



Memòria justificativa de recerca de les beques predoctorals per a la formació de personal investigador (FI)

La memòria justificativa consta de les dues parts que venen a continuació:

- 1.- Dades bàsiques i resums
- 2.- Memòria del treball (informe científic)

Tots els camps són obligatoris

1.- Dades bàsiques i resums

Títol del projecte ha de sintetitzar la temàtica científica del vostre document.

"Nanopartícules core-shell estabilitzades en polímer amb propietats catalítiques i bactericides medioambientalment segure".

Dades de l'investigador (benficiari de l'ajut)

Nom	Cognoms
Amanda	Alonso González
Correu electrònic	
amanda.alonso@uab.cat	

Dades del director del projecte

Nom	Cognoms
Dmitri N. // Maria	Muraviev // Muñoz
Correu electrònic	
dimitri.muraviev@uab.cat // maria.munoz@uab.cat	

Dades de la universitat / centre al que s'està vinculat

Universitat Autònoma de Barcelona

Número d'expedient

Paraules clau: cal esmenteu cinc conceptes que defineixin el contingut de la vostra memòria.
nanopartícules metàl·liques, propietats magnètiques, síntesis intermatricial, activitat bactericida, activitat catalítica

Data de presentació de la justificació

15/11/2011





Resum en la llengua del projecte (màxim 300 paraules)

Aquest projecte de doctorat és un treball interdisciplinari adreçat a l'obtenció de nous nanocompòsits (NCs) funcionals sintetitzats a partir de materials polímèrics bescanviadors d'ions que són modificats amb nanopartícules metà•liques (NPMs) de diferent composició. Els materials desenvolupats s'avalluen en funció de dues possibles aplicacions: 1) com a catalitzadors de reaccions orgàniques d'interès actual (NCs basats en pal•ladi) i, 2) la seva dedicació a aplicacions bactericides en el tractament d'aigües domèstiques o industrials (NCs basats en plata). El desenvolupament de nanomaterials és de gran interès a l'actualitat donades les seves especials propietats, l'aprofitament de les quals és la força impulsora per a la fabricació de nous NCs.

Les nanopartícules metà•liques estabilitzades en polímer (Polymer Stabilized Metal Nanoparticles, PSNPM) s'han preparat mitjançant la tècnica in-situ de síntesi intermatricial (Inter-matrix synthesis, IMS) que consisteix en la càrrega seqüencial dels grups funcionals de les matrius polímèriques amb ions metà•lics, i la seva posterior reducció química dins de la matriu polímèrica de bescanvi iònic. L'estabilització en matrius polímèriques evita l'agregació entre elles (self-aggregation), un dels principals problemes coneguts de les NPs. Pel desenvolupament d'aquesta metodologia, s'han emprat diferents tipus de matrius polímèriques de bescanvi iònic: membrana Sulfonated PolyEtherEtherKetone, SPEEK, així com fibres sintètiques basades en polypropilè amb diferents tipus de grups funcionals, que ens permeten el seu ús com a filtres en la desinfecció de solucions aquoses o com a material catalitzador. Durant el projecte s'ha anat avançant en l'optimització del material nanocomposite final per a les aplicacions d'interès, en quant activitat i funcionalitat de les nanopartícules i estabilitat del nanocomposite. Així, s'ha optimitzat la síntesi de NPs estabilitzades en resines de bescanvi iònic, realitzant un screening de diferents tipus de resines i la seva evaluació en aplicacions industrials d'interès.





Resum en anglès(màxim 300 paraules)

This project is an interdisciplinary doctoral program aimed at obtaining new functional nanocomposites (NCs) based on ion exchangers materials which are modified with metal nanoparticles (MNPs) of different composition. The materials developed are evaluated based on two possible applications: 1) as catalysts for organic interesting reactions (NCs based on palladium), and 2) its dedication to bactericidal applications in the treatment of wastewater or industrial water (NCs based on silver). The development of nanomaterials is of great interest at present because of their special properties, the use of which is the driving force for the manufacture of new NCs.

The metal nanoparticles stabilized in polymer (Polymer Stabilized Metal Nanoparticles, PSMNPs) were prepared using the in situ intermatrix synthesis technique (Inter-matrix synthesis, IMS) consisting of the sequential loading of the functional groups of the polymeric matrices with metal ions followed by the subsequent chemical reduction in the ion exchange matrix. The stabilization in polymeric matrix prevents aggregation between the nanoparticles (self-aggregation), one of the known problems of the NPs. By developing this methodology, we have used different types of polymeric matrices by ion exchange: Sulfonated PolyEtherEtherKetone membrane, SPEEK, synthetic fibers based on polypropylene with different kinds of functional groups, that allow the use as filters in the disinfection of aqueous solutions or as a catalyst material. During the project has been progress in optimizing the final nanocomposite materials for applications of interest and activity in terms of functionality and stability of nanoparticles in the nanocomposite. Thus, we optimized the synthesis of NPs stabilized in ion exchange resins, performing a screening of different types of resins and their evaluation in industrial applications of interest.





2.- Memòria del treball (informe científic sense limitació de paraules). Pot incloure altres fitxers de qualsevol mena, no més grans de 10 MB cadascun d'ells.

La següent memòria del treball científic resultant d'un projecte doctoral en l'àmbit de la nanotecnologia, està estructurat amb els següents punts:

1. **Introducció:** breu descripció bàsica dels temes principals del projecte que es discutiran en la memòria. Aquesta part s'ha fet en anglès, ja que la tesis doctoral resultant estarà basada en una menció europea.
 2. **Discussió dels resultats:** breu explicació de la part experimental, en quant a síntesis del material, caracterització i avaluació de les seves propietats. I, resultats i discussió d'aquests més rellevants.
 3. **Publicacions resultants del treball:** Aquest projecte de doctorat a donat lloc a ceretes publicacions com capítols de llibre, patents i articles en importants revistes científiques els quals es poden consultar per a major detall del treball realitzat. Aquestes es llisten al final de la memòria.
-

1. Introducció:

Nanotechnology involves the production of a diverse array of nanomaterials (NMs), which include nano-objects and nanoparticles (NPs). The most commonly accepted definition for nanoparticles is as particles with three dimensions of less than 100 nm. In this case, surface chemistry is of great importance to the properties of NMs and nanoparticles (NPs) in particular. Decreasing NPs size causes their surface effects to become more significant, due to an increase in the volume fraction of surface atoms. The novel properties of nanoparticles are size- and shape- dependent because the small size often results in higher reactivity since surface atoms make a large contribution to the thermodynamic characteristics of solids. Thus, the properties and functions of nanostructures often differ drastically from their bulk counterparts. Their high surface area-to-volume ratio, surface tailorability and multifunctionality open a multitude of new possibilities for a wide variety of applications in different fields of science and technology.

Nanostructures can be made from a wide variety of different materials, including oxides, metals and semiconductors. For instance, iron oxide nanoparticles, such as magnetite (Fe_3O_4), possess a magnetic property called superparamagnetism, which makes them useful in drug delivery, magnetic resonance imaging and hyperthermic cancer treatment. Gold and silver nanostructures have proven useful as molecular sensors, catalysts and antibacterial agents.



Furthermore, recently researchers have been able to synthesize nanoscale materials of defined shapes and dimensions (e.g. nanoparticles and nanorods). Utilization of such materials to assemble architectures of defined size, composition and orientation would allow researchers to utilize the electrical, optical, catalytic and magnetic properties of those materials. Importantly, some nanomaterials have already been commercialized and utilized in industry. Indeed, NPs are already applied in paints, where they serve to break down odour substances, on surgical instruments in order to keep them sterile, in highly effective sun creams, in slow release pharmaceuticals and many others.

In recent years, researchers in the field of nanotechnology are finding that **metal nanoparticles** have all kinds of previously-unexpected benefits in both the conventional technology and experimental industries. These nanostructured metal powders (in some cases they may even be alloys) are typically reduced to their particle size using metal salts or some type of corrosive alcohol.

Typically, properties of metal nanoparticles (MNPs) resulting from this high surface-area-to-volume ratio which is larger as compared to the bulk equivalents, making them particularly attractive candidates for, for example, catalytic applications (see Table 1) and other surface-contact applications.

Metal Type	Metal	Applications
Noble	Pd	C–C bond formation, hydrogenation, oxidation, hydrodechlorination, C–H activation
	Pt	Hydrogenation, electrocatalytic oxidation (fuel cells)
	Ag	Biological and medical antimicrobial applications, selective oxidation, dehydrogenation, hydrogenation
Transition	Ru	Highly active and selective in various catalytic processes
	Ni	Hydrogenation of aromatic compounds, fatty acid ethyl esters, etc.; hydrogen storage
	Cu	Azidiration, cyclopropanation, reduction of NO, dehydrogenation of methanol

Taula 1. Main applications of some metal nanoparticles

Mètodes de Síntesis de nanopartícules

The development of uniform nanometer sized particles has been intensively pursued and within this broad field, metal NPs have attracted particular interest. The synthesis of MNPs may be carried out through various synthetic routes based either in bottom-up or top-down approaches. Those synthetic methodologies include electrochemical methods, decomposition of metallorganic precursors and microwave-assisted methods to name a few, which have been summarized in recent publications. Among them, UV light, thermal treatments, cryochemical methods, pyrolysis or laser ablation have been used, for instance,



for silver or silver-gold NPs synthesis producing either simple or core-shell structures. Those techniques are chemical or physical but it is worthy to say that chemical processes are usually less expensive because they normally do not require complex and costly equipment. Table shows the description as well as advantages and disadvantages of some of the most common chemical synthetic methods for MNPs.

Chemical Routes to Nanoparticle Preparation

Method	Basis	Advantages	Disadvantages	Refs.
Traditional	Impregnation: wetting of porous solid support with MNP precursor dissolved in minimum solvent Co-precipitation: Simultaneous precipitation of metal and support Precipitation-deposition: Dissolution of metal precursor followed by pH adjustment to achieve complete precipitation of metal hydroxide; hydroxide formed is calcined and reduced to elemental metal	Ease, no specialized equipment	Broad NP size distribution, poor control of NP size, particle agglomeration	92-96
Microemulsions	Solid support impregnated with microemulsion containing dissolved metal salt precursor	Environmentally friendly, narrow crystallite distribution		97,98
Photochemistry	Photo-assisted deposition	Environmentally friendly	Control of size and distribution of MNPs remains unclear	99,100
Chemical vapor deposition (CVD)	Vaporization of metal and growth of MNPs under high vacuum in excess stabilizing organic solvents	Controllable, reproducible, relatively narrow size distribution, MNP preparation on wide range of organic and inorganic supports under mild conditions	Often limited by vapor pressure of precursor and mass transfer-limited kinetics	101,102
Other chemical	Ion exchange/reduction	Better control of growth and distribution of NPs	Excess additional reductant needed to ensure complete reduction	103,104

Taula 2. Chemical Routes for metal nanoparticles preparation

However, the most common way is precipitation of a metal by reduction of a metal salt or complex from an aqueous or a non-aqueous solution. Specifically this method involves reduction of metal cations to the zero-valence state using a suitable reducing agent to star to form metal atoms.

Hence, the use of capping stabilizing agents or surfactants can help to prevent NPs aggregation and Ostwald ripening. However, even in polymer stabilized nanoparticles, self-aggregation is common for many NPs obtained by using *ex-situ* fabrication techniques, i.e. NPs synthesized in a phase different from that of their final application. A completely opposite strategy that avoids NPs transfer stage is *in-situ* fabrication (Figure 1). In this case, NPs can be grown inside a matrix using different techniques, yielding a material that can be directly used for a foreseen purpose.

