "Preparation of monodispersed colloidal particles," *Advances in Colloid and Interfaz Science*, vol. 28, pp. 65–108, Jan-1987.

- [52] E. Van Keuren, E. Georgieva, and M. Durst, "Kinetics of the Growth of Anthracene Nanoparticles," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 24, no. 5. pp. 721–729, 08-Jan-2003.
- [53] E. M. Wong, J. E. Bonevich, and P. C. Searson, "Growth Kinetics of Nanocrystalline ZnO Particles from Colloidal Suspensions," vol. 5647, no. 98, pp. 7770–7775, 1998.
- [54] P. S. Hale, L. M. Maddox, J. G. Shapter, N. H. Voelcker, M. J. Ford, and E. R. Waclawik, "Growth Kinetics and Modeling of ZnO Nanoparticles," vol. 82, no. 5, 2007.
- [55] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, and P. C. Searson, "The Growth Kinetics of TiO₂ Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/ Titanium Ratio," no. Iv, pp. 1734–1738, 2003.
- [56] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kolla, "The surface energy of metals," *Surface Sci.*, vol. 411, pp. 186–202, 1998.
- [57] P. Aranda, M. Darder, R. Fernández-Saavedra, M. López-Blanco, and E. Ruiz-Hitzky, "Relevance of polymer- and biopolymer-clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications," *Thin Solid Films*, vol. 495, no. 1–2, pp. 104–112, 2006.
- [58] Rajesh, T. Ahuja, and D. Kumar, "Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 136, no. 1, pp. 275–286, 2009.
- [59] C. C. Mayorga-Martinez, M. Cadevall, M. Guix, J. Ros, and A. Merkoçi, "Bismuth nanoparticles for phenolic compounds biosensing application.," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 40, no. 1, pp. 57–62, Feb. 2013.
- [60] B. Domènech, J. Bastos-arrieta, A. Alonso, J. Macanás, M. Muñoz, and D. N. Muraviev, "Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials," 2012.
- [61] A. J. Bard, "Electrochemical methods, fundamentals and applications." 1980.
- [62] J. Wang, "Stripping Analysis - Encyclopedia of Electrochemistry." 2007.
- [63] A. B. Miles and R. G. Compton, "The theory of square wave voltammetry at uniformly accessible hydrodynamic electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 487, no. 2, pp. 75–89, Jun. 2000.
- [64] a Economou, "Recent developments in on-line electrochemical stripping analysis--an overview of the last 12 years.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 683, no. 1, pp. 38–51, Dec. 2010.
- [65] W. Siringkhawut, S. Pencharee, K. Grudpan, and J. Jakmunee, "Sequential injection monosegmented flow voltammetric determination of cadmium and lead

using a bismuth film working electrode.," *Talanta*, vol. 79, no. 4, pp. 1118–1124, Sep. 2009.

- [66] E. a. Hutton, S. B. Hočevár, B. Ogorevc, and M. R. Smyth, "Bismuth film electrode for simultaneous adsorptive stripping analysis of trace cobalt and nickel using constant current chronopotentiometric and voltammetric protocol," *Electrochem. commun.*, vol. 5, no. 9, pp. 765–769, Sep. 2003.
- [67] S. Legeai, S. Bois, and O. Vittori, "A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 591, no. 1, pp. 93–98, Jun. 2006.
- [68] A. Królicka and A. Bobrowski, "Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry – electrochemical and microscopic study," *Electrochem. commun.*, vol. 6, no. 2, pp. 99–104, Feb. 2004.
- [69] E. a. Hutton, J. T. van Elteren, B. Ogorevc, and M. R. Smyth, "Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS.," *Talanta*, vol. 63, no. 4, pp. 849–55, Jul. 2004.
- [70] J. Wang and J. Lu, "Stripping voltammetry with the electrode material acting as a built-in internal standard u Anik Kirg," *Electrochem. commun.*, vol. 3, pp. 703–706, 2001.
- [71] B. A. Pablo Richter, M. Inés Toral, "Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury in Water by Using a New Electrochemical Flow Through Cell," *Electroanalysis*, vol. 14, no. 18, pp. 1288–1293, 2002.
- [72] E. B. João Rodrigo Santos, José L. F. C. Lima, M. Beatriz Quinaz, J. Antonio Rodríguez, "Construction and Evaluation of a Gold Tubular Electrode for Flow Analysis: Application to Speciation of Antimony in Water Samples," *Electroanalysis*, vol. 19, no. 6, pp. 723–730, 2007.
- [73] E. B. J. Dzurov and J. A. A.C. Broekaert, "Flow-through stripping chronopotentiometry for the monitoring of mercury in waste waters," *J. Anal. Chem.*, vol. 362, pp. 201–204, 1998.
- [74] D. T. P. Sandra G. Hazelton, "Ultratrace Determination of Inorganic Selenium without Signal Calibration," *Anal. Chem.*, vol. 79, no. 12, pp. 4558–4563, 2007.
- [75] J. F. Van Staden and M. C. Matoetoe, "Simultaneous determination of traces of iron (II) and iron (III) using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow-through con® guration on a glassy carbon electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 376, pp. 325–330, 1998.
- [76] J. . van Staden and M. . Matoetoe, "Simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow system," *Anal. Chim. Acta*, vol. 411, no. 1–2, pp. 201–207, May 2000.

- [77] M. V. Fyodorov and K. Z. Brainina, "Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals Part I. Glassy carbon and carbon paste electrodes," *J Solid State Electrochem*, vol. 12, pp. 1185–1204, 2008.
- [78] N. Y. Stozhko, N. A. Malakhova, M. V. Fyodorov, and K. Z. Brainina, "Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals. Part II. Composite and microelectrodes," pp. 1219–1230, 2008.
- [79] O. Keller and J. Buffle, "Voltammetric and reference microelectrodes with integrated microchannels for flow through microvoltammetry. 1. The microcell," *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 5, pp. 936–42, Mar. 2000.
- [80] O. Keller and J. Buffle, "Voltammetric and reference microelectrodes with integrated microchannels for flow through microvoltammetry. 2. Coupling the microcell to a supported liquid membrane preconcentration technique," *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 5, pp. 943–948, Mar. 2000.
- [81] E. O. Jorge, M. M. M. Neto, and M. M. Rocha, "A mercury-free electrochemical sensor for the determination of thallium(I) based on the rotating-disc bismuth film electrode.," *Talanta*, vol. 72, no. 4, pp. 1392–9, Jun. 2007.
- [82] J. Wang, J. Lu, S. Hocevar, P. Farias, and B. Ogorevc, "Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry," *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 14, pp. 3218–22, Jul. 2000.
- [83] E. a Hutton, S. B. Hocevar, L. Mauko, and B. Ogorevc, "Bismuth film electrode for anodic stripping voltammetric determination of tin.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 580, no. 2, pp. 244–50, Nov. 2006.
- [84] a Economou, "Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 24, no. 4, pp. 334–340, Apr. 2005.
- [85] E. Tesarová, A. Heras, A. Colina, V. Ruiz, I. Svancara, K. Vytras, and J. López-Palacios, "A spectroelectrochemical approach to the electrodeposition of bismuth film electrodes and their use in stripping analysis.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 608, no. 2, pp. 140–6, Feb. 2008.
- [86] G. Hwang, W. Han, J. Park, and S. Kang, "An electrochemical sensor based on the reduction of screen-printed bismuth oxide for the determination of trace lead and cadmium," *Sensors Actuators B*, vol. 135, pp. 309–316, 2008.
- [87] N. Serrano, a Alberich, J. Diazcruz, C. Arino, and M. Esteban, "Signal splitting in the stripping analysis of heavy metals using bismuth film electrodes: Influence of concentration range and deposition parameters," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 22, pp. 6616–6622, Sep. 2008.
- [88] Y. Wu, N. B. Li, and H. Q. Luo, "Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 133, no. 2, pp. 677–681, Aug. 2008.

- [89] J. K. B. Bernardelli, F. R. Lapolli, C. M. G. D. S. Cruz, and J. B. Floriano, "Determination of zinc and cadmium with characterized Electrodes of carbon and polyurethane modified by a bismuth film," *Mater. Res.*, vol. 14, no. 3, pp. 366–371, Sep. 2011.
- [90] G.-H. Hwang, W.-K. Han, S.-J. Hong, J.-S. Park, and S.-G. Kang, "Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode.," *Talanta*, vol. 77, no. 4, pp. 1432–6, Feb. 2009.
- [91] E. Svobodová, L. Baldrianová, S. B. Hočevar, and I. Švancara, "Electrochemical Stripping Analysis of Selected Heavy Metals at Antimony Trioxide-Modified Carbon Paste Electrode.," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 197–210, 2012.
- [92] V. Rehacek, I. Hotovy, and M. Vojs, "Bismuth-coated diamond-like carbon microelectrodes for heavy metals determination," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 127, no. 1, pp. 193–197, Oct. 2007.
- [93] Z. Guo, F. Feng, Y. Hou, and N. Jaffrezic-Renault, "Quantitative determination of zinc in milkvetch by anodic stripping voltammetry with bismuth film electrodes.," *Talanta*, vol. 65, no. 4, pp. 1052–5, Feb. 2005.
- [94] L. Lin, N. S. Lawrence, S. Thongngamdee, J. Wang, and Y. Lin, "Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium (VI) at the bismuth film electrode.," *Talanta*, vol. 65, no. 1, pp. 144–148, Jan. 2005.
- [95] J. V. Kamat, S. K. Guin, J. S. Pillai, and S. K. Aggarwal, "Scope of detection and determination of gallium(III) in industrial ground water by square wave anodic stripping voltammetry on bismuth film electrode.," *Talanta*, vol. 86, pp. 256–65, Oct. 2011.
- [96] S. Hocevar, S. Daniele, C. Bragato, and B. Ogorevc, "Reactivity at the film/solution interfaz of ex situ prepared bismuth film electrodes: A scanning electrochemical microscopy (SECM) and atomic force microscopy (AFM) investigation," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 2, pp. 555–560, Dec. 2007.
- [97] D.-H. Kim, S.-H. Lee, J.-K. Kim, and G.-H. Lee, "Structure and electrical transport properties of bismuth thin films prepared by RF magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 10, pp. 3525–3531, Mar. 2006.
- [98] C. Kokkinos, A. Economou, I. Raptis, and T. Speliotis, "Disposable microfabricated bismuth microelectrode arrays for trace metal analysis by stripping voltammetry," *Procedia Eng.*, vol. 25, pp. 880–883, 2011.
- [99] S. Mammeri, S. Ouichaoui, H. Ammi, H. Hammoudi, and C. a. Pineda-Vargas, "Sputtering and surface state evolution of Bi under oblique incidence of 120keV Ar⁺ ions," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 269, no. 9, pp. 909–914, May 2011.
- [100] M. F. Ortiz Bastos, "Recubrimientos de bismuto depositados por la técnica sputtering D.C. pulsado." p. 149, 2012.