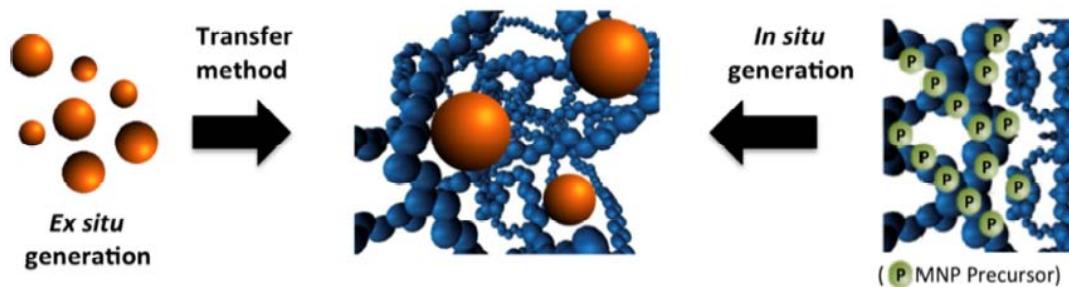


Figura 1. Schematic comparison of *ex-situ* and *in-situ* nanoparticle generation methods.

Regarding the advantages of polymer stabilized nanoparticles, this project is based on the *in-situ* synthetic routes for the polymer metal nanocomposites.

Polymer- metal Nanocomposites

Nanocomposites are known as materials which include in their composition one or more functional materials. Over the last two decades, polymer science has made much progress in developing novel methodologies of synthesis of a great variety of polymers with controlled macromolecular architecture and well-defined morphology. The ease of manipulating the fundamental characteristics of polymers using controlled living polymerization methods makes this approach attractive for nanoparticle engineering. Much attention has been devoted also to the design of functional and reactive polymers, dendrimers, dendronized polymers and other branched and cross-linked polymer structures.

These developments in polymer science, together with the latest achievements of inorganic chemistry, create a base from which to address the fundamental problem of increasing the sensitivity of nanoparticles to their environment, and to work out pathways for



nanoparticle synthesis with controlled size, shape and other properties, and, as a result, to elaborate new advanced areas of application.

The engineering of nanocomposites for different applications has been extensively tackled in the last decade.

Depending on the nature of the nanophase and the matrix, a wide variety of nanocomposites can be prepared. These composite materials can assume a mixture of the beneficial properties of their parent compounds, leading to materials with improved physical properties and unprecedented flexibility (Figure 2). Among them, we will focus our attention on polymer-metal composites.

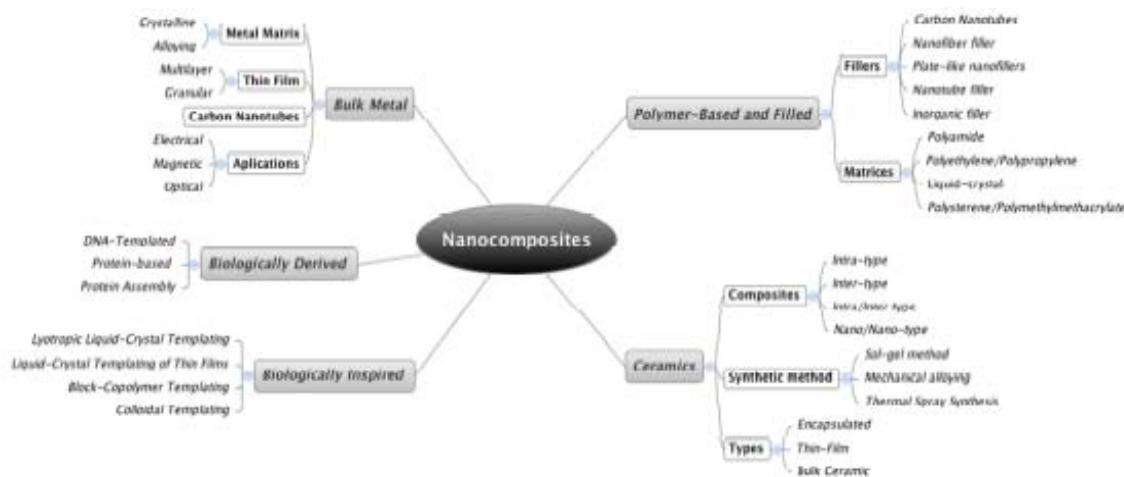


Figura 2. General overview of nanocomposites.

The idea of using polymer-metal nanocomposites can be advantageous from two different points of view. Firstly, the development of polymer-stabilized metal NPs is considered to be one of the most promising solutions to the issue of NPs stability, by preventing their self aggregation. Secondly, the use of immobilized NPs reduces the chances of their appearance in the environment. In addition, the incorporation of MNPs into polymeric matrices can endow the polymer with distinctive properties. A non exhaustive list of these advantages include: high permanent selectivity, low electrical resistance, good mechanical stability, high chemical stability, decreased permeability to gases, water and hydrocarbons, thermal stability, surface appearance and electrical conductivity. In any case, the properties will highly depend on the type of nanocomposites and the procedures used for their preparation. The polymer-embedded nanostructures are potentially useful for a number of technological applications, especially as advanced functional materials (e.g., high-energy radiation shielding materials, sensors, hydrogen storage systems, etc.).



Such *in-situ* approaches allow the preparation of a variety of metal–polymer nanocomposites with highly controllable particle size, material morphology and other properties. One of the most promising routes to produce the Polymer Stabilized MNPs (PSMNPs) and nanocomposites base on these is Intermatrix Synthesis (IMS), which consists of sequential loading of the functional groups of the polymer with desired metal ions (MNP precursors), followed by their chemical reduction. The main advantages of this method are explained in detail in the following section.

Síntesis Intermatricial de nanopartícules metà-líquies

Ion-exchange process has become one of the most important and studied field in chemistry and physics due to the amount of possible applications to the industry. Recently, the applications of both the ion exchange processes and exchangers have been increasing, noticing their use at the pharmacy industry or water treatment among others. It is known the presence of various materials used as a supports which contain ionic functional groups. The ion exchange synthesis of MNPs involves a group of methods and is generally known as inter-matrix synthesis (IMS). Its main feature is the dual function of the matrix that serves as both the medium for the synthesis of MNPs and as a stabilizer that prevents their uncontrollable growth and aggregation.

Thus, a new strategy can be considered: protective polymer coating formation and MNPs preparation can be combined into a single process or performed as a series of consecutive processes in one reactor (the *in-situ* approach). MNPs are generated inside a polymer matrix by precursors that are transformed into the desirable MNPs by appropriate reactions. The immobilization of metal cations inside the ion exchange polymers is carried out by using either conventional ion exchange reactions (in the case of cation exchangers) or the formation of metal complexes (in weak base anion exchangers). Indeed, the *in-situ* method can be extended to the preparation of many metal–polymer nanocomposites. By IMS method, PSMNPs are strongly captured inside the polymer matrix. Moreover, IMS of bimetallic core-shell MNPs can also increase the nanocomposite safety since that MNPs leached from the polymer matrix can be easily captured by the magnetic traps that permit either to completely prevent any post-contamination of the treated medium or recycle MNPs.

This section focuses on IMS in ion exchange matrices. Polymer molecules serve as nanoreactors and provide a confined medium for the synthesis (thus controlling particle size and distribution) and, polymer molecules stabilize and isolate the generated nanoparticles, thus preventing their aggregation. Moreover, this method frequently dictates a well ordered spatial arrangement of the generated nanoparticles. In the case of ion exchange matrices, the functional groups that can immobilize metal ions and metal ion complexes are the key points



for IMS because they are homogeneously distributed in the ion exchange matrix and behave as combinations of single isolated nanoreactors generating homogeneous nanocomposites. This is the case for ion exchange polymers that are characterized by their ionizable functional groups and permeability to electrolytes in aqueous solutions. Depending on the ions with which they interact, can be classified as (1) cation exchange polymers containing negatively charged groups (e.g., SO_3^-), or (2) anion exchange polymers containing positively charged groups (e.g., NR_3^+).

Considering the *in-situ* approach described, the combination of the wide number of matrices available and the different types of MNPs that can be prepared gives rise to a huge number of possible metal–polymer nanocomposites that can be produced by this technique. Even if the number of polymers is reduced to those that have ion exchange properties, the number of variables remains and a great number of different materials can be used and produced.

The synthetic procedure and, consequently, the properties of the final nanocomposite will be determined by the following parameters (see Figure 3): polymer matrix type and porosity, type of the functional groups, metal reduction conditions and some others. For example, the functional groups of the polymer, which may be cationic or anionic, determine the type of MNPs precursor and the sequence of IMS stages.

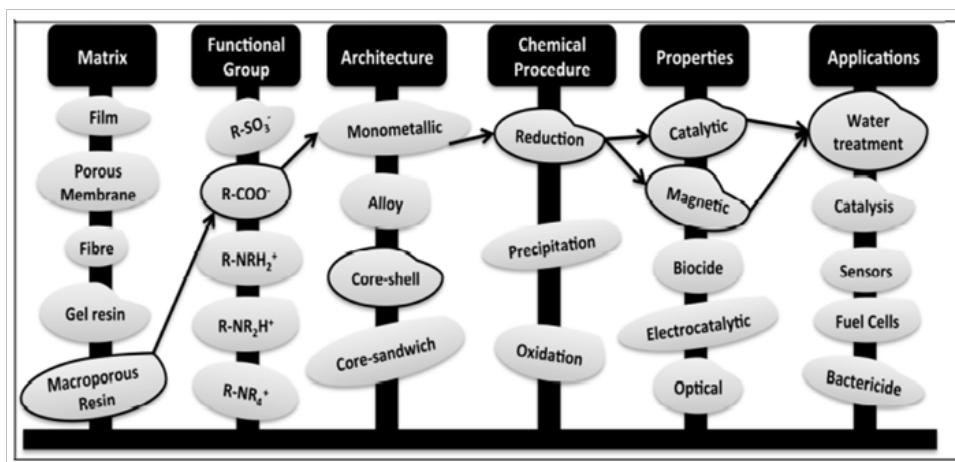


Figura 3. Main parameters involved in SIM

Magnetisme

Magnetic nanomaterials represent an extremely popular field of nanotechnology with very promising prospects in a variety of applications due to their unique size-dependent magnetic properties. The specifics of the magnetic properties of nanoparticles are primarily



due to finite-size and surface effects. In addition, interparticle interactions may be important for nanoparticles in matrices.

The magnetic nanoparticles which will be synthesized and investigated in this project include Cobalt (Co), magnetite (Fe_3O_4), cobalt ferrite (CoFe_2O_4) and manganese ferrite (MnFe_2O_4). These metal and oxide ferrites based on nanomaterials have many attractive qualities, including their magnetic properties, tuneable synthetic preparation and the relative ease with which they can be synthesized on polymers or further functionalized with materials which can provide them with additional useful properties.

Paramagnetic materials are only attracted when in the presence of an externally applied magnetic field. Application of a magnetic field causes the magnetic moments to align in the direction of that field and proportional to it. These materials are slightly attracted by a magnetic field and the material does not retain the magnetic properties when the external field is removed. In contrast with this, **diamagnetic** materials are repulsive when placed in a magnetic field. Unlike ferromagnets, paramagnets do not retain any magnetization in the absence of an externally applied magnetic field. Thus the total magnetization drops to zero when the applied field is removed. The attraction experienced by **ferromagnetic** materials is non-linear and much stronger, so that it is easily observed, for instance, by the attraction by a magnet. If there is sufficient energy exchange between neighbouring dipoles they will interact, and may spontaneously align or anti-align and form magnetic domains, resulting in ferromagnetism (permanent magnets) or antiferromagnetism, respectively.

Ferro-, and antiferromagnetic materials all possess a domain structure. The point at which all of the domains are parallel to each other is termed saturation magnetisation. Graphical representation of a material's magnetization against the strength of an applied magnetic field (H) gives rise to magnetization curve with a characteristic sigmoidal shape, where the saturation magnetization is reached if the applied magnetic field is large enough (Figure 4). The two branches of the curve correspond to the magnetization and demagnetization processes. The term coercivity refers to the strength of the reverse field required to demagnetize a ferromagnetic material. Remanence refers to the residual magnetisation of a material at 0 applied magnetic field. Ferromagnetic materials often display hysteresis due to their overall net magnetic moments. For nanomaterials, the shape of the magnetisation curve is often dependent on the nanoparticle size. If particles are of a large size (1 μm), hysteresis is observed, while for smaller sizes, no hysteresis is observed due to a phenomenon called superparamagnetism. Superparamagnetic materials are those which behave as ferromagnets in the bulk state, but below sizes of 20 nm, they consist of individual magnetic domains. Superparamagnetism arises as a result of magnetic anisotropy, *i.e.* the spins are aligned along a preferred crystallographic direction. In the absence of external magnetic field, their



magnetization appears to be in average zero: they are said to be in the superparamagnetic state. In this state, an external magnetic field is able to magnetize the nanoparticles, similarly to a paramagnet. However, their magnetic susceptibility is much larger than the one of paramagnets. If enough energy is supplied, magnetism can be reversed along this axis, therefore no hysteresis is observed.

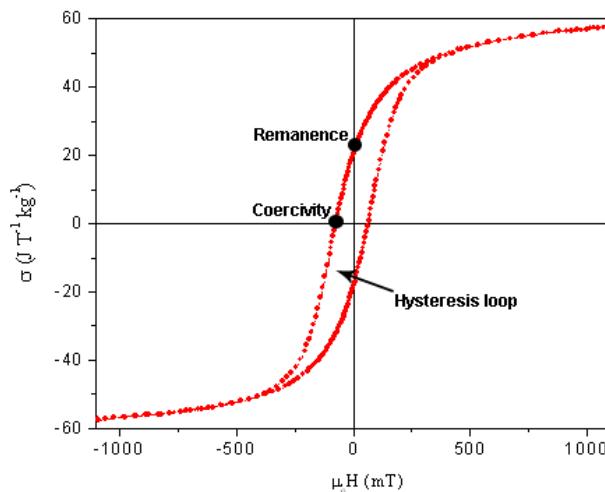


Figure 4: Magnetization curve of ferromagnetic cobalt ferrite nanoparticles displaying a hysteresis loop.

The spinel ferrites, MFe_2O_4 where $M=Co, Ni, Mn, Mg$, etc., are among the most important magnetic materials and have been widely used for electronic applications over the past half century and have value for many technological applications due to their near insulating properties, high permeability, and moderate magnetization. Because of their excellent and controllable superparamagnetic properties, they are excellent candidates for understanding and controlling the magnetic properties of nanoparticles through the variation of chemistry at the atomic level.

Regarding the NPs surface properties that make them special, we have to mention that this high surface energy makes inorganic nanoparticles generally extremely unstable. This insufficient stability arising from their tendency to self-aggregate is the main drawback that still limits the wide application of MNPs. Indeed, MNPs can be so fragile and unstable that if their surfaces touch, the particles will fuse together and thus lose their nanometric size and special properties. These features of nanoparticles, in part determined by the conditions of synthesis, create enormous difficulties in their fabrication and application. In many instances, nanoparticles are dispersed after synthesis in a liquid or solid medium by using different mechanochemical approaches but the scope of such approaches for dispersing the nanoparticles is limited by their re-aggregation. Moreover, nanoparticles can aggregate as a result of a further manipulation and also during their growth. A typical mechanism of aggregation is Ostwald ripening—a growth mechanism by which small particles dissolve and





are consumed by larger particles. As a result, the average nanoparticle size increases over time while particle concentration decreases.

Analysis of the results of the numerous investigations leads to the conclusion that the most efficient way to overcome these problems is to use polymer-assisted fabrication of inorganic nanoparticles what leads to the obtaining of hybrid polymer–inorganic nanocomposites (NCs).

Toxicitat

One of the most critical current issue concerning NPs is their environmental and health safety risks, sometimes referred as nanotoxicity as well as its potential effects on the global economy. NMs safety doubts have been underlined and their use has come under some scrutiny by both private and public institutions, regarding in particular the possible hazards associated with NPs either deliberately or inadvertently produced.

Nowadays, there is a claim for more restrictive legislation that could allow a better protection for both human beings and the global environment. A massive industrial production of NMs in the near future may result in the appearance of both NPs and the waste generated during their production in various environments, yielding the possibility that humans could be exposed to these NPs through inhalation, dermal contact or ingestion and absorption through the digestive tract. When considering the environmental risks of NMs, a paradox arises when one understands that potentially dangerous NMs also have the potential to produce more environmentally friendly processes, so-called ‘green chemistry’, and can be used to deal with environmental contaminants.

An example of that is the use of engineered NPs for water treatment and groundwater remediation, which has been proved to be efficient but has also raised concerns for human exposure to NPs contained in the treated water. In order to guarantee the safe use of NMs, some aspects must be taken into account: knowledge, detection and prevention.

Currently, prevention of NPs escape to the environment is most likely the best approach that can be considered by now. In this sense, the embedding of NPs into organic or inorganic matrices and the use of magnetic NPs for their design reduces their mobility and prevents their appearance in the environment since they can be easily recovered in the case of their leakage from the nanocomposite by using simple magnetic traps. A possible solution appears in this project, which describes the results obtained by developing environmentally safe polymer–metal nanocomposite materials exhibiting magnetic and bactericidal activities useful for reagent-less water disinfection and complex water treatment.

Aplicacions: catàlisi i bactericides



Nanocatalysts for Organic Synthesis

In the last decade, heterogeneous catalysts have attracted much interest because of their general advantages that have been boosted thanks to the use of nanomaterials due to their large surface area, high activity and recyclability. Regarding the last property, magnetic catalysts present some outstanding advantages because they can be conveniently recovered by using an external magnetic field.

Often, the catalyst particles are stabilized in a suitable solid matrix or by surface modification using polymers or ligands. However, polymers are recommended as a viable alternative for particle stabilization. Their loosely packed but dynamic structure around the catalyst surface stabilizes the particle but hardly affects the accessibility of particles to reacting molecules.

Colloidal metal particles of platinum and gold have been used previously as model catalyst in electron-transfer reactions due to their better stability and well understood physicochemical properties. Thus, as previously mentioned Platinum Group Metal NPs are very well-known as highly selective catalysts and are widely used in organic synthesis, chemical industry and other areas. Concerning the potential applications, Pd, Pt, Rh, and Au nanoparticles have proven to be very versatile as they are efficient and selective catalysts for several types of catalytic reactions, such as olefin hydrogenation and C-C coupling including Heck, Suzuki and Sonogashira reactions.

Supported Pd-MNPs embedded in polyelectrolyte films, beads or fibres can be easily prepared by employing the IMS technique. Pd supported nanoparticles have been tested as catalysts for various cross-coupling reactions although they can also be applied as catalysts in other processes like dehalogenation, hydrodechlorination, carbonylation or oxidation.

Hence, the use of core-shell nanoparticles (NPs) with a magnetic core and a catalytic shell is a win-win strategy which, moreover, would reduce the overall cost of the catalyst since the amount of expensive catalytic metal is lower as it is only located in the shell of the nanoparticles.

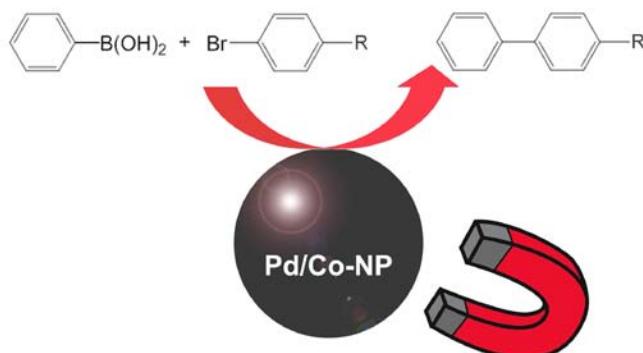


Figura 5. Scheme of the nanoparticle effect on Suzuki reaction



Biocide and antibiofouling applications.

Silver nanoparticles have unique optical, electrical, and thermal properties and are being incorporated into products that range from photovoltaics to biological and chemical sensors. Examples include conductive inks, pastes and fillers which utilize silver nanoparticles for their high electrical conductivity, stability, and low sintering temperatures. Understanding how the size, shape, surface, and aggregation state of the silver nanoparticles change after integration into a target application is critical for optimizing performance. An increasingly common application is the use of silver nanoparticles for antimicrobial coatings, and many textiles, keyboards, wound dressings, and biomedical devices now contain silver nanoparticles that continuously release a low level of silver ions to provide protection against bacteria.

In this area, while silver has been known to be a bactericide element for at least 1200 years, silver, colloid silver and, recently, silver nanoparticles (Ag-NPs), have been identified and tested in various applications as excellent antimicrobial agents because of their high biocide activity. In fact, considering the unusual properties of nanometric scale materials, largely different from those of their bulk counterparts, it is not surprising that Ag-NPs have been found significantly more efficient than Ag^+ ions in mediating their antimicrobial activities.

Due to the increasing prevalence of silver nanoparticles in consumer products, there is a large international effort underway to verify silver nanoparticle safety and to understand the mechanism of action for antimicrobial effects. Colloidal silver has been consumed for decades for its perceived health benefits. Initial studies have demonstrated that effects on cells and microbes are primarily due to a low level of silver ion release from the nanoparticle surface. The ion release rate is a function of the nanoparticle size, the temperature, and exposure to oxygen, sulfur, and light. In all studies to date, silver nanoparticle toxicity is much less than the equivalent mass loading of silver salts but, free Ag-MNPs have been reported to be more toxic than bulk silver metal.

Hence, it is necessary to develop ecologically-safe nanomaterials (NMs) that prevent the post-contamination of the used samples. In this sense, functionalized polymers are currently acquiring a preeminent role as NPs stabilizers for their excellent performance.

The modification of such supports with bactericide MNPs enables the combination of traditional water treatment with disinfection to eliminate microbiological contaminants. The stabilization and immobilization of Ag-NPs in different matrices has recently gained great attention from scientists and technologists because by using this approach, two complementary water treatment steps could be performed with a single material: i)



immobilization in the matrix can improve the safety of the material (due to the reasonable doubt of their human toxicity) and ii) the immobilization improves the handling of MNPs and simplifies their final application. Even if the immobilization of Ag-NPs in the polymer might prevent post contamination of treated water because of the MNPs, the surface location of Ag-NPs in the stabilizing polymer increases the probability of their uncontrollable escape from the matrix. This, in turn dictates the necessity providing the nanocomposite material with an additional safety level, which can be based on the use of ferromagnetic (or super paramagnetic) polymer-stabilized-Ag-NPs. In such cases, NPs which have escaped from the polymer into the treated water can be easily captured by a simple magnetic trap. Thus, in this work, we study the surface modification of ion exchange materials used for traditional water treatment (ion exchange resins, membranes, etc.) with ecologically safe MNPs, which have high biocide activity (e.g., Ag@Co or Ag@Fe₃O₄) therefore can successfully solve the problems associated with biofouling of their surfaces in the course of water treatment processes.