- [101] I. Jairo and A. Baron, "T e s i s," Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2012.
- [102] Z. Zou, a Jang, E. Macknight, P. Wu, J. Do, P. Bishop, and C. Ahn, "Environmentally friendly disposable sensors with microfabricated on-chip planar bismuth electrode for in situ heavy metal ions measurement," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 134, no. 1, pp. 18–24, Aug. 2008.
- [103] L. a. Piankova, N. a. Malakhova, N. Y. Stozhko, K. Z. Brainina, a. M. Murzakaev, and O. R. Timoshenkova, "Bismuth nanoparticles in adsorptive stripping voltammetry of nickel," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 9, pp. 981–984, Sep. 2011.
- [104] T. P. Gujar, V. R. Shinde, S. S. Kulkarni, H. M. Pathan, and C. D. Lokhande, "Room temperature electrodeposition and characterization of bismuth ferric oxide (BFO) thin films from aqueous nitrate bath," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 10, pp. 3585–3590, Mar. 2006.
- [105] W. J. Yi, Y. Li, G. Ran, H. Q. Luo, and N. B. Li, "A glassy carbon electrode modified with antimony and poly(p-aminobenzene sulfonic acid) for sensing lead(II) by square wave anodic stripping voltammetry," *Microchim. Acta*, vol. 179, no. 1–2, pp. 171–177, Aug. 2012.
- [106] D. Pan, L. Zhang, J. Zhuang, T. Yin, and W. Qin, "A novel tin-bismuth alloy electrode for anodic stripping voltammetric determination of zinc," *Microchim. Acta*, vol. 177, no. 1–2, pp. 59–66, Dec. 2011.
- [107] A. J. Seen, "Nafion : an excellent support for metal-complex catalysts," *J. Mol. Catal. A*, vol. 177, no. January, pp. 105–112, 2001.
- [108] J. Zen and M. Lee, "Determination of Traces of Nickel(," *Society*, no. 13, pp. 3238–3243, 1993.
- [109] J.-M. Zen, F.-S. Hsu, N.-Y. Chi, S.-Y. Huang, and M.-J. Chung, "Effect of model organic compounds on square-wave voltammetric stripping analysis at the Nafion/chelating agent mercury film electrodes," *Anal. Chim. Acta*, vol. 310, no. 3, pp. 407–417, Jul. 1995.
- [110] L. Chen, Z. Su, X. He, Y. Liu, C. Qin, Y. Zhou, Z. Li, L. Wang, Q. Xie, and S. Yao, "Square wave anodic stripping voltammetric determination of Cd and Pb ions at a Bi/Nafion/thiolated polyaniline/glassy carbon electrode," *Electrochem. commun.*, vol. 15, no. 1, pp. 34–37, Feb. 2012.
- [111] X. Y. Xie, H. Q. Luo, and N. B. Li, "Determination of azo compounds by differential pulse voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode and application for detection in food stuffs," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 639, no. 1–2, pp. 175–180, Feb. 2010.
- [112] G. Jin, Y. Zhang, and W. Cheng, "Poly(p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 107, no. 2, pp. 528–534, Jun. 2005.

- [113] K. Agnieszka, R. Metelka, A. Bobrowski, E. Norkus, K. Kalcher, and K. Vytras, "Bismuth-film-plated carbon paste electrodes," *Electrochem. commun.*, vol. 4, pp. 193–196, 2002.
- [114] S. Legeai, K. Soropogui, M. Cretinon, O. Vittori, A. Heeren De Oliveira, F. Barbier, and M.-F. Grenier-Loustalot, "Economic bismuth-film microsensor for anodic stripping analysis of trace heavy metals using differential pulse voltammetry.," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 383, no. 5, pp. 839–47, Nov. 2005.
- [115] S. Legeai and O. Vittori, "A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes," *Anal. Chim. Acta*, vol. 560, no. 1–2, pp. 184–190, Feb. 2006.
- [116] Y. Q. Tian, H. Q. Luo, and N. B. Li, "Stannum film electrode for square wave voltammetric determination of trace copper(II)," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 2, pp. 529–533, Apr. 2012.
- [117] B. L. Li, Z. L. Wu, C. H. Xiong, H. Q. Luo, and N. B. Li, "Anodic stripping voltammetric measurement of trace cadmium at tin-coated carbon paste electrode.," *Talanta*, vol. 88, pp. 707–10, Jan. 2012.
- [118] E. Czop, A. Economou, and A. Bobrowski, "A study of in situ plated tin-film electrodes for the determination of trace metals by means of square-wave anodic stripping voltammetry," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 5, pp. 2206–2212, Feb. 2011.
- [119] H. Q. L. Yun Qing Tian, Nian Bing Li, "Simultaneous Determination of Trace Zinc(II) and Cadmium(II) by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Using a MWCNTs–NaDBS Modified Stannum Film Electrode," *Electroanalysis*, vol. 21, no. 23, pp. 2584–2589, 2009.
- [120] R. León, M. Albero, and R. Cruz, "Síntesis, caracterización y aplicación del ps entrecruzado a partir de residuos de ps," *Rev. Iberoam. Polim.*, vol. 8, no. 2, pp. 112–137, 2007.
- [121] O. Okay, "Macroporous copolymer networks," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 6, pp. 711–779, Aug. 2000.
- [122] H. Okamura, Y. Takatori, M. Tsunooka, and M. Shirai, "Synthesis of random and block copolymers of styrene and styrenesulfonic acid with low polydispersity using nitroxide-mediated living radical polymerization technique," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 11, pp. 3155–3162, 2002.
- [123] M. Ahmed, M. A. Malik, S. Pervez, and M. Raffiq, "Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads," *Eur. Polym. J.*, vol. 40, no. 8, pp. 1609–1613, Aug. 2004.
- [124] P. Akkaramongkolporn, T. Ngawhirunpat, and P. Opanasopit, "Preparation and evaluation of differently sulfonated styrene-divinylbenzene cross-linked copolymer

cationic exchange resins as novel carriers for drug delivery.," *AAPS PharmSciTech*, vol. 10, no. 2, pp. 641–8, Jan. 2009.

- [125] C. A. L. Santamaria, "Modelo de Estabilidad de Emulsiones Poliméricas," *Univ. Nac. Colomb.*, pp. 1–180, 2011.
- [126] D. R. Stutman, A. Klein, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, "Mechanism of core/shell emulsion polymerization," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 24, no. 3, pp. 404–412, 1985.
- [127] Q. Q. Liu, L. Wang, A. G. Xiao, H. J. Yu, and Q. H. Tan, "A hyper-cross-linked polystyrene with nano-pore structure," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 8, pp. 2516–2522, 2008.
- [128] M. Instruments, "Inform White Paper Dynamic Light Scattering," 2011.
- [129] Horiba, "a Guidebook To Particle Size Analysis," 2012.
- [130] O. New and Y. Paris, "Dimethylformamide: purification, tests for purity and physical properties," *Pure Appl. Chem.*, vol. 49, no. 6, pp. 885–892, 1977.
- [131] D. Beamson, G. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, vol. 70, no. 1. John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [132] Universidad de Santiago de Compostela, "Comparacion entre las tecnicas SEM y TEM." [Online]. Available: <http://lbs.usc.es/wikidocente/wiki.php/MicroscopíaElectrons/CompTec>.
- [133] V. Mirceski, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, R. Gulaboski, and I. Drangov, "Diagnostics of anodic stripping mechanisms under square-wave voltammetry conditions using bismuth film substrates.," *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 10, pp. 4429–36, May 2012.
- [134] D. Britz, *Digital Simulation in Electrochemistry 3rd Edition*, vol. 666. 2005.
- [135] M. Summers and J. Eastoe, "Applications of polymerizable surfactants," *Adv. Colloid Interfaz Sci.*, vol. 100–102, no. SUPPL., pp. 137–152, 2003.
- [136] "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database, Version 3." .
- [137] R. K. Verma, K. Kumar, and S. B. Rai, "Near infrared induced optical heating in laser ablated Bi quantum dots.," *J. Colloid Interfaz Sci.*, vol. 390, no. 1, pp. 11–6, Jan. 2013.
- [138] R. H. Perry and D. W. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook," in *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., Mc Graw Hill, 1997.
- [139] C. C. Mayorga-Martinez, M. Cadevall, M. Guix, J. Ros, and A. Merkoçi, "Bismuth nanoparticles for phenolic compounds biosensing application," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 40, no. 1, pp. 57–62, 2013.