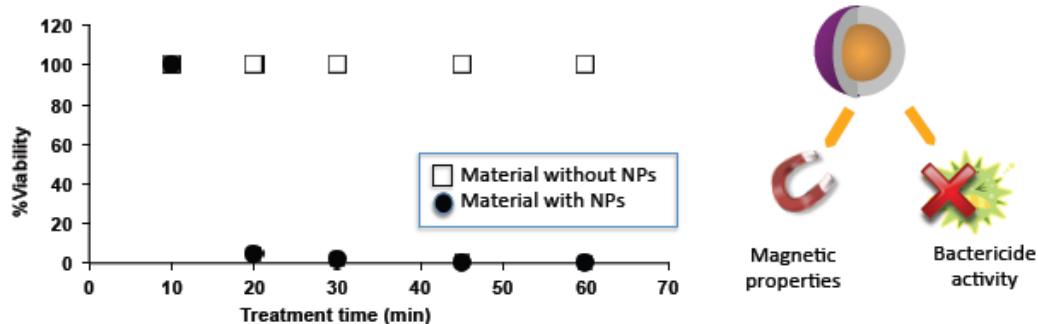
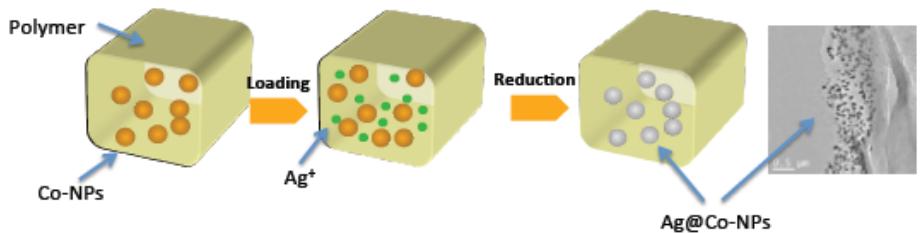


Figura 6. Scheme of the bactericide effect of the Ag@Co nanocomposite

2. Resum experimental i resultats:

Aquest projecte de doctorat és un treball interdisciplinari adreçat a l'obtenció de nous nanocompòsits (NCs) funcionals sintetitzats a partir de materials polímericos bescanviadors d'ions que són modificats amb nanopartícules metàl·liques (NPMs) de diferent composició. Els materials desenvolupats s'avaluen en funció de dues possibles aplicacions: 1) com a catalitzadors de reaccions orgàniques d'interès actual (NCs basats en pal·ladi) i, 2) la seva



dedicació a aplicacions bactericides en el tractament d'aigües domèstiques o industrials (NCs basats en plata). El desenvolupament de nanomaterials és de gran interès a l'actualitat donades les seves especials propietats, l'aprofitament de les quals és la força impulsora per a la fabricació de nous NCs.

Les nanopartícules metàl·liques estabilitzades en polímer (*Polymer Stabilized Metal Nanoparticles*, PSNPM) s'han preparat mitjançant la tècnica *in-situ* de síntesi intermatricial (*Inter-matrix synthesis*, IMS) que consisteix en la càrrega seqüencial dels grups funcionals de les matrius polimèriques amb ions metàl·lics, i la seva posterior reducció química dins de la matriu polimèrica de bescanvi iònic. L'estabilització en matrius polimèriques evita l'agregació entre elles (self-aggregation), un dels principals problemes coneguts de les NPs. Pel desenvolupament d'aquesta metodologia, s'han emprat diferents tipus de matrius polimèriques de bescanvi iònic: membrana *Sulfonated PolyEtherEtherKetone*, SPEEK, així com fibres sintètiques inter-creuades basades en polivinil benzè, FIBAN K-1 (sulfònica) i FIBAN K-4 (carboxílica), que ens permeten el seu ús com a filtres en la desinfecció de solucions aquoses o com a material catalitzador. Durant el projecte s'ha anat avançant en l'optimització del material nanocomposite final per a les aplicacions d'interès, en quant activitat i funcionalitat de les nanopartícules i estabilitat del nanocomposite. Així, s'ha optimitzat la síntesi de NPs estabilitzades en resines de bescanvi iònic, realitzant un *screening* de diferents tipus de resines i la seva evaluació en aplicacions industrials d'interès. Aquestes resines són actualment comercials i aplicades en el tractament d'aigua (eliminació de la duresa de l'aigua), entre altres aplicacions.

Els materials polimèrics es caracteritzen per la seva porositat (que està involucrat en el procés de “swelling” del material i, conseqüentment en la difusió dels elements i/o reactivitat de les partícules sintetitzades), la concentració dels grups funcionals (anomenat capacitat de bescanvi iònic, CII) i la naturalesa d'aquests grups (acidesa i fortalesa).

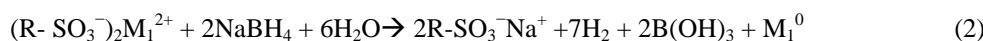
Name	Functional group	Nature	Classification	IEC (meq/g)	
SPEEK	R-SO ₃ ⁻	Strong acid sulfonated poly ether ether ketone	Non-porous membrane	2.6	
FIBAN K-1	R-SO ₃ ⁻	Strong acid PP fiber with graft copolymer of styrene and divinylbenzene	Non-woven fibre	2.4	



FIBAN K-4	R-COO ⁻	Weak acid, PP fiber with graft co-polymer of acrylic acid on polypropylene	Non-woven fibre	4.0	
C100E	R-SO ₃ ⁻	Strong acid PE-PVB	Gel resin	2.3	
C104E	R-COO ⁻	Weak acid PE-PVB	Macroporous resin	6.0	
A520E	R-NH ₃ ⁺	Strong base PE-PVB	Macroporous resin	1.4	

Taula 3. Resum dels diferents tipus de materials polimèrics emprats com a suports per dur a terme la síntesis intermatricial de nanopàrtícules metàl·liques i resum de les seves característiques.

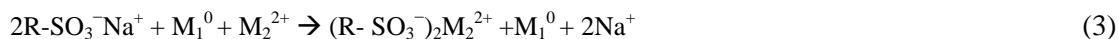
Les següents equacions mostren les reaccions involucrades en el procés de síntesis intermatricial per a un polímer sulfonat (àcid fort). El primer pas consisteix en una reacció de bescanvi iònic entre la sal metàl·lica precursora de les nanopàrtícules i els grups (M_1^{2+}) funcionals del material polimèric. Cal destacar que totes les matrius han estat pre-tractades per tal d'assegurar la completa forma sòdica dels grups i afavorir el bescanvi iònic. El segon pas, consisteix en la reducció química. Aquest procés es pot fer mitjançant diversos tipus d'agents reductors. En aquest treball destaquem l'ús de borohidrur de sodi, NaBH₄, com un dels més comuns.



Mitjançant el primer cicle de càrrega - reducció del metall s'han sintetitzat nanopàrtícules metàl·liques de cobalt de mida i composició controlats. Com observem en les equacions, després del primer cicle de síntesis, el polímer torna a la seva forma inicial (és a dir, forma sòdica). Això, permet la repetició del procés de síntesis. Així, els cicles successius han permès el recobriment de les nanopàrtícules pre-formades (nucli de cobalt, *core*) amb embolcalls (*shell*) d'un altre metall de composició i gruix desitjats (ja que es poden tornar a fer cicles del metall del *shell* per assegurar el recobriment total del nucli).

Les següents equacions mostren en el segon cicle de càrrega - reducció per un segon metall (M_2^{2+}), per exemple, Ag o Pd, separadament.

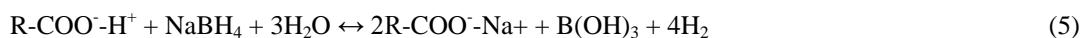




Per tant, el nucli d'aquestes nanopartícules està format per metalls de baix cost (p.e. Co o Fe, en el nostre cas) i una capa d'un gruix controlat de metall noble. L'elecció dels metalls s'ha establert en funció de les propietats d'interès per a les aplicacions futures (en el nostre cas, Pd o Ag com s'ha comentat prèviament).

Així, es va dur a terme la síntesis, optimització i aplicació de dues famílies de nanopartícules amb estructura core-shell: Ag@Co i Pd@Co, el que representem com Pd que envolta el nucli de Co (shell@core).

Cal destacar l'ampli rang de materials polimèrics en que la SIM ha estat desenvolupada. A continuació destaquem l'ús de materials que contenen grups funcionals àcid febles (carboxílics), on le pre-tractament amb NaOH concentrat afavoreix la complerta forma sòdica del material així com la obtenció del pH necessari per afavorir el desplaçament de la reacció de bescanvi iònic.



Resines Aniòniques:

Respecte les resines d'intercanvi iònic, cal destacar que la SIM s'ha pogut dur a terme seguint les mateixes rutes sintètiques establertes i mostrades en les equacions anteriors. No obstant, per noves resines (com el cas concret de la resina aniònica de base forta, amònica) s'ha realitzat un estudi exhaustiu de les condicions de síntesi i desenvolupament de noves rutes alternatives degut a la diferent naturalesa del polímer.

Així, degut a la càrrega positiva dels grups funcionals ($R-NH_3^+$), és necessari una ruta "simètrica" o "paral·lela" del procés descrit. A continuació es mostren les reaccions que tenen lloc, on $R-NH_3^+$ és el polímer aniònic, X són els ions intercanviables pel grups funcionals del polímer, R_{ed}^{n-} correspon al agent redactor aniònic i M^{n+} és el metall el qual es redueix en el polímer.



Amb això, hem desenvolupat un nou mètode de síntesis per la obtenció de nanopartícules mono- o bi- metà·liques estabilitzades en qualsevol material polimèric de



bescanvi iònic. La següent figura, mostra l'esquema de síntesi per la obtenció de nanopartícules mono- o bi- metàl·liques en resines tant catiòniques com aniòniques.

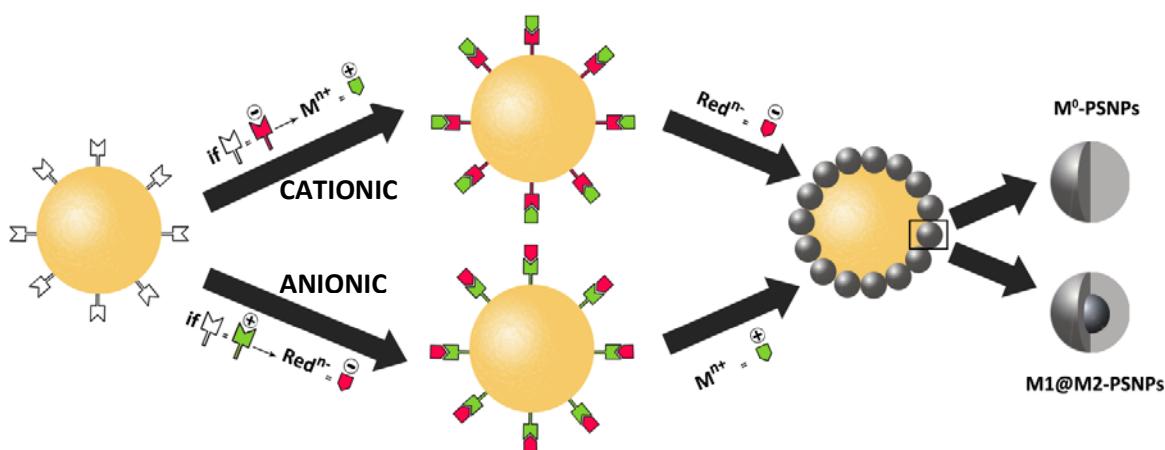


Figura 7. Esquema de la SIM per a la síntesi de NPs utilitzant resines com a matriu. Es mostra la simetria en la síntesi dels dos polímers catiònics i aniònics.

Altres nuclis magnètics:

Tot i que la utilització de Cobalt com a nucli presenta certs avantatges en termes de facilitat de síntesis i elevada propietat magnètica, presenta alguns desavantatges com tendència a la oxidació i elevada toxicitat. Per tant, es va pensar en una alternativa al nucli magnètic amb un material no-tòxic i que presenti un augment de les propietats magnètiques (ex. Fe₃O₄, etc.).

Amb això, es va avaluar l'ús de magnetita (o altres òxids de ferro) i el seu recobriment en quant a naturalesa de les nanopartícules, condicions de síntesi, concentracions, etc. en els diferents tipus de resines.

Per tant, i seguint els nostres objectius per a les aplicacions d'interès, vam ampliar la tècnica de SIM per a l'obtenció de NPs d'òxids de ferro com Fe₃O₄, MnFe₂O₄ i CoFe₂O₄, així com el recobriment d'aquests nuclis magnètics amb Ag per obtenir Ag@Fe₃O₄ i Ag@MnFe₂O₄. La metodologia habitual de síntesis d'aquests òxids es basa en la co-precipitació de les dues sals en medi bàsic (pH=9) i atmosfera inert tal com indica la següent equació:



Acoblant la metodologia de co-precipitació amb la síntesis intermatricial, es van obtenir aquestes nanopartícules estabilitzades en diverses matrius polimèriques de bescanvi iònic, especialment polímers granulats, tant de bescanvi aníonic com catiònic (equacions 11 i 12).