- [140] C. Lien, C. Hu, K. Chang, Y. Tsai, and D. S. Wang, "Electrochimica Acta A study on the key factors affecting the sensibility of bismuth deposits toward Sn²⁺: Effects of bismuth microstructures on the Sn²⁺ pre-deposition," *Electrochim. Acta*, vol. 105, pp. 665–670, 2013.
- [141] D. Kong, Y. Chen, P. Wan, S. Liu, Z. U. H. Khan, and B. Men, "Pre-plating of Bismuth film electrode with coexisted Sn²⁺ in electrolyte," *Electrochim. Acta*, vol. 125, pp. 573–579, 2014.
- [142] S. Mohapatra and P. Pramanik, "Synthesis and stability of functionalized iron oxide nanoparticles using organophosphorus coupling agents," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 339, no. 1–3, pp. 35–42, 2009.
- [143] L. Ojamäe, C. Aulin, H. Pedersen, and P. O. Käll, "IR and quantum-chemical studies of carboxylic acid and glycine adsorption on rutile TiO₂ nanoparticles," *J. Colloid Interfaz Sci.*, vol. 296, no. 1, pp. 71–78, 2006.
- [144] H. Z. M. Ismail F.M., "NIST XPS Database Detail Page Bi," *Z. Phys. Chemie*, vol. 267, p. 667, 1986.
- [145] K. S.-K. Choi W.-K., Jung H.-J., "NIST XPS Database Detail Page Sn1," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A14, p. 359, 1996.
- [146] M. A. Stranick M.A., "NIST XPS Database Detail Page Sn2," *Surf. Sci. Spectra*, vol. 2, p. 50, 1993.
- [147] J. G. Wijmans and R. W. Baker, "The solution-diffusion model: a review," *J. Memb. Sci.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 1–21, 1995.
- [148] B. S. Z. HE, "INFLUENCE OF FUNCTIONAL GROUP ON STRUCTURE PS (1986).pdf," *Chinese J. Polym. Sci.*, vol. 2, pp. 157–164, 1986.
- [149] K. Matsumoto, H. Hasegawa, and H. Matsuoka, "Synthesis of sodium-polystyrenesulfonate-grafted nanoparticles by core-cross-linking of block copolymer micelles," *Tetrahedron*, vol. 60, no. 34, pp. 7197–7204, 2004.
- [150] M. Amirinejad, S. S. Madaeni, K.-S. Lee, U. Ko, E. Rafiee, and J.-S. Lee, "Sulfonated poly(arylene ether)/heteropolyacids nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 62, pp. 227–233, Feb. 2012.
- [151] J. Singh, P. Khanra, T. Kuila, M. Srivastava, A. K. Das, N. H. Kim, B. J. Jung, D. Y. Kim, S. H. Lee, D. W. Lee, D.-G. Kim, and J. H. Lee, "Preparation of sulfonated poly(ether-ether-ketone) functionalized ternary graphene/AuNPs/chitosan nanocomposite for efficient glucose biosensor," *Process Biochem.*, vol. 48, no. 11, pp. 1724–1735, Nov. 2013.
- [152] C. R. Martins, G. Ruggeri, and M. A. De Paoli, "Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 14, no. 5, pp. 797–802, 2003.

- [153] X. Wang, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, "Emulsion polymerization of styrene using the homopolymer of a reactive surfactant," *Macromolecules*, vol. 17, no. 22, pp. 6865–6870, 2001.
- [154] A. Guyot and K. Tauer, "Reactive surfactants in emulsion polymerization," in *Advances in Polymer Science*, vol. 111, 1994, pp. 43–65.
- [155] R. Krishnamoorti, "Strategies for Nanoparticles," *MRS Bull.*, vol. 32, no. April, 2007.
- [156] H. Lin, Z. Lei, Z. Jiang, C. Hou, D. Liu, M. Xu, Z. Tian, and Z. Xie, "Supersaturation-Dependent Surface Structure Evolution: From Ionic, Molecular to Metallic Micro/Nanocrystals," 2013.
- [157] H. Chen, Z. Li, Z. Wu, and Z. Zhang, "A novel route to prepare and characterize Sn-Bi nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 394, no. 1–2, pp. 282–285, 2005.
- [158] K. Liang, X. Tang, L. Yu, N. Wang, and W. Hu, "Investigation of preparation and characteristics of Sn-Bi eutectic powders derived from a high shear mechanical approach," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 41, pp. 9836–9841, 2011.
- [159] F. Frongia, M. Pilloni, A. Scano, A. Ardu, C. Cannas, A. Musinu, G. Borzone, S. Delsante, R. Novakovic, and G. Ennas, "Synthesis and melting behaviour of Bi, Sn and Sn-Bi nanostructured alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 623, pp. 7–14, 2015.
- [160] W. W. Zhu, N. B. Li, and H. Q. Luo, "Simultaneous determination of chromium(III) and cadmium(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry on a stannum film electrode," *Talanta*, vol. 72, no. 5, pp. 1733–1737, Jul. 2007.
- [161] J. K. B. Bernardelli, F. R. Lapolli, C. M. G. D. S. Cruz, and J. B. Floriano, "Determination of zinc and cadmium with characterized Electrodes of carbon and polyurethane modified by a bismuth film," *Mater. Res.*, vol. 14, no. 3, pp. 366–371, 2011.
- [162] J. Dini, *Electrodeposition The Materials Science of Coatings and Substrates*, 1st ed. 1993.
- [163] S. B. Hočevár, I. Švancara, K. Vytrás, and B. Ogorevc, "Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 4, pp. 706–710, 2005.
- [164] L. Cao, J. Jia, and Z. Wang, "Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 5, pp. 2177–2182, 2008.
- [165] C. Kokkinos, A. Economou, I. Raptis, C. E. Efstathiou, and T. Speliotis, "Novel disposable bismuth-sputtered electrodes for the determination of trace metals by stripping voltammetry," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 12, pp. 2795–2800, 2007.

- [166] C. Kokkinos, A. Economou, I. Raptis, and C. E. Efstathiou, "Lithographically fabricated disposable bismuth-film electrodes for the trace determination of Pb(II) and Cd(II) by anodic stripping voltammetry," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 16, pp. 5294–5299, 2008.
- [167] H. Xu, L. Zeng, D. Huang, Y. Xian, and L. Jin, "A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes," *Food Chem.*, vol. 109, no. 4, pp. 834–839, 2008.
- [168] H. Miyoshi, "Diffusion coefficients of ions through ion-exchange membranes for Donnan dialysis using ions of the same valence," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, no. 7, pp. 1087–1096, 1997.

ANEXOS

ANEXO 1 - FICHAS TECNICAS DE REACTIVOS SELECCIONADOS

DATOS TECNICOS BRIJ (Tomado de www.sigmaaldrich.com)

Nombre: Polioxietilen (23) lauril eter

Sinonimos: Brij 35, Brij L23

Descripción	Tensoactivo no iónico
Peso mol promedio estimado	1198
Peso micellar promedio	48000
Número de agregación	20-40
Concentración micelar crítica	91 μ M
Temperature de transicion	>100°C
Balance hidrofílico-lipofílico	16.9
Apariencia	Semisólido color blanco
Solubilidad, translucido a brumoso	1g/10 mL agua
Contenido de agua	<3.0 %
Valor ácido	<5.0 mg KOH/g
Valor de hidroxilo	40.0-60.0 mg KOH/g

DATOS TECNICOS NAFION (Tomado de www.sigmaaldrich.com)

Descripción	Resina perfluorinada
Concentración	5%
otros	Alcoholes alifáticos de bajo peso molecular
Agua	15-20%
Índice de refracción, @20°C	1.379
Densidad, @ 25°C	0.874 g/mL
Viscosidad, @25°C velocidad de corte 40Hz*	10-40 cP
Capacidad de intercambio promedio (forma acida)*	>1.00 meq/g

*<https://www.chemours.com/Nafion>

DATOS TECNICOS LAURIL SULFATO DE SODIO (Tomado de www.sigmaaldrich.com)

Nombre: Docecil sulfato de sodio

Sinónimos: lauril sulfato de sodio

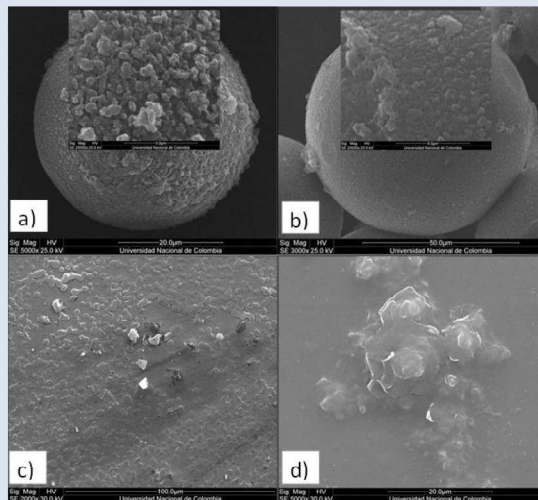
Descripción	Tensoactivo anionico
Peso molecular	288.38 g/mol
Punto de fusión	204-207 °C
Impurezas	NaCl+Na ₂ SO ₄ < 8.0%
Balance hidrofílico-lipofílico	40
Absorción UV	220-350 nm

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SULFONATED STYRENE DIVINYLBENZENE COPOLYMERS AS STABILIZERS FOR METALLIC NANOPARTICLES

Oscar Suarez¹, Jhon J. Olaya², José E. Alfonso^{3*}

1: Grupo de Análisis de fallas e Integridad de superficies, Dpto. de Ingeniería Universidad Nacional de Colombia, Cra 45 No 26-85, Bogotá DC, Colombia. 2: Grupo de Análisis de fallas e Integridad de superficies, Dpto. de Ingeniería Universidad Nacional de Colombia, Cra 45 No 26-85, Bogotá DC, Colombia. 3: Grupo de Ciencia de Materiales y Superficies, Dpto. de Física Universidad Nacional de Colombia, Cra 45 No 26-85, Bogotá DC, Colombia

*e-mail: jealfonsoo@unal.edu.co



ABSTRACT

Nanostructured metallic materials can have an industrial potential because these materials have chemical and physical properties different from those of the same materials in bulk. Therefore, sulfonated styrene-divinylbenzene copolymers were synthesized, and the porosity, solubility and degree of sulfonation were measured for the selection of the polymeric matrix. Polymer/metal nanocomposites of bismuth and tin were obtained via ultrasonic radiation in a medium of dimethylformamide using a nonionic surface agent stabilizer. Differential scanning calorimetry (DSC) was used for identification of the reaction products. Long term stability of tin and bismuth-tin metal/copolymer solutions may indicate that nanometric metal particles were obtained.

Keywords: metallic nanoparticles, polymer, nanocomposites, Tin, Bismuth

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COPOLÍMEROS SULFONADOS ESTIRENO-DIVINILBENCENO COMO ESTABILIZADORES DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

RESUMEN

Materiales metálicos nanoestructurados pueden tener un potencial industrial debido a que estos materiales tienen propiedades químicas y físicas diferentes de las de los mismos materiales por bloque. Por lo tanto, copolímeros de estireno-divinilbenceno sulfonados se sintetizaron, y la porosidad, la solubilidad y el grado de sulfonación se midieron para la selección de la matriz polimérica. Nanocompuestos de polímero / metal de bismuto y estaño se obtuvieron a través de la radiación ultrasónica en un medio de dimetilformamida utilizando un estabilizador del agente tensioactivo no iónico. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizó para la identificación de los productos de reacción. La estabilidad a largo plazo de las soluciones de estaño y bismuto y estaño metal / de copolímero puede indicar que se obtuvieron partículas metálicas nanométricas.

Palabras Claves: nanopartículas metálicas, nanocomposites, Estaño, Bismuto

1. INTRODUCTION

Metal/Polymer composite materials exhibit properties intermediate between their components. The polymeric matrix provides qualities such as processability, solubility or thermal stability, while metal provides electronic, magnetic, or catalytic properties [1], [2].

Metallic nanoparticles (MNPs) may be considered as being in an intermediate situation between bulk metals and the atoms that compose them. Due to their small size, they exhibit properties (electric, magnetic, optical and catalytic) different from the macroscopic metal and the isolated atoms. However these properties may be transient. This means that instability is possible for this kind of particle, so the stabilization of MNPs is needed for the following reasons: to avoid an uncontrolled growth of the particles, to avoid coagulation, to control the growth rate and the final size. And to allows solubility of the particles in different solvents [1], [3], [4].

Different means have been employed for the synthesis of nanoparticles in a polymer matrix, almost all based on reactions *in situ*, where the particles are generated from the metallic precursor in the presence of the polymeric material, which sometimes acts as a nanoreactor [2]–[4]. The various procedures employed for the metal reduction are: chemical, thermal, photochemical, and electrochemical reduction. The material can be pulverized or melted on a substrate for subsequent applications.

The stabilization mechanism of nanoparticles can be classified into electrostatic, steric, and a combination of the two. The first is based on the separation of electric charges due to the formation of an electrical double layer around the particles, while the second is based on geometric and spatial repulsion due to the large size of the adsorbed molecules on the nanoparticle surface [5].

The production of charges on the metallic surface may occur due to the presence of ionogenic groups or the adsorption of ionic surfactants. Unfortunately, this mechanism is not sufficient in practice because of the high concentration of electrolyte usually employed. An alternative is the use of nonionic surfactants or polymeric surfactants such as polyvinyl pyrrolidone, polyaniline or polyethylene oxides [6], [7] as well as ionic liquids, although the

latter exhibit strong coordination, which is good for applications in physics, such as quantum dots but not for catalysis or sensors, where access to the metallic surface is required [5].

Wang *et al.* [6] and other researchers [8]–[10] have used different copolymers or derivatives as a stabilizer for producing mono disperse bismuth nanoparticles (NPs) and bismuth compounds using various techniques such as micro emulsion, chemical reduction and high temperature reactions.

Moreover, Sang *et al.* [11] produced tin nanoparticles from sulfate and ethylhexanoate precursors employing polyvinylpyrrolidone as a polymer stabilizer, and Jiang *et al.* [12] produced tin nanoparticles from tin acetate as a precursor in the presence of surface agents, with an average size of 60 nm that could be reduced to 21 nm when the surfactant/precursor ratio was increased. Ultrasonic radiation also has been employed in nanoparticle synthesis. The chemical effect of ultrasonic waves is due to acoustic cavitation, which consists of the formation, growth, and implosion of liquid bubbles in order to promote chemical reactions. Metallic nanoparticles with sizes between 20 to 100 nm of metals as tin and gold have been obtained by this method [13], [14].

Styrene Divinylbenzene copolymers have been used as matrix for nanoparticles [15]–[17] however its low or none solubility difficult the transformation of composites into films for further applications. In this work partial soluble sulfonated styrene divinylbenzene copolymers were synthesized and used as stabilizer for the stabilization of metal nanoparticles of Sn and Bi.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Polymer synthesis and characterization

Sulfonated styrene-divinylbenzene copolymers were produced in a three-necked flask. As a first step, a copolymer of styrene (Aldrich) and divinylbenzene – DVB (Merck) was produced by suspension polymerization with toluene (Merck) as a solvent, benzoyl peroxide (Merck) as an initiator, and polyvinyl alcohol (Aldrich PM 30000-50000) as a colloid protector. Quantities, temperatures, and reaction time were previously calculated based on the model proposed by O. Okay [18], and are shown in Table 1. The sulfonation of dry polymer beads was carried out with concentrated sulfuric acid 98%

(Merck) as in [19] and with Oleum (Merck) for 90 and 180 min at 353 K. Parameters for the sulfonation process are shown in Table 2. The

copolymers obtained are named P_nS_m (with $n=1-5$ and $m=1-4$).

Table 1. Parameters for copolymer synthesis at 353 K.

Pol (P_n)	Reactive mix/water	Reactive mix composition			Initiator %w	Time (h)
		Styrene % vol	DVB% vol	Tol % vol		
P1	0.20	47.0	3.0	50	0.42	4
P2	0.10	70.0	5.0	25	0.42	4
P3	0.10	65.0	10.0	25	0.42	4
P4	0.10	67.0	3.0	30	1.30	3
P5	0.10	74.5	0.5	25	0.50	4

Table 2. Sulfonation parameters at 353 K.

Process (S_m)	Sulfonation agent	Time (min)
S1	Concentrated H_2SO_4	180
S2	Concentrated H_2SO_4	90
S3	Oleum	180
S4	Oleum	90

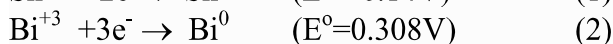
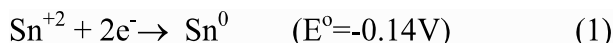
Copolymer characterization was as follows: The porosity of selected copolymers was measured through nitrogen adsorption at 77K in a Quantachrome Autosorb system. The morphology of the beads and films was observed via SEM microscopy in a FEI QUANTA 2000. The products were analyzed via differential scanning calorimetry (DSC) performed on a TA Instruments equipment model TA2910. These materials were previously dried at 388K, and the test was performed in an aluminum cap with a nitrogen flow of 50 mL/min and heating rate of 10 K/min. The content of the $-SO_3H$ group was measured by titration of washed copolymer beads, with NaOH 0.015N, and the solubility in different solvents was determined gravimetrically by measuring the increase in weight of a glass substrate after evaporation of a known quantity of solution.

2.2 Metal nanocomposite synthesis

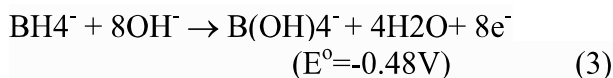
Only two selected copolymers were used as a nanocomposite matrix, also Nafion resin was used for comparison. Three different solutions were prepared: i) copolymer solutions in

dimethylformamide –DMF (Aldrich) were mixed with a nonionic surface agent stabilizer – polyethylene glycol dodecyl ether 70% - Brij 35 (Fisher); ii) Solutions of precursors salts (only bismuth, only tin and bismuth/tin chlorides, Aldrich/Merck) dissolved in DMF were prepared. iii) Sodium borohydride (Merck) in DMF solution freshly prepared was used as reducing agent. 2mL of copolymer-nonionic surfactant solution was mixed with 1 mL of metal precursor solution and submerged in an ice-water bath. Cup horn sonicator Branson 250 was employed for ultrasonic radiation. 20% amplitude (44W) and 10 min of the sonication program were predetermined. When sonication started, 0.5 mL of reducing solution was quickly added. The composition in the final reactive mix was: nonionic surfactant 7 mM, total metal content 2 mM, and reducing agent 10 mM. Half reactions involved are given by equations 1-3:

Reduction:



Oxidation:



3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Polymer characterization

Isotherms of adsorption in nitrogen are shown in Figure 1a. Beads of sulfonated and non-sulfonated copolymers exhibited a type V isotherm, which implies little interaction between adsorbent and adsorbate, while the film of sulfonated copolymer exhibited an isotherm type IV, which indicates the presence of mesopores. Surface area was calculated using the Dollimore Heal method (DH) for desorption isotherm, and low surface area was obtained for all copolymers analyzed compared with sulfonated-styrene-divinil-bencene beads used as ion exchange resins [19]: 26.3, 2.97, and 1.22 m²/g were the results for films of P2S2, beads of P2S2 and beads of non sulfonated P2, respectively. However the sulfonated copolymers exhibited a mesoporous structure with pore size between 20 and 200 nm, as can be seen in Figure 1b. These pore sizes can serve in our case as compartments for metal nanoparticles in subsequent applications.

The morphology of the copolymers in the beads and films was examined via SEM technique and shown in Fig 2. As can be seen for copolymer P3, a less dense structure was obtained (Fig 2a) compared with the sulfonated one for P3S3 (Fig 2b). This behavior was observed for all the copolymers, and could be due to the additional crosslinking caused by --SO₃H groups in the polymer structure. The crosslinking can also cause a smaller pore size in the polymer, as observed in the adsorption test. This can help to control the size and access to metal nanoparticles for further applications.

Powders of copolymers were analyzed via DSC for identification of thermal transitions; results are showed in Fig 3. Exothermic peaks can be observed

for non sulfonated copolymers P2-P5 in the range of temperature between 385–400 K (Fig 3a). As can be seen for P5 copolymer in a backward scanning this peaks are no observable so not correspond to a phase change or glass transition, however could be consequence of a non-complete polymerization. All sulfonated copolymers show a similar behavior as the presented in Fig 3b for copolymer P3S4, little change in the slope close to 391 K its observed, also in reverse scan the transformation occurs, it may be due a glass transition. In the table 3 are presented temperatures of glass transition for other sulfonated copolymers, no change were observed at higher temperatures which indicate thermal stability of copolymers.

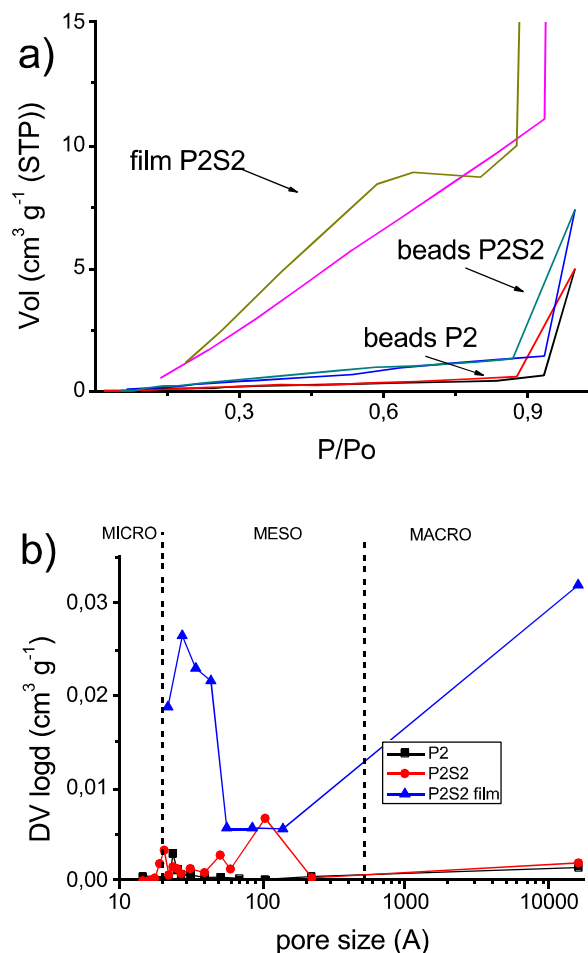


Figure 1. a) Isotherms for nitrogen adsorption at 77K; b) Pore size distribution calculated using the Dollimore Heal method.