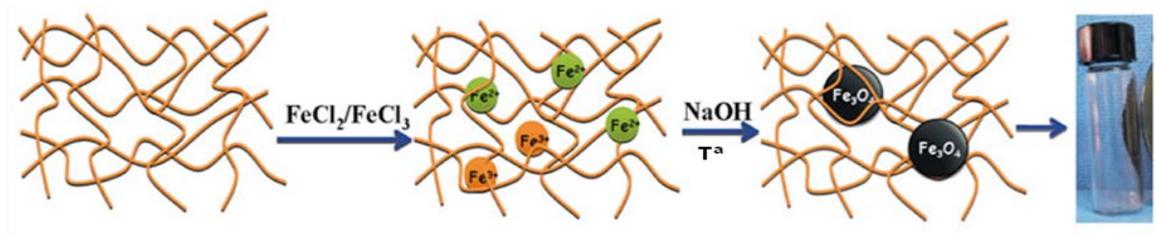
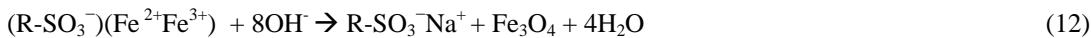
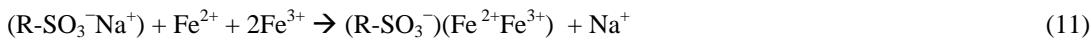
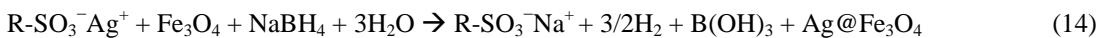
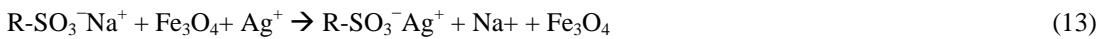


Figura 8. Esquema de l'acoblament de la metodologia de co-precipitació amb la SIM

A més, mitjanant la reacció d'intercanvi iònic i el següent procés de reducció, la formació de nanopartícules core-shell Ag@Fe₃O₄ va tenir lloc (equacion 13 i 14).



S'han obtingut, per tant, una nova sèrie de nanocompòsits amb propietats magnètiques millorades, inferior toxicitat i equivalent eficiència bactericida. Aquest estudi s'ha realitzat durant una estada de 3 mesos al Trinity College Dublin, Irlanda.

Nanotoxicitat

Per una altra banda, existeix una certa preocupació relativa a la toxicitat dels materials nanotecnològics. Aquest nou mètode per a la fabricació de nanomaterials presenta dos nivells de seguretat: estabilització polimèrica i propietats magnètiques. La incorporació de NPMs en matrius polimèriques ha estat possible gràcies al mètode de Síntesis Intermatricial que permet l'obtenció de NPMs mono- o bi-metà·liques amb diferents arquitectures favorables. Així, podem sintetitzar NPMs amb estructura *core-shell* constituïdes per un nucli d'un material magnètic i recobrir-lo amb un segon material que sigui específic per a l'aplicació d'interès. El nucli magnètic ens permet l'eliminació de NPMs que poguessin alliberar-se en el medi.

Caracterització de les nanopartícules i del material nanocomposite

La caracterització detallada de les NPMs així com dels materials nanocomposites és d'especial importància en el desenvolupament per la optimització dels materials en base als objectius proposats. Així, la caracterització permet entendre millor les principals





característiques dels materials correlacionat amb les seves propietats que, a la vegada, determina les àrees d'aplicació. Diferents tècniques s'han aplicat a la caracterització dels nanocomposites.

Els principals paràmetres que es caracteritzen dels materials nanocomposites són: la composició, la mida de les NPMs i la seva distribució, la morfologia del nanocomposite i les seves propietats especials (magnetisme, catalític, electrocatalític, etc.). Aquests paràmetres poden ser estudiats mitjançant les tècniques descrites a continuació (Taula 4) o combinació d'elles. Per exemple, la caracterització dels nanocomòsits amb tècniques microscòpiques ha permès conèixer la mida i la distribució de les NPMs dins del material. Altres tècniques utilitzades (ICP-AES o SQUID) permeten obtenir informació sobre la composició o les propietats magnètiques de les NPMs i/o dels NCs.

Technique	Apparatus	Conditions	Sample preparation	Objective
Induced Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES	Iris Intrepid II XSP spectrometer (Thermo Electron Co)	ICP-AES metal signal calibrated with certified standard solutions (JT Baker). The wavelengths with better sensitivity without interference were chosen.	Acid digestion of the NC. Dilution and filtration using 0.22 μm Millipore filters. The calibration was done by certified standard solutions (JT Baker).	Elemental composition of nanoparticles or nanocomposites.
X-Ray Diffraction, XRD	Siemens-500 X-Ray diffractometer	Cu cathode K (alpha 1) with a wavelength of 1.54056 Å.	Homogenized sample	Elemental composition of nanoparticles or nanocomposites.
X-ray Absorption Near Edge Structure XANES	BM-25A beam line, Transmission method,	monochromator between 12000 and 13000 eV, Si (111). Three ionisation chambers	Homogenized sample	Oxide estate of the elements composing nanoparticles or nanocomposites and the ratio of different states for each element
Superconducting Quantum Interference Device, SQUID	SQUID MPMS-XL7	300K, from -7 to 7 T	Homogenized sample	to measure extremely weak magnetic fields based on superconducting loops
Vibrating sample magnetometer, VSM	built by Magnetism and Spin Electronics group, using Hallbach cylinder	300 K, from -1 to 1 T	Homogenized sample	To measure the magnetic behavior of magnetic materials.





	magnet with an applied field up to 1.2 T			
Scanning Electron Microscopy, SEM	JEOL JSM 3600, Jeol Ltd. Zeiss EVO MA 10	<ul style="list-style-type: none"> · Au coating of the surface · NC embedding in epoxy resin and cross - sectioned with a Leica EM UC6 ultramicrotome using a 35° diamond knife (Diatome) 	Au coating of the surface	morphology of the polymer surface
Transmission Electron Microscopy, TEM	JEOL 2011, Jeol Ltd.	<ul style="list-style-type: none"> · NC dissolution on organic solvent and solvent evaporation · Thinner cutting of the NC cross - sectioned block obtained by the ultramicrotome. 	NC dissolution on organic solvent and solvent evaporation	to characterize the size and the morphology of MNPs and their particle size distributions.
Energy-Dispersive Spectrometer, EDS	Coupled to TEM and SEM microscopes		Same preparation as SEM and TEM samples	To know the crystalline structure of the particles by diffraction patterns. metal concentration profiles along the cross-section of the PSMNC-containing materials
Confocal Microscopy		<p>The nanocomposites - biofilm was fixed with 2.5% glutaraldehyde in 0.15 M phosphate-buffered saline (PBS; pH 7.0) for 1.5 h.</p> <p>63x 40x 20x</p>	bacterial organisms in biofilms were visualized by fluorescent staining ink. Extracellular polysaccharide in the biofilm formed was visualized with fluorescein isothiocyanate-concanavalin A (FITC-ConA; 50µg/ml).	bacterial organisms in biofilms and Extracellular polysaccharide in the biofilm formed visualization
Fluorescence Microscopy	Zeiss AXIO Imager A1 fluorescence microscope containing a 470 nm excitation laser and suitable	Images were acquired using a 40x magnification objective at different acquisition	Phosphate Buffered Saline (PBS, pH 7) and stained using the Live/Dead Invitrogen Kit BacLight	



	filter sets.	times.	(Invitrogen) by following the protocol detailed by the supplier.	
Gases Chromatography, GC	Agilent Technologies 7890A GC	Agilent HP-5 column (30m x 0.320mm x 0.25 µm).	Organic dilution in dichloromethane	Products compositions in a reaction mixture

Taula 4. Característiques, aparells i objectius de les tècniques de caracterització emprades

A continuació es mostraran i es discutiran alguns resultats obtinguts per les tècniques de caracterització descrites.

Microscòpia:

L'ús de polímers solubles per a la síntesi de *core-shell* PSNPMs permet dissoldre els nanocompostos finals polímer - metall en un dissolvent orgànic adient (p.e dimetilformamida) i, en conseqüència, ha permès l'ús de “tintes” de PSNPMs per a la seva caracterització per microscòpia. Cal destacar que la mida de les NPs pot variar en funció de la naturalesa del material polimèric com es veurà a continuació. A més, es pot observar la estructura core-shell per la diferència de intensitat entre el nucli (format per un metall més lleuger, menys intensitat) i l'embolcall (format per un metall més pesat, més intensitat) el que correspon al nucli de Co cobert per una embolcall de Pd. No obstant, analisis reproduïbles d'aquest material, han mostrat la formació del que hem anomenat estructura “raspberry” degut a la possible formació de NPs de Pd de mida més petita al voltant d'un nucli de Co.

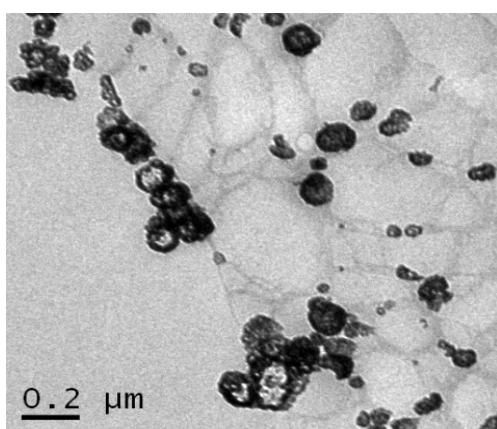


Figura 9. Estructura de les nanopartícules de Pd@Co en la fibra FIBAN K-4.

Imatges similars s'han obtingut pel cas de nanopartícules de Ag@Co en SPEEK (**Figura 10**). En aquest cas, s'observa l'estructura de core-shell, així com l'histograma corresponent.

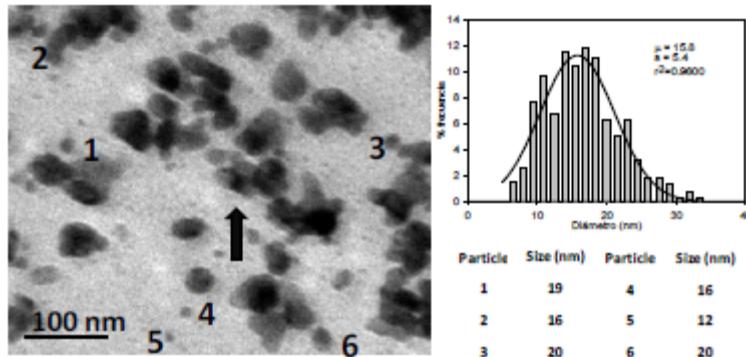


Figura 10. Imatge TEM de una secció transversal de Ag@Co FIBAN K-1 on s'observen NPs aïllades i agregats (fletxa). 6 NPs són etiquetades en la imatge i la mida corresponent és la taula. El histograma de més de 100 NPs de imatges de TEM està inclòs.

Com s'observa, la mida de les nanopartícules és de l'ordre de 15 nm. No obstant, la formació d'agregats també s'observa el que és més favorable a mesura que es va incrementant els cicles de càrrega – reducció del metall del shell.

No obstant, pel cas de nanocomposites en materials fibrosos o resines, insolubles, la seva caracterització pot ser duta a terme mitjançant l'anàlisi per microscòpia d'escombrat (SEM) tant a nivell de superfície com a nivell intern. En aquest cas, es realitza un tall del material utilitzant la tècnica de ultramicròtom per tal d'obtenir una secció transversal del material i, així, poder analitzar la distribució de les NPs a l'interior de la matriu polimèrica. Aquesta tècnica també s'ha fet servir per anàlisis de TEM. La següent figura mostra la secció transversal per alguns dels materials, com NPs de Ag@Co en SPEEK, Pd@Co en fibres FIBAN K-1 i K-4 i NPs de Pd@Co en resina carboxílica C104E. L'estudi detallat de la caracterització de les resines, es discutirà més endavant.