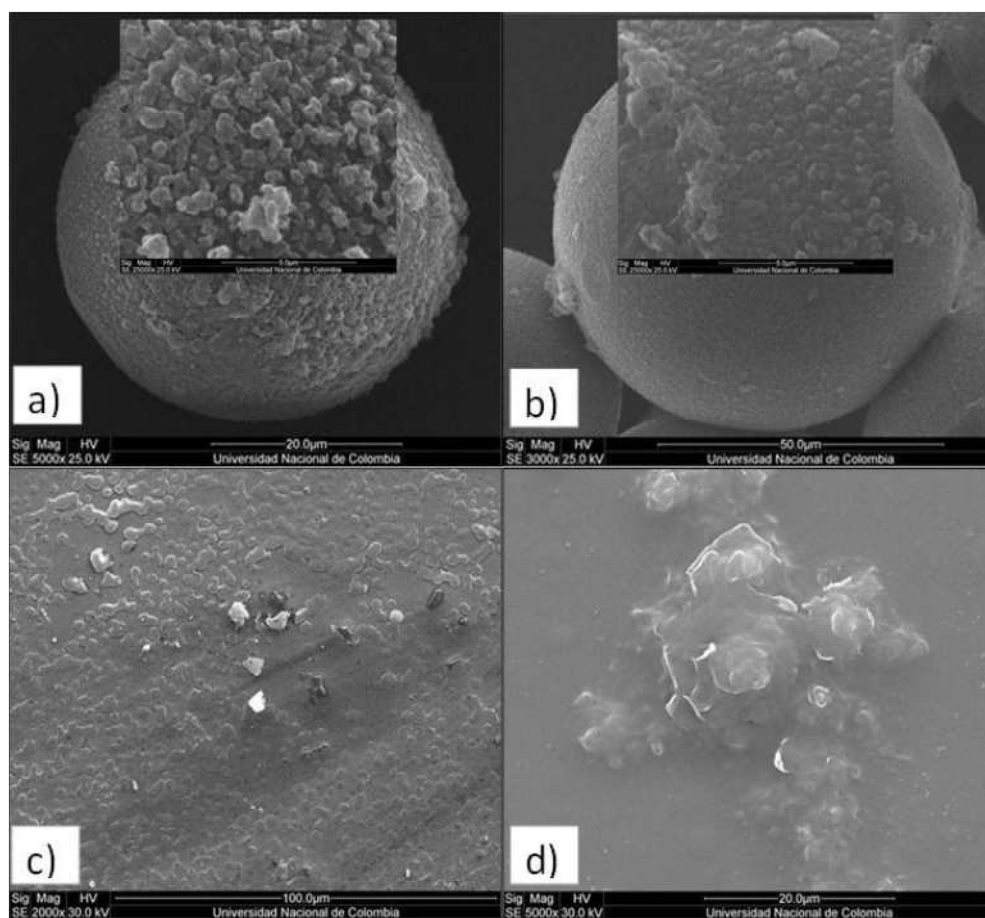


Figure 2. SEM images of copolymers: a) P3 bead; b) P3S3 bead; c) P4S4 film from DMF; d) P5S4 film from DMF.

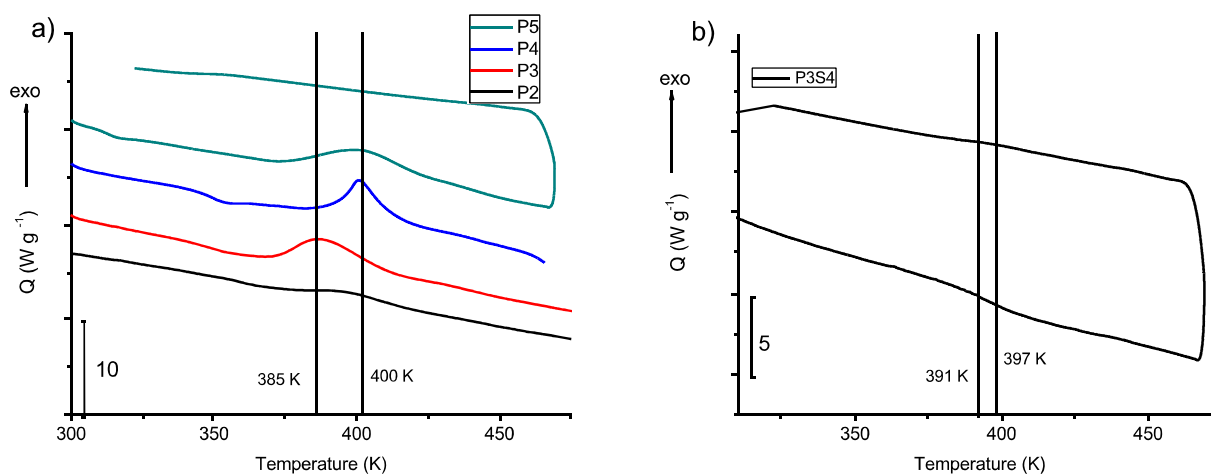


Figure 3. DSC for: a) non sulfonated copolymers; b) sulfonated P3S4 copolymer.

Table 3. Glass transition for sulfonated copolymers.

Polymer	Begin (K)	End (K)	T _g (K)
P2S1	361.9	372.1	366.5
P3S1	372.1	379.5	378.0
P3S4	391.2	397.5	392.4
P4S4	376.0	382.4	381.2
P5S4	357.8	364.9	363.0

Titration of the -SO₃H group showed content from 0.08 to 0.1 meq/g for all copolymers, and no significant differences were observed between them. These are low values compared with those presented in [19],[20] and may be caused by poor porosity of the copolymers obtained.

The solubility of the copolymers was measured gravimetrically in toluene (Tol), tetrahydrofuran (THF), and NN-dimethylformamide (DMF). Non sulfonated copolymers exhibited minimum or negligible solubility in polar solvents. However, sulfonated copolymers exhibited partial solubility. Results for the solubility of selected copolymers are shown in Fig. 4. It can be seen that the sulfonated copolymers P4S4 and P5S4 exhibit the greatest solubility in strong polar solvents such as DMF and THF, which also indicates a positive balance between the degree of sulfonation and the crosslinking.

The family of copolymers P3Sm (with higher content of DBV) exhibited lower solubility, due to high crosslinking, while for copolymers P1Sm, P2Sm, and P4Sm which have similar content of DVB, the differences between these can be caused by a lower molecular weight due to higher initiator content in the reactive mix, which can influence greater solubility of P4Sm copolymers (with higher content of initiator).

Films of sulfonated copolymers P4S4 and P5S4 dissolved in DMF were deposited on glass for observation via SEM microscopy. As can be seen in Fig 3c and 3d, there was a difference in morphology between films of P5S4 and P4S4. P5S4 is smoother than P4S4, and this can be due to the different content of DBV.

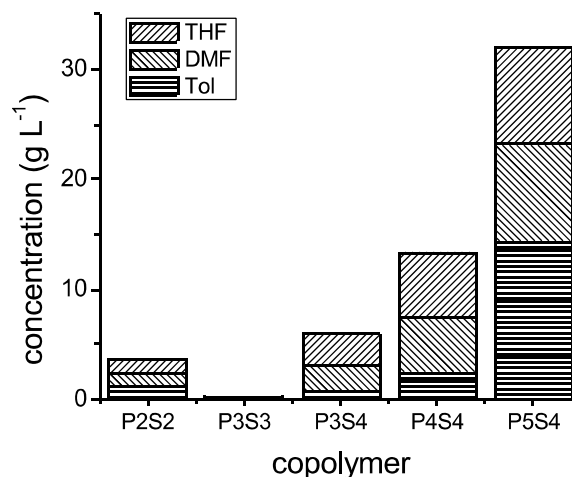


Figure 4. Solubility of selected sulfonated copolymers in: tetrahydrofuran (THF), dimethylformamide (DMF), and toluene (Tol).

Due to the relatively high solubility of copolymers P4S4 and P5S4, only these were selected as matrixes for later nanocomposite production. Henceforth, they will be called simply P4 and P5.

3.2 Nanocomposite characterization

Solutions of all reactants in DMF are translucent, except BiCl₃ which exhibited poor solubility in DMF and must be sonicated for good dispersion before reaction. After the addition of the reducer agent, all the solutions change their transparent color to: black for bismuth, dark brown for tin-bismuth, and to amber for tin (see Fig 5).

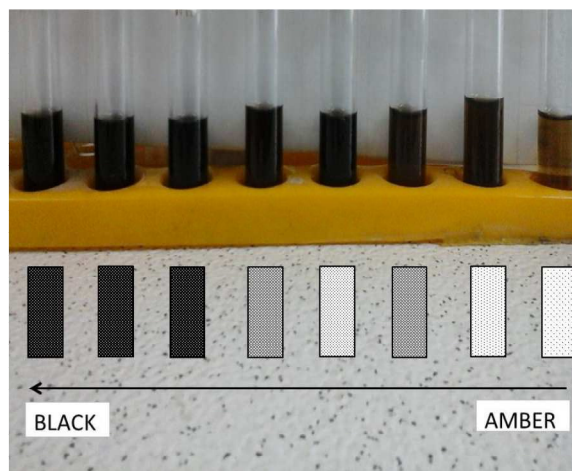


Figure 5. Metal NPs/copolymer solutions in DMF. From left to right: Bi/P5, Bi/P4, Bi/Nafion, BiSn/P5, BiSn/P4, Sn/P5, Sn/P4, and Sn/Nafion

Nanocomposites obtained with copolymer P4 were always darker than the P5 copolymer solutions, and Nafion solutions were the brightest of all. Bismuth/Nafion NP's was the most stable of the bismuth solutions prepared. In P4 and P5 copolymers, Bi was unstable and precipitated as a dark powder after a few days, while all tin and bismuth-tin NP's solutions maintained their color and appearance for many weeks and months. This translucent appearance and no formation of precipitates in the tin and bismuth-tin polymer solutions could be indicative of small size particles stabilized as nanoparticles [21].