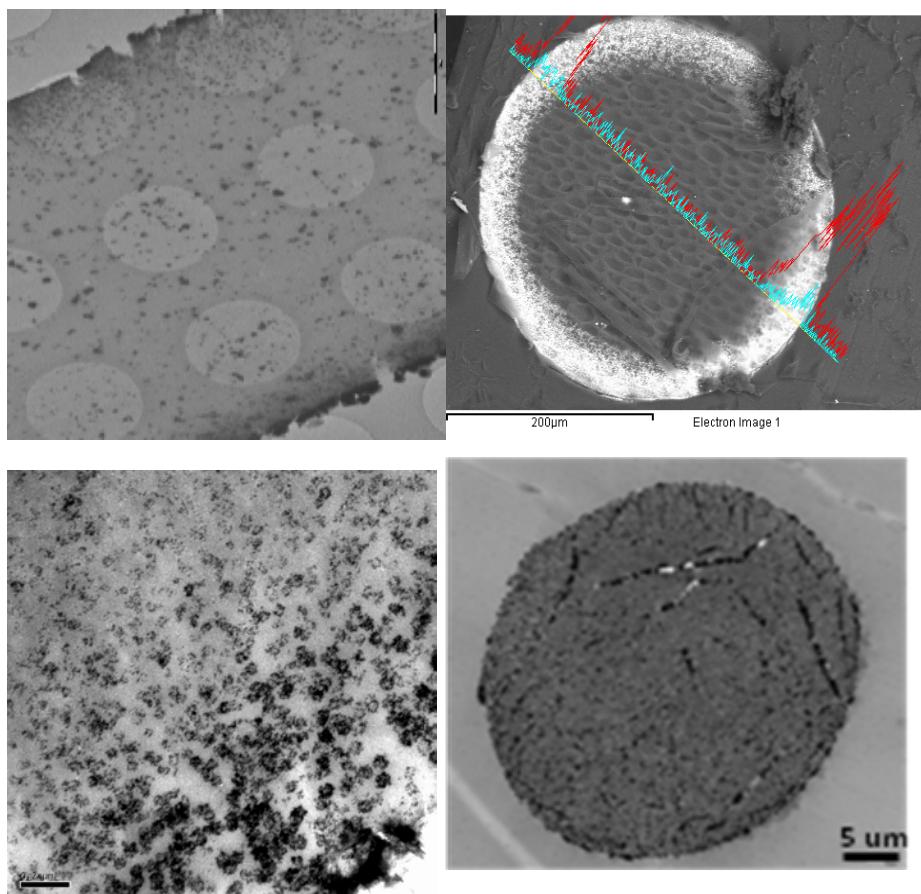


Figura 11. Pd@Co NPs en Speek, C104E, FIBAN K-1 I FIBAN K-4. Imatges de seccions transversals de: a) TEM, b) SEM, c) TEM i d)TEM

Com s'observa, en tots els casos de suports emprats, es va observar una distribució heterogènia de les NPMs en la matriu. Aquest fenomen és degut al conegut efecte d'exclusió de Donnan, el qual es basa en la repulsió electrostàtica en processos de difusió de ions en diferents medis. En el cas concret de la síntesis intermatricial, podem concloure que el fet d'utilitzar reductors iònics de la mateixa càrrega que el polímer (e.g. BH_4^- i SO_3^-), limita la difusió dels ions reductors el que provoca la formació de NPMs en la part perifèrica dels polímers (Figura 12).

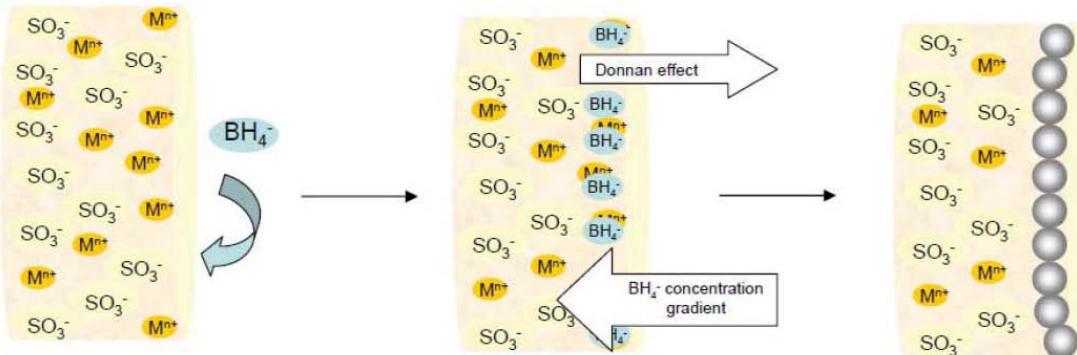


Figura 12. Esquema de l'efecte d'exclusió de Donnan en materials polimèrics de bescanvi iònic.

A més, per EDS, es va poder observar que, efectivament les nanopartícules estan copostes de Co recobert per Pd, ja que les distàncies entre àtoms de metall, corresponen a les estructures cristal·lines d'ambdós metalls, tal com es veu a la figura 13.

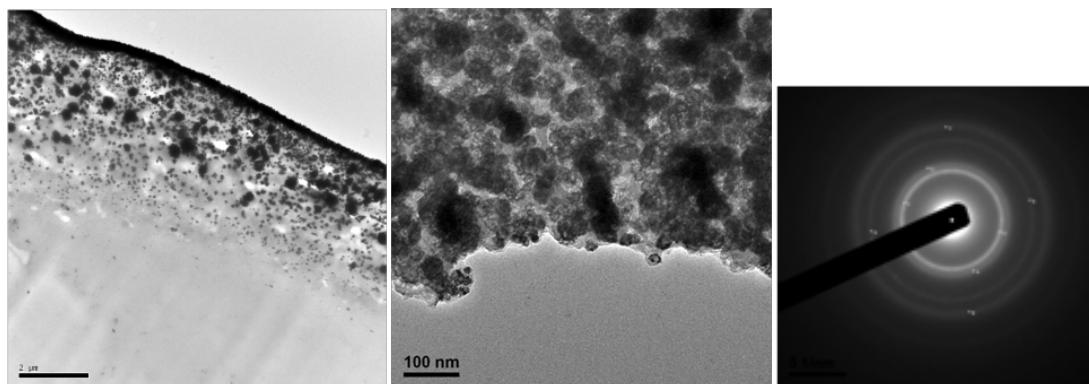


Figura 13. Imatge de TEM i anàlisi de EDS, per a una secció transversal de Pd1@Co-FIBAN K-1

Durant el projecte s'han estudiat les condicions òptimes de síntesis de NP core-shell de Ag@Co i Pd@Co, especialment pel que fa a concentració de metalls i reductor amb l'objectiu d'obtenir el material desitjat pel que fa a concentració metàl·lica, distribució de NPs i propietats fonamentals (magnetisme i bactericida o catalítica). A continuació es mostra un dels exemples més característics on s'observa la influència de la concentració del precursor metàl·lic així com la naturalesa i la concentració de l'agent reductor.

Pd1@Co FIBAN K-4	[Co ²⁺]	[NaBH ₄]	mgCo/gNC	mgPd/gNC
A	0.01	0.50	48.6	57.2
B	0.01	0.10	46.4	79.5
C	0.10	0.10	116	59.6

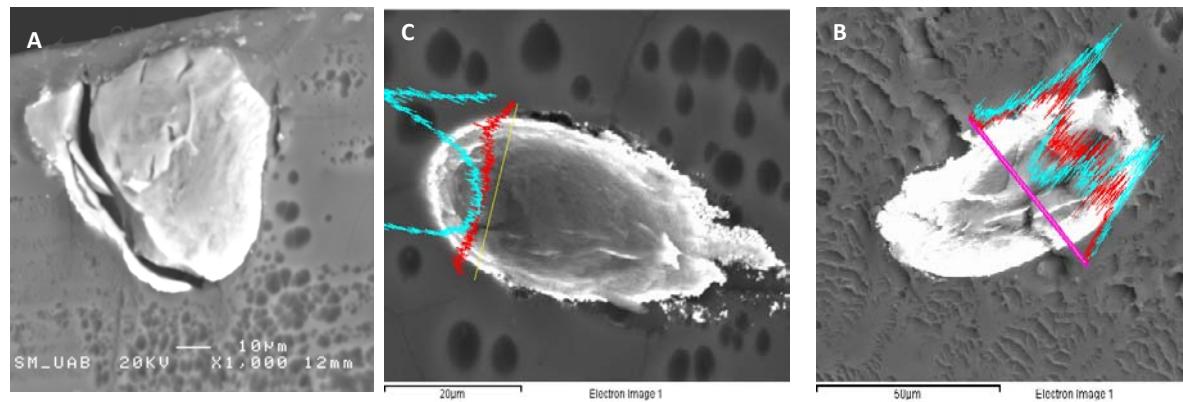




Figura 14. Condicions experimentals per a les mostres A, B i C que corresponen a NPs de Pd@Co en FIBAN K-1. Imatge SEM de les seccions transversals de A, B i C. L'Ànalisi per EDS mostra el perfil de concentració (Pd en blau i Co en vermell).

Com s'observa, en funció de les concentracions i naturalesa dels reactius responsables de la formació de les NPs, la distribució i concentració metàl·lica es veu afectada. Així, es pot observar que per a una concentració inferior d'agent reductor s'obté una distribució de les NPs més adequada per a les aplicacions finals d'interès, el que consisteix en NPs més aïllades (menys formació d'agregats) així com una distribució superficial de les NPs en la matriu polimèrica. Aquesta distribució és favorable per les aplicacions d'interès ja que s'afavoreix el contacte entre NP i element (reactiu o agent) que es vol tractar amb el material.

Per exemple, en el cas de nanomaterials per aplicació a catalisi, es coneix que el procés catalític té lloc superficialment entre el catalitzador i el reactiu a catalitzar. Per tant, si les NPs (catalitzadors) es troben més disponibles (i alhora, estabilitzades per la matriu), la catalisi serà més efectiva.

Per una altra banda, tenint en compte les aplicacions bactericides, i assumint que la mida de les bactèries és de l'ordre de micres i que, per tant, no poden penetrar a l'interior dels porus (ordres de nanometres), la distribució superficial de les NPs és òptima per a poder atacar sobre les bactèries.

L'ús de diferents resines polimèriques per a la síntesi intermatricial tant de nanopartícules metàl·liques com d'òxids de ferro, va donar resultats positius. A continuació es mostren alguns dels resultats més característics de la distribució de NPs en diferents resines d'intercanvi iònic.



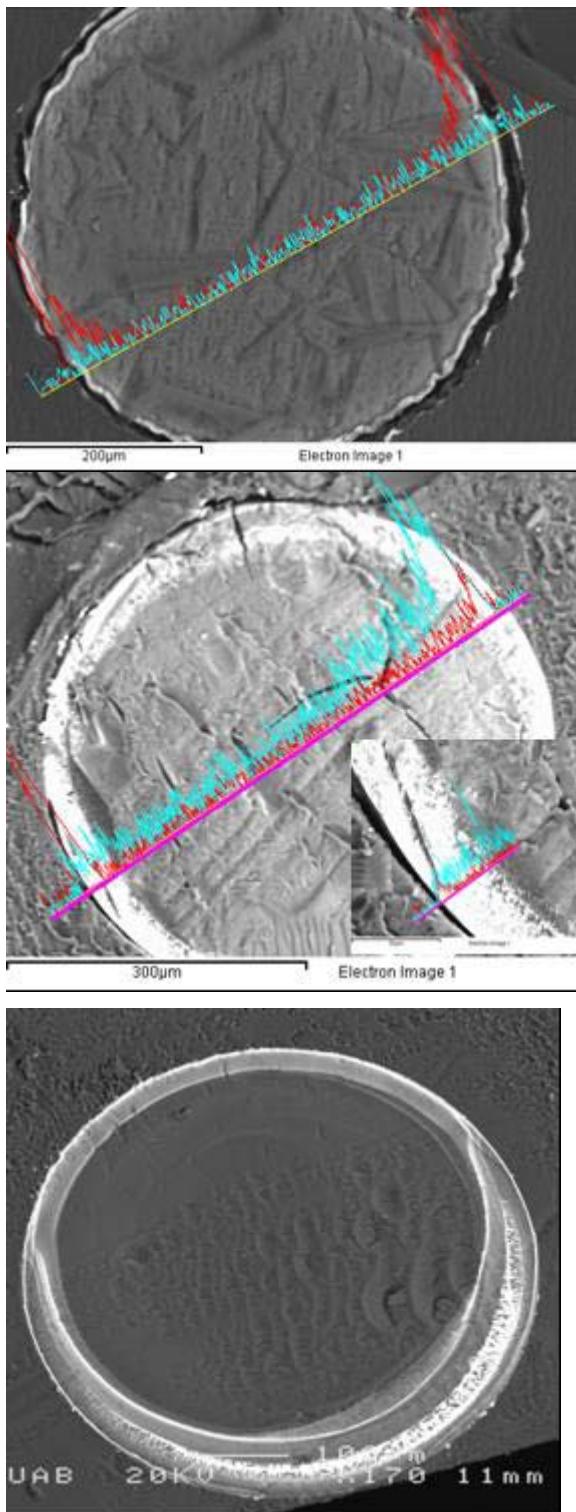


Figura 15. Imatges de SEM de les seccions transversals de NPs de Ag@Co en diferents resines: a) C100E, b) C104E i c) A520E.

Com podem observar, es va obtenir la mateixa distribució NPs desitjada per a tots els tipus de materials i per a tots el tipus de nanopartícules d'interès.

ICP-AES

El contingut de metall de tots els tipus de NPs en qualsevol tipus de material polimèric estudiat va ser determinat per Induced Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES. El contingut de metall de Ag i Co (en aquest cas, per nanocomposites de Ag@Co) està detallat a la Taula 4 on # in Ag@Co correspon al número de càrregues – reducció (p.e. un cicle és Ag₁@Co).

Matrix type	Sample	mg _{Co} /g _{NC}	mg _{Ag} /g _{NC}
FIBAN K-1	Ag ₁ @Co	142	84
	Ag ₂ @Co	152	195
	Ag ₃ @Co	152	239
	Ag ₄ @Co	156	380
FIBAN K-4	Ag ₃ @Co	323	469

Taula 5. Concentració de metall per Ag@Co-NP per gram de NC.

SQUID i VMS

Degut a la importància d'aquest projecte en referència a les propietats magnètiques de les NPs, es va dur a terme l'anàlisi d'aquestes propietats mitjançant les tècniques de SQUID i VMS (veure Taula). A continuació, es mostren alguns dels gràfics d'histèresis magnètica per als materials descrits anteriorment. En aquest cas, s'ha representat la magnetització (long moment) per gram de material magnètic (e.g. Co o Fe) respecte el camp magnètic aplicat.

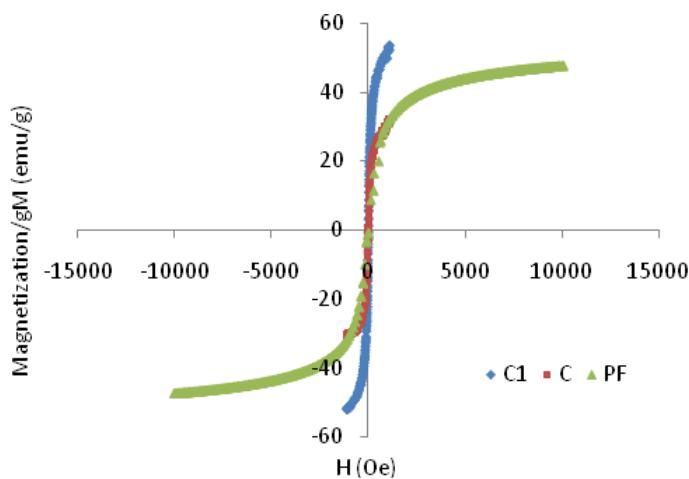


Figura 16. Corbes de magnetització per a NPs de magnetita en sòlid (PF), en resina sulfònica C100E © i NPs de Ag@Fe₃O₄ en C100E (C1).

Com es veu, i pel que s'ha explicat en la part introductòria a la secció de magnetisme, en tots els casos, s'ha obtingut un caràcter superparamagnètic del material nanocomposite demostrat per la falta de histèresis. Cal tenir en compte que la saturació magnètica (tant el



comportament com el valor) depèn de tot el sistema que s'està analitzant. És a dir, que en el comportament magnètic afecta tant el metall del shell (Pd o Ag els quals presenten diamagnetisme), el polímer (que presenta paramagnetisme) i l'element ferromagnètic. Es coneix, que els materials ferromagnètics canvien les seves propietats a superparamagnetisme quan la seva mida és del ordre nanomètric. Amb això, podem conoure que hem obtingut un material nanocomposite multifuncional, ja que manté les propietats magnètiques del nucli, s'afegeixen les propietats funcionals del metall de l'embolcall i, a més, es mantenen les propietats d'intercanvi iònic del material polimèric, fet que es va comprovar mitjançant una cinètica d'intercanvi iònic amb el material polimèric original i el material modificat amb nanopartícules de Ag@Co (Figura 17).

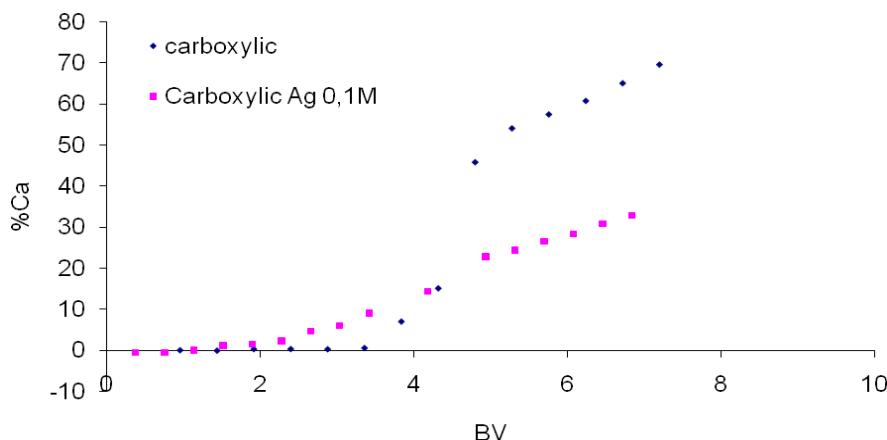


Figura 17. Cinètica d'absorció del catió calci pel polímer carboxílic sense modificar i modificat per NPs de Ag.

En aquesta figura s'observa que tot i que hi ha una disminució de la cinètica d'intercanvi iònic quan el material està modificat amb nanopartícules (de l'ordre de la tercera part), el material continua tenint aquesta propietat, fet que ens permet la seva utilització en aplicacions d'interès com el tractament complex d'aigües.

Aplicacions com a agent bactericida:

Tal com s'ha comentat a la part introductòria, es coneix que la Ag presenta gran activitat bactericida. Per això, aquest treball es va basar en el desenvolupament de nous materials amb propietats bactericides que presenti certes avantatges respecte els materials que actualment s'utilitzen.

Després de la síntesis i la optimització de les nanopartícules amb estructura *core-shell*, Ag@Co i Ag@Fe₃O₄, es va testar l'activitat bactericida d'aquests materials nanocomposites en solucions aquoses contaminades. El fet de tenir material polimèric de



diferent naturalesa permet la preparació de filtres per al tractament de solucions aquoses amb elevada activitat microbiana.

Es va iniciar amb el desenvolupament del disseny experimental per a dur a terme la determinació de l'activitat bactericida del material Ag@Co-FIBAN K-1 i K-4 optimitzant altres paràmetres a fi d'obtenir un disseny òptim per a aplicacions reals, com dimensions del filtre, caudal i temps de vida del material en condicions concretes. També s'ha fet l'estudi de diferents paràmetres d'interès en aquest disseny experimental, rang de bactèries sobre de les quals hi ha efecte, efecte de la quantitat de Ag en les nanopartícules i en els nanocomposite, estudi del material després del seu ús com a filtre, etc. A continuació es mostren alguns dels resultats més rellevants d'aquest estudi.

Inicialment mitjançant una imatge de microscòpia de fluorescència es pot observar la superfície del material fibrós on es troben les bactèries. En el material que ha estat modificat per NPs, la fluorescència indica que la majoria de les bactèries estan mortes a diferència del cas en que el material no està modificat per NPs. Aquesta observació ens indica que l'efecte bactericida del nostre material desenvolupat és degut a un mecanisme de contacte entre NP i bactèria.

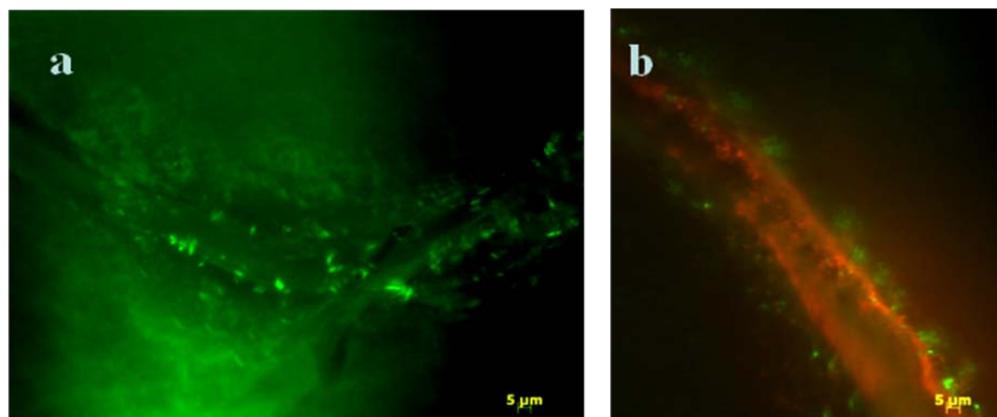


Figura 18. Fluorescence microscope images of nanocomposite samples stained with the Live/Dead Invitrogen Kit after overnight incubation with 10^9 CFU/mL *E.coli*. (a) Raw nanocomposite material without NPs. (b) Ag@Co NPs nanocomposites. Live and death bacteria appears in green and in red, respectively.

S'observa també que el material és adequat per a diferents tipus de bactèries, ja siguin gram negatives o gram positives. A més, podem concloure que l'activitat del material depèn del nombre de cicles de càrrega - reducció de la plata de manera que per un cicle de càrrega - reducció s'observa major activitat. Això pot ser degut, a que, tal i com hem comentat abans, l'augment de la càrrega de Ag pot afavorir la formació d'agregats o de NPs més grans, les quals presenten menys activitat bactericida.

Pel que fa al temps de vida del material, s'observa que el material és funcional (més del 90% de viabilitat) fins a un temps de 30 h a partir del qual, la seva activitat comença a disminuir. La disminució de la viabilitat ve deguda a una possible acumulació de la massa bacteriana en els filtres que dificulti el contacte bactèria - partícula.