Powders of precipitate metals were analyzed via DSC for identification of the materials obtained; results are showed in Fig 6. Melting points of 505.9 K for tin and 544.3 K for bismuth can be seen, which are close to the theoretical values for pure metals (Sn 505 K and Bi 544.3 K). The sharper peak observed for tin could be due to the greater degree of crystallinity. Just one melting point of 508.8 K is observed for tin-bismuth. This could possibly be due to the formation of an alloy with low bismuth content that is soluble in β Sn or to the presence of amorphous bismuth.

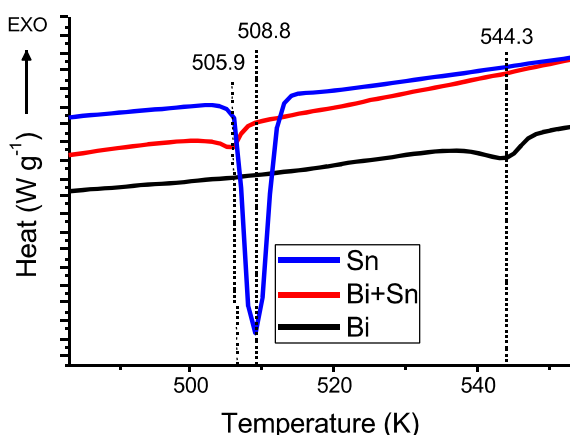


Figure 6. DSC of metal powder precipitates

4. CONCLUSIONS

Styrene-divinylbenzene copolymer was produced and sulfonated in order to form a matrix for a metal-polymer nanocomposite. The copolymers P4S4 and P5S4 sulfonated with oleum for 90 minutes were selected as matrix materials due to their high solubility in dimethylformamide (DMF).

Sulfonated copolymers obtained presented a

mesoporous structure with pore sizes between 20-200 nm, this is suitable for storing metal nanoparticles in the solid state. Polymers with glass transition close to 370K and metal particles with melting point close to the theoretical value were obtained.

Metal/copolymer solutions with Bi, Sn and Bi-Sn particles were synthesized by chemical reduction in a nonionic surfactant – polymer solution as stabilizer (P4S4, P5S4, and Nafion) using DMF as a solvent and ultrasonic irradiation to help maintain a small distribution of particle size. Bi metal solutions were less stable over time than Sn and Bi-Sn solutions. Long time stability of tin and bismuth-tin particles could be indicative that nano metric particles were obtained.

5. ACKNOWLEDGEMENT

Bisnano Proyect, COLCIENCIAS, and Universidad Nacional de Colombia for financial support.

6. REFERENCES

- [1]. L. Nicolais and G. Carotenuto, *Metal-Polymer Nanocomposites*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [2]. L. Balan and D. Burget, "Synthesis of metal/polymer nanocomposite by UV-radiation curing," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 12, pp. 3180–3189, Dec. 2006.
- [3]. J. M. de Benito, "Desarrollo de nuevas membranas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas," Universidad Autonoma de Barcelona, 2006.
- [4]. D. N. Muraviev, J. Macanás, M. Farre, M. Muñoz, and S. Alegret, "Novel routes for inter-matrix synthesis and characterization of polymer stabilized metal nanoparticles for molecular recognition devices," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 118, no. 1–2, pp. 408–417, Oct. 2006.
- [5]. A. Kraynov and T. E. Müller, "Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids," in *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, S. Handy, Ed. Tennessee, 2011.
- [6]. F. Wang, R. Tang, H. Yu, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, and S. Louis, "Size- and Shape-Controlled Synthesis of Bismuth Nanoparticles," *chem mater*, vol. 20, pp. 3656–3662, 2008.
- [7]. H. Anno, M. Fukamoto, Y. Heta, K. Koga, H. Itahara, R. Asahi, R. Satomura, M. Sannomiya, and N. Toshima, "Preparation of conducting

- polyaniline-bismuth nanoparticle composites by planetary ball milling,” *J. Electron. Mater.*, vol. 38, no. 7, pp. 1443–1449, 2009.
- [8]. Y. F. Kargin, S. N. Ivicheva, E. Y. Buslaeva, T. B. Kuvshinova, V. D. Volodin, and G. Y. Yurkov, “Preparation of bismuth nanoparticles in opal matrices through reduction of bismuth compounds with supercritical isopropanol,” *Inorg. Mater.*, vol. 42, no. 5, pp. 487–490, 2006.
- [9]. C. C. Mayorga-Martinez, M. Cadevall, M. Guix, J. Ros, and A. Merkoçi, “Bismuth nanoparticles for phenolic compounds biosensing application,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 40, no. 1, pp. 57–62, Feb. 2013.
- [10]. H. Yang, J. Li, X. Lu, G. Xi, and Y. Yan, “Reliable synthesis of bismuth nanoparticles for heavy metal detection,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 11, pp. 4718–4722, Nov. 2013.
- [11]. S.-S. Chee and J.-H. Lee, “Reduction synthesis of tin nanoparticles using various precursors and melting behavior,” *Electron. Mater. Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 587–593, Dec. 2012.
- [12]. H. Jiang, K. Moon, H. Dong, F. Hua, and C. P. Wong, “Size-dependent melting properties of tin nanoparticles,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 429, no. 4–6, pp. 492–496, Oct. 2006.
- [13]. S. Anandan, A. M. Asiri, and M. Ashokkumar, “Ultrasound assisted synthesis of Sn nanoparticles-stabilized reduced graphene oxide nanodiscs,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 3, pp. 920–3, May 2014.
- [14]. J.-H. Lee, S. U. S. Choi, S. P. Jang, and S. Y. Lee, “Production of aqueous spherical gold nanoparticles using conventional ultrasonic bath,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 420, Jan. 2012.
- [15]. A. F. G. Monte, N. O. Dantas, P. C. Morais, and D. Rabelo, “Synthesis and Characterisation of CdS Nanoparticles in Mesoporous Copolymer Template,” vol. 36, no. 2, pp. 427–429, 2006.
- [16]. L. C. de Santa Maria, M. C. a. . Leite, M. a. . Costa, J. M. . Ribeiro, L. F. Senna, and M. R. Silva, “Characterization of magnetic microspheres based on network styrene and divinylbenzene copolymers,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 24, pp. 3001–3006, Sep. 2004.
- [17]. S. N. Sidorov, L. M. Bronstein, V. a. Davankov, M. P. Tsyurupa, S. P. Solodovnikov, P. M. Valetsky, E. a. Wilder, and R. J. Spontak, “Cobalt Nanoparticle Formation in the Pores of Hyper-Cross-Linked Polystyrene: Control of Nanoparticle Growth and Morphology,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 3210–3215, 1999.
- [18]. O. Okay, “Macroporous copolymer networks,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 6, pp. 711–779, Aug. 2000.
- [19]. M. Ahmed, M. A. Malik, S. Pervez, and M. Raffiq, “Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads,” *Eur. Polym. J.*, vol. 40, no. 8, pp. 1609–1613, Aug. 2004.
- [20]. C. Y. Aplicación, D. E. L. Ps, R. León, M. Albero, and R. Cruz, “Síntesis, caracterización y aplicación del ps entrecruzado a partir de residuos de ps,” vol. 8, no. 2, pp. 112–137, 2007.
- [21]. B. a. Rozenberg and R. Tenne, “Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 40–112, Jan. 2008.

ANEXO 3 ANALISIS ESTADISTICO

SOLUBILIDAD DE POLIMEROS SINTETIZADOS POR EMULSION, DISEÑO EXPERIMENTAL DE TAGUCHI.

Solubilidad en dimetilformamida.

Análisis de varianza para señal/ruido.

Termino	GL	Medios cuadrados	F	P
% DVB	1	4.38	0.82	0.462
% V-SO3	1	62.1	11.57	0.077
% iniciador	1	23.8	4.44	0.17
Tensoactivo	1	28.68	5.35	0.147
%Tensoactivo	1	2.35	0.44	0.576
Error residual	2	5.366		
Total	7			

Análisis de varianza para valores medios.

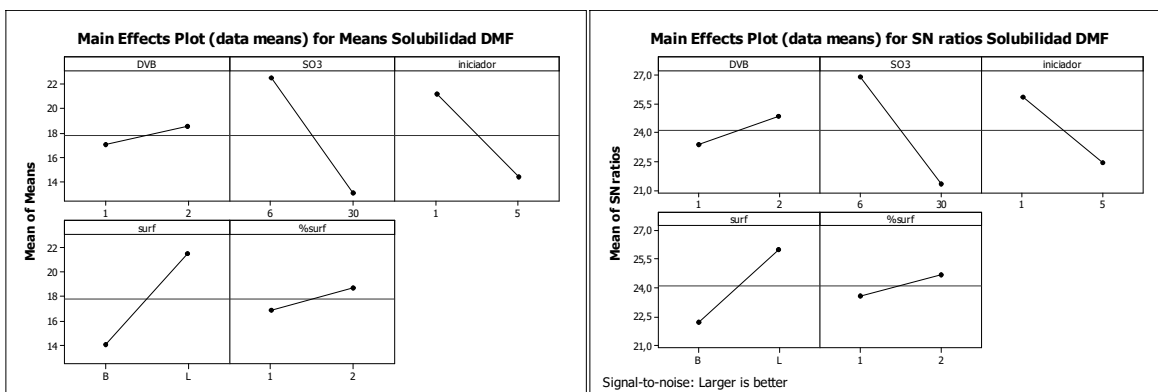
Termino	GL	Medios cuadrados	F	P
% DVB	1	4.5	0.21	0.693
% V-SO3	1	180.5	8.37	0.102
% iniciador	1	93.8	4.35	0.172
Tensoactivo	1	112.5	5.21	0.15
%Tensoactivo	1	6.84	0.32	0.630
Error residual	2	21.57		
Total	7	441.3		

Tabla de respuesta para la relación señal/ruido (Maximizar).