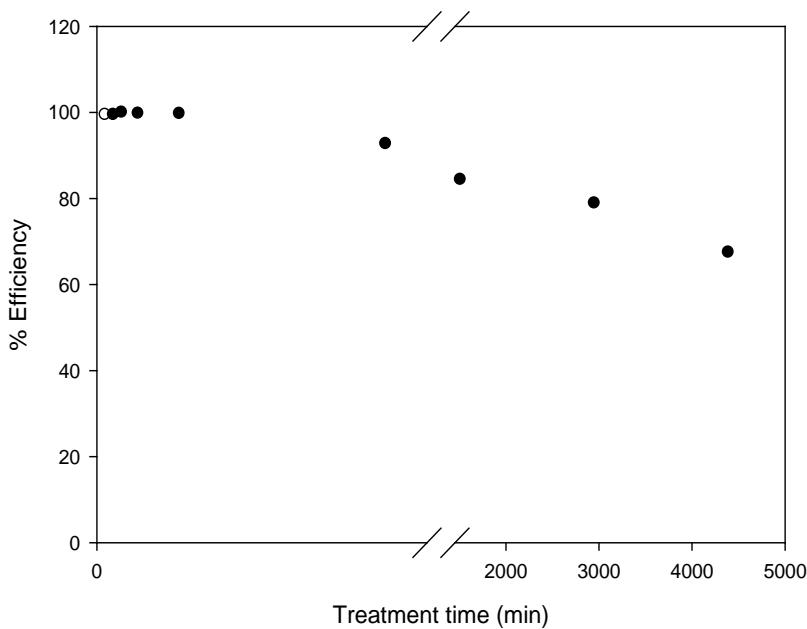


Figura 19. Representation of the percentage of efficiency of the Ag@Co-Fiban K-1 nanocomposite filters (percentage of mortality in comparison with the initial bacterial concentration) with the time. The treatment time after the break in X axes is 80 min

El projecte es va desenvolupar, ampliant el rang de matrius polimèriques amb la utilització de resines de bescanvi iònic. Aquestes resines són actualment comercials i aplicades en el tractament d'aigua (eliminació de la duresa de l'aigua), entre altres aplicacions. No obstant, un dels principals problemes actuals en aquest camp és l'acumulació de matèria viva (microorganismes), el que s'anomena “biofouling”, en les resines de manera que provoquen disminució de l'activitat bescanviadora del material el que dóna lloc a necessitat de regeneració i pèrdues econòmiques.

Per tant, gràcies a l'experiència obtinguda amb els materials anteriors que han mostrat bona activitat per la desinfecció a l'estar modificats amb nanopartícules de Ag mitjançant la SIM, es va pensar en la modificació de les resines seguint la mateixa metodologia per tal d'evitar l'acumulació de biofouling.

Hem treballat amb diferents tipus de resines (tipus gel, macroscòpica, amb grups sulfònics, carboxílics, amonis, etc.). Les nanopartícules de Ag@Co s'han utilitzat en la



preparació de columnes (filtres) pel tractament de solucions aquoses amb elevada activitat microbiana. L'objectiu principal ha estat l'optimització de la SIM en aquests nous tipus de materials polimèrics (resines) y la comparació entre ells tant de la síntesis com de les propietats bactericides i antibiofoulinques.

També s'ha fet l'estudi de diferents paràmetres d'interès en aquest disseny experimental com el temps de vida del material en referència a la capacitat bactericida de les NPs, comparant amb els materials originals (sense modificar per nanoparticules). Anàlisi de les propietats del material després de un estudi de tractament a llarg termini, com pèrdua de metall, eficiència, etc. S'han obtingut resultats satisfactoris al comprar l'acumulació de biomassa en material no modificat amb el modificat amb NPs, durant llarg temps i sense pèrdua de metall bactericida.

El desenvolupament d'aquest material amb propietats bactericides i la optimització de la metodologia experimental per a la desinfecció bacteriològica d'aigües amb tot el rang de nanocompòsits sintetitzats, obtenint elevades eficiències en les condicions òptimes ha donat lloc a una patent espanyola D.N. Muraviev, J. Mas, M. Muñoz, A. Alonso; *Nanocomposite with bactericide activity*, 2009. P200900648, l'ampliació de la qual ha donat lloc a una patent en fases internacionals, PCT/ES2010/000323.

A més, degut a la patent relacionada amb aquests nous materials es iniciar el desenvolupament d'un projecte VALTEC atorgat per ACC1Ó en la convocatòria 2009 sobre aquesta tecnologia per tal de dur a terme un pla de negoci, comercialització, llicència patent i/o la construcció d'un pilotatge.

Tot i que és un dels àmbits de major interès i investigació actualment es coneix l'efecte perjudicial de les nanopartícules sobre el medi ambient i la salut. Per aquest motiu, es van sintetitzar nanopartícules amb un nucli que presenta propietats ferromagnètiques per a evitar la seva pèrdua mitjançant una trampa magnètica, i una capa superficial de plata per la seva acció antimicrobiana. S'ha prestat major interès a l'efecte perjudicial de les nanopartícules, realitzant diversos estudis sobre pèrdua de nanopartícules durant un procés de tractament d'aigua. A més, per aquest motiu, es va començar a plantejar un nou element magnètic no tòxic, com NP de magnetita.

Aplicacions com a catalitzador:

Es va plantejar la possibilitat de sintetitzar material nanocatalitzador a partir de nanopartícules de pal·ladi, mitjançant la mateixa metodologia de síntesi ja estudiada, així com





l'estudi de la seva activitat catalítica en reaccions orgàniques de gran interès (Col·laboració amb el grup investigador de Dra. Adelina Vallribera, Unitat de Química orgànica, Dpt. Química de la UAB). Per tant, s'han utilitzat diferents material nanocomposites basats en nanopartícules de Pd o de Pd@Co com a catalitzadors en reaccions orgàniques tipus *Cross-Coupling*. En el nostre cas, la reacció utilitzada ha estat la de Suzuki, que correspon a una reacció entre àcids borònics i halurs de fenils per tal de formar bifenils (Figura 20).

Figura 20. Reacció de Suzuki en les condicions experimentals de treball

S'han estudiat diferents paràmetres de la reacció, com temperatura, temps i proporció dels dissolvents, per tal d'obtenir les condicions experimentals òptimes.

Organic Solvent	Ratio to H ₂ O		
	9/1	4/1	3/2
DMF	9/1	4/1	3/2
THF	9/1	4/1	3/2

Yield CG %			
Ratio to H ₂ O	9/1	4/1	3/2
DMF	56	96	99
THF	49	95	96

Sulfonic fibre NC	%Pd	Yield (%)	Conversion (%)	T°C	Time(h)
Pd	2	100	100	110	18
	2	100	100	80	18
	1	100	100	80	18
	0,5	86.0	88	80	18
	0,2	14.9	46	80	18
Pd1@Co	2	86.1	100	110	18
	2	87.5	100	80	18
	1	37.7	60	80	18
	0,5	0.00	<10	80	18
	0,2	0.00	<10	80	18

Taula 6. Diferents paràmetres caracteritzats per a la reacció de Suzuki així com els rendiments obtinguts.



A partir d'aquest estudi, es van seleccionar com a condicions òptimes: a partir de les quals es van fer els següents experiments.

A més, s'ha pogut observar la possibilitat de recuperació del material gràcies a les seves propietats magnètiques i l'estudi dels següents cicles de catàlisis per a diferents tipus de suports.

Matrix	% Conversion (1st cycle)	Turnover/ mmol g ⁻¹	% Conversion (2nd cycle)	Turnover/ mmol g ⁻¹
FIBAN K-1	90	73	—	—
FIBAN K-4	100	81	100	81
SPEEK membrane	99	77	32	25

Taula 7. Grau de conversió de les NPs de Pd@Co per a dos cicles de la reacció de Suzuki

En aquest cas, es va ampliar l'ús d'aquest material en altres reaccions orgàniques d'interès, com és l'ús de la 4-bromo-2-fluoroanilina com a reactiu. En aquest cas, el resultat és molt satisfactori ja que aconseguim rendiments superiors al 90 % per dos cicles successius. Això determina que el nostre material és funcional inclús per substrats de reacció que són tant fàcils de catalitzar per pal·ladi.

En aquesta aplicació, l'objectiu final és la obtenció d'un catalitzador òptim en unes condicions òptimes. Motiu pel qual, s'han utilitzat diferents material nanocomposites altres (utilitzant també les resines de bescanvi iònic ja explicades) amb nanopartícules de Pd@Co com a catalitzadors en reaccions orgàniques tipus *Cross-Coupling*. En aquest cas, els resultats obtinguts es mostren a continuació.

Matrix	MNP	0 run	% CG Yield	
			1st run	2nd run
C100E	Pd	A 44	-	-
		B 8.6	-	-
	Pd@Co	C 9.8	8.4	-
		D 6.5	14.4	-
		E 0.6	0.9	-
		F 0.5	-	-
C104E	Pd@Co	G 4	26	28

Taula 8. Resultats de rendiment per a la reacció de catàlisi per a nanocomposites de Pd@Co en resines polimèriques.

Com es pot observar, pel cas de les resines d'intercanvi iònic, sembla haver-hi la presència d'un cicle inicial d'activació (cicle zero) a partir del qual, els resultats de rendiment de la reacció augmenten, sent comparables amb els valors obtinguts pels altres cassos de catalitzadors. Això és degut al procés de *swelling* que té lloc en el s resines quan entren en contacte amb el medi en que té lloc la reacció. D'aquesta manera, quan la resina s'infla, les





nanopartícules es dispersen més en la superfície de la resina i són més accessibles i reactives.

De totes maneres, comparant amb altres materials polimèrics, comprovem que obtenim millors resultats per a fibres i, entre elles, per a les macroporoses.

3. Publicacions sorgides de l'ajut:

D.N. Muraviev, J. Macanás, J. Parrondo, M. Muñoz, A. Alonso, S. Alegret, M. Ortueda, F. Mijangos. *Cation-exchange membrane as nanoreactor: Intermatrix synthesis of platinum-copper core-shell nanoparticles*. Reactive & Functional Polymers, 67 (2007) 1612–1621
(doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.052)

Amanda Alonso, Dmitri N. Muraviev, Jorge Macanás, Alexandre Shafir, María Muñoz, Adelina Vallribera, D. Prodius, S. Melnic and C. Turta. *Donnan-Exclusion-Driven distribution of catalytic ferromagnetic nanoparticles synthesized in polymeric fibers*. Dalton Trans., 2010, 39, 2579 - 2586

Amanda Alonso, Núria Vigués, Xavier Muñoz-Berbel, Jorge Macanás, Maria Muñoz, Jordi Mas, Dmitri N. Muraviev. *Environmentally-safe bimetallic Ag@Co magnetic nanocomposite with antimicrobial activity*. ChemComm, 2011, 47 (37) 10464 – 10466. DOI: 10.1039/C1CC13696H

Amanda Alonso, Núria Vigués, Xavier Muñoz-Berbel, Jorge Macanás, Maria Muñoz, Jordi Mas, Dmitri N. Muraviev. *Characterization of Fibrous Polymer Silver/Cobalt Nanocomposite with Enhanced Bactericide Activity*, Langmuir (in press)

Amanda Alonso, Dmitri N. Muraviev, Jorge Macanás, Alexandre Shafir, María Muñoz, Adelina Vallribera. *Recyclable Polymer-Stabilized nanocatalysts with enhanced accessibility for reactants*. Catalysis Today (in press).

Alonso, J. Macanas, G.L. Davies, Y.K. Gun'ko, M. Munoz and D.N. Muraviev, Environmentally-Safe Catalytically Active and Biocide Polymer-Metal Nanocomposites with Enhanced Structural Parameters, Advances in Nanocomposite Technology, 8 (2011) 175-200, ISBN 978-953-308-55-0





Jorge Macanás, Patricia Ruiz, Amanda Alonso, María Muñoz and Dmitri N. Muraviev. *Ion-exchange assisted synthesis of polymer-stabilized metal nanoparticles.* Solvent Extraction and Ion Exchange (2011). A series of Advances, Tailor & Francis, vol.20, chapter 1.

A.Alonso, G.L. Davies, J. Macanas, Y.K. Gun'ko, M