Nivel	%DVB	% V-SO3	% Iniciador	Tensoactivo	%Tensoactivo
1	23.38	26.9	25.84	22.22	23.57
2	24.86	21.33	22.39	26.01	24.66
Delta	1.48	5.57	3.45	3.79	1.08
Importancia	4	1	3	2	5

Tabla de respuesta para medias.

Nivel	%DVB	% V-SO3	% Iniciador	Tensoactivo	%Tensoactivo
1	17.03	22.53	21.1	14.03	16.85
2	18.53	13.03	14.35	21.53	18.7
Delta	1.50	9.5	6.85	7.5	1.85
Importancia	5	1	3	2	4



Graficas de efectos principales sobre la media y sobre la relación señal/ruido para solubilidad en dimetilformamida.

Solubilidad en agua.

Análisis de varianza para señal/ruido.

Termino	GL	Medios cuadrados	F	P
% DVB	1	4.86	0.16	0.726
% V-SO3	1	101.72	3.39	0.207
% iniciador	1	54.39	1.81	0.311
Tensoactivo	1	33.81	1.13	0.40
%Tensoactivo	1	119.93	3.99	0.184
Error residual	2			
Total	7			

Análisis de varianza para valores medios.

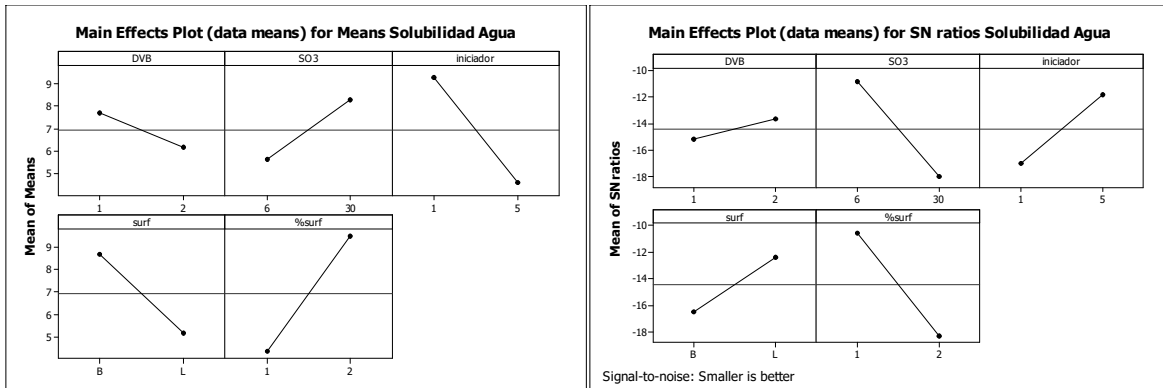
Termino	GL	Medios cuadrados	F	P
% DVB	1	4.5	0.31	0.631
% V-SO3	1	14.05	0.98	0.426
% iniciador	1	44.18	3.09	0.221
Tensoactivo	1	24.5	1.71	0.321
%Tensoactivo	1	53.04	3.71	0.194
Error residual	2	14.3		
Total	7	168.9		

Tabla de respuesta para la relación señal/ruido (Minimizar).

Nivel	%DVB	% V-SO3	% Iniciador	Tensoactivo	%Tensoactivo
1	-15,22	-10.88	-17.05	-16.5	-10.57
2	-13.66	-18.01	-11.84	-12.39	-18.31
Delta	1.56	7.13	5.21	4.11	7.74
Importancia	1	2	3	4	1

Tabla de respuesta para medias.

Nivel	%DVB	% V-SO3	% Iniciador	Tensoactivo	%Tensoactivo
1	7.67	5.6	9.27	8.68	4.35
2	6.17	8.15	4.57	5.18	9.5
Delta	1.50	2.6	4.7	3.5	5.15
Importancia	5	4	2	3	1



Graficas de efectos principales sobre la media y sobre la relación señal/ruído para solubilidad en agua.

SINTESIS DE NANOPARTICULAS.

Estimación del número de réplicas a partir de la potencia.

Inicialmente es necesario tener una estimación de la desviación estándar, mediante experimentos previos se encontró que para la medición del diámetro hidrodinámico de partícula promedio su valor es de aproximadamente 20nm.

Además es necesario fijar el número de tratamientos, $t=20$ según el diseño de experimentos de superficie de respuesta y la diferencia mínima que se espera poder detectar la cual se estima en 30nm.

El error tipo I aceptable es $\alpha=0.05$ y la potencia del experimento $\beta=0.8$

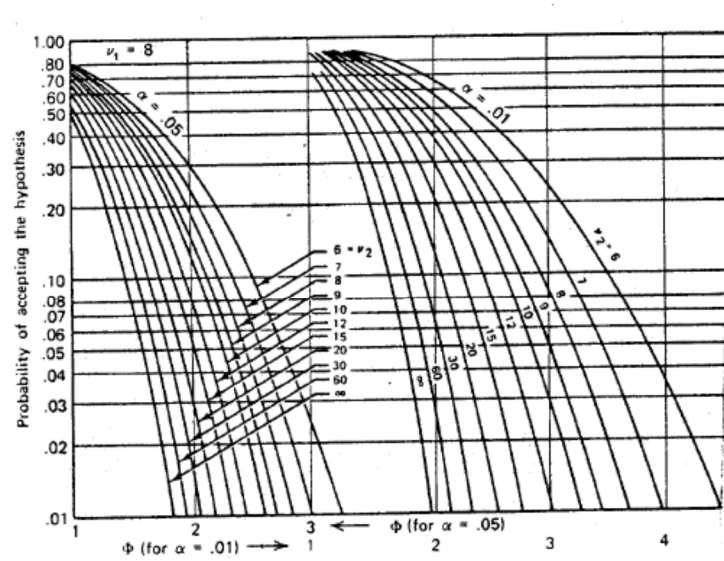
En la siguiente tabla se resumen los parámetros:

Parámetro	Valor
σ^2	20
Δ	30
t	20
α	0.05
β	0.8
r	Numero de replicas

El procedimiento es iterativo a partir del cálculo del parámetro ϕ :

$$\phi = \sqrt{\frac{r\Delta^2}{2t\sigma^2}}$$

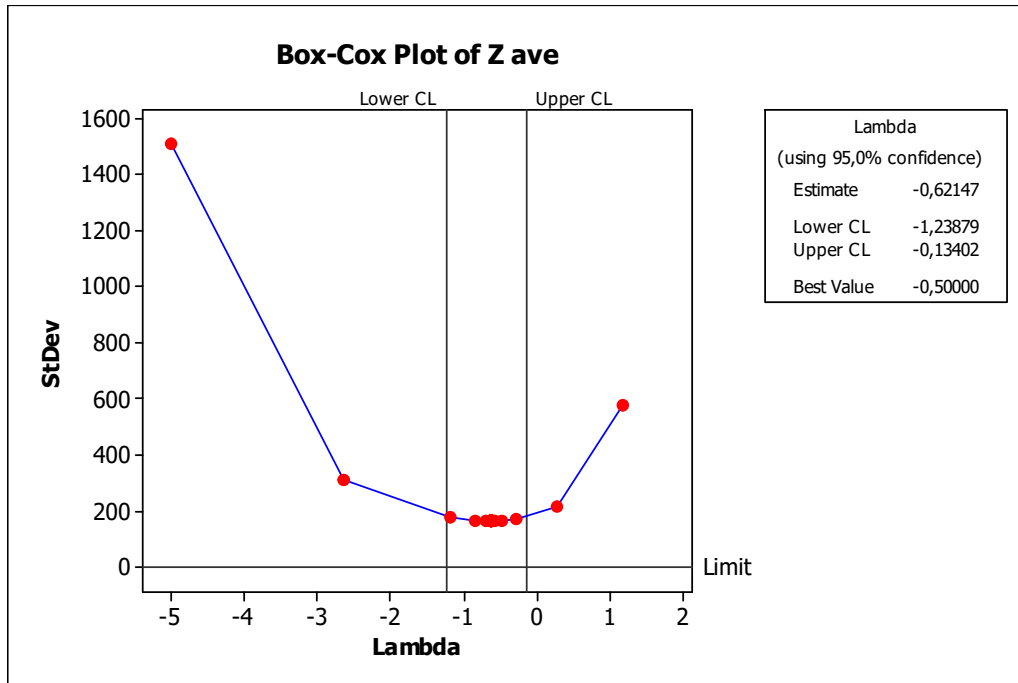
Inicialmente se supone un valor para r, de esta forma se calcula ϕ y se verifica su valor mediante las gráficas construidas por Pearson y Heartley. El número estimado para lograr la potencia requerida fue de 2.48 réplicas por lo que se decidieron realizar 3 réplicas por experimento.



Graficas de Pearson y Heartley para estimar número de replicas.

Análisis estadístico de superficie de respuesta, Diámetro hidrodinámico de partícula.

1. Suposición de normalidad, la respuesta no tuvo una distribución normal para ninguno de los polímeros, fue necesario entonces realizar una transformación de variable, para conocer la función que permite un mejor ajuste de los datos a la normalidad se realiza el análisis Box-Cox, como ejemplo se presenta la siguiente figura para el polímero nafion.

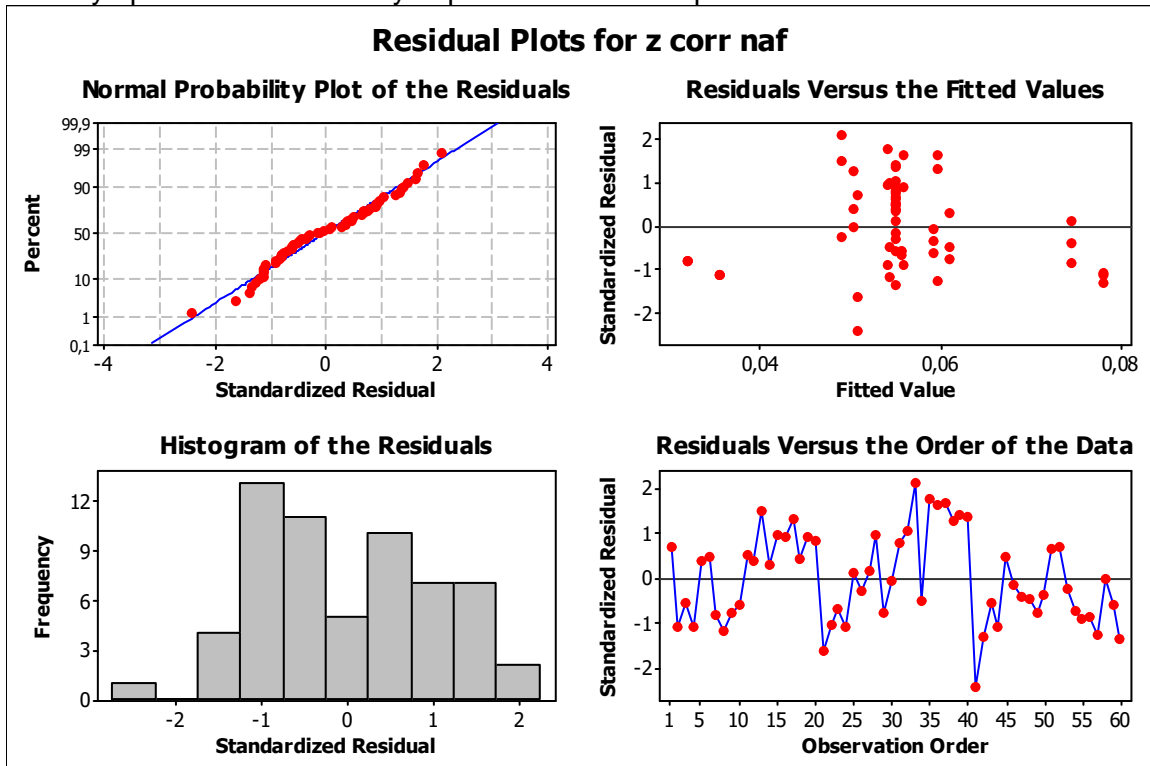


Valor óptimo para la transformación de Zav para el nafion (lambda = -0.5)

Un valor de lambda igual a -0.5 implica una transformación del tipo:

$$Z \text{ corregido} = \sqrt{Z}$$

En la siguiente grafica se presentan los resultados del análisis de los valores residuales de la variable transformada, donde se observa que estos se ajustan a una distribución normal y aparentemente no hay dependencia del tiempo.



Análisis estadístico de valores residuales para variable Z corr (nafion).

- Ya corregida esta situación se procedió a realizar el análisis estadístico el cual se presenta a continuación para los dos polímeros que permitieron la recolección de todos los datos.

Tabla coeficientes de regresión estimados para diámetro hidrodinámico de partícula en suspensión con polímero P4 (30% V-SO3).

Termino	Coficiente	Desv. Std.	T	P
Constante	0,055	0,0016	34,13	0,00
Bismuto	0,011	0,0024	4,826	0,00
Brij	0,0018	0,0024	0,747	0,46
Metal	-0,0095	0,0024	-3,839	0,00

$$S = 0,01248; R^2 = 40,8\%$$

Tabla coeficientes de regresión estimados para diámetro hidrodinámico de partículas en suspensión con nafion.

Termino	Coeficiente	Desv. Std.	T	P
Constante	0,062	0,0015	41,722	0,00
Bismuto	-0,026	0,0023	-11,41	0,00
Brij	0,002	0,0023	1,011	0,327
Metal	-0,007	0,0023	-3,003	0,008

S = 0,006726; R² = 89,8%

- De igual manera se realizó el análisis de la variable polidispersidad, sin embargo para las partículas estabilizadas con el polímero 4 no fue posible ajustar a la normalidad esta variable mediante ningún método de transformación por lo que no se presenta ningún resultado. Para el polímero nafion el valor de lambda fue -0.5.

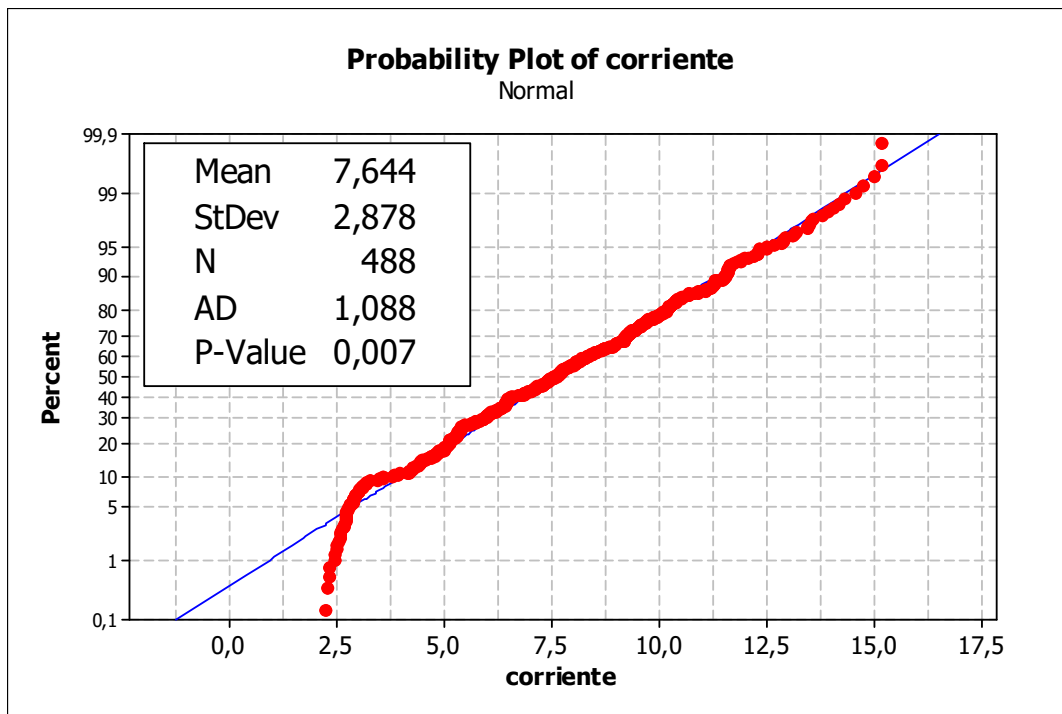
Tabla coeficientes de regresión estimados para polidispersidad de partículas en suspensión con nafion.

Termino	Coeficiente	Desv. Std.	T	P
Constante	2.07	0.047	43.78	0.00
Bismuto	-0.481	0.072	-6.623	0.00
Brij	0.0985	0.072	1.356	0.194
Metal	0.044	0.072	0.608	0.552

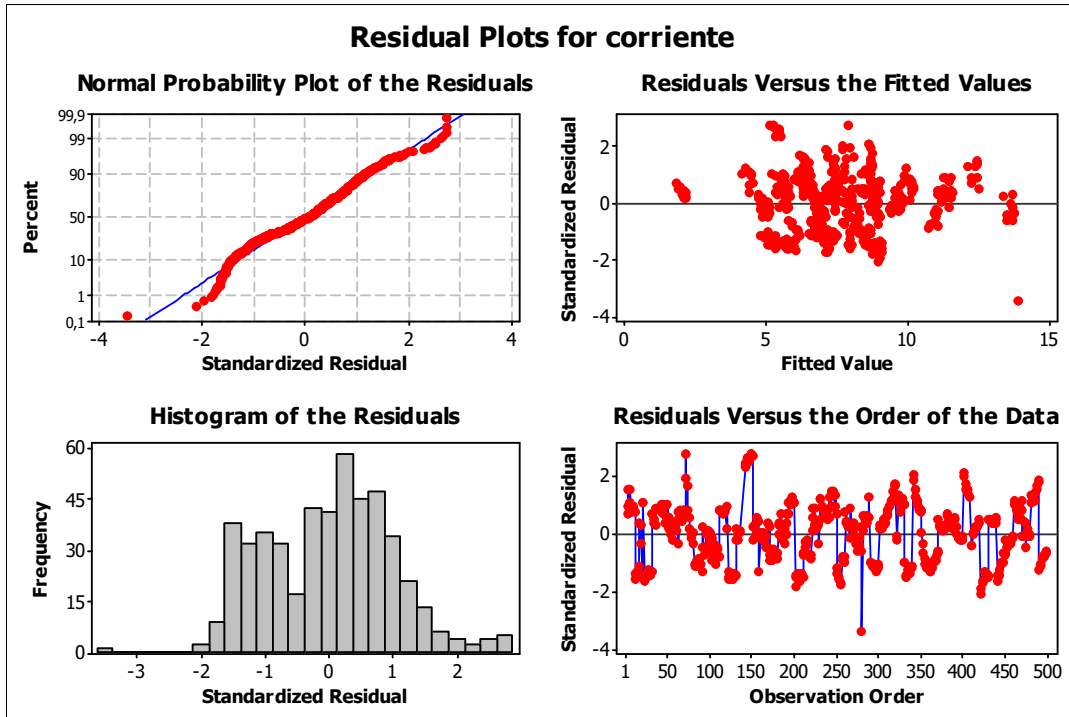
S = 0,2118; R² = 74.2%

CUANTIFICACION DE CADMIO A CONCENTRACION CONSTANTE EN BUFFER PH 5.6.

1. Suposición de normalidad, al hacer un primer análisis se encontraron algunos valores de los residuales estandarizados fuera de rango (>2) por lo que se eliminaron los valores de 4 ensayos (P4-Bi80%-2 bloque, P6-Bi80%-2 bloque, nafion-Bi50%-3 bloque y P4-Bi50%-3 bloque). Posterior a su eliminación se realizó el test de normalidad para verificar que la variable cumple con este requisito, como se presenta en las siguientes figuras correspondientes al ajuste de los datos y sus residuales.



Prueba de normalidad Anderson Darling para la variable “corriente del pico [Cd cte]”.



Análisis estadístico de valores residuales para variable “Corriente del pico [Cd cte]”

Tabla coeficientes análisis de varianza para corriente del pico a concentración de cadmio constante.

Fuente	GL	SS	SS ajustado	F	P
Bloque	2	233.4	314.9	41.75	0.0
Polímero	6	1087.2	1074.2	47.47	0.0
Bi/Sn	15	991.4	992.6	66.17	0.0
Medición (tiempo)	9	6.22	6.22	0.18	0.99
Error	455	1716.1	1716		
Total	487	4034.8			

$S = 1.942$; $R^2 = 57.47\%$

El valor de R^2 es bajo, al usar la interacción polímero-recubrimiento en el modelo el valor mejora a 98% lo que indica que la interacción es importante, sin embargo el software no pudo calcular los valores P pues el modelo esta desbalanceado por los valores faltantes eliminados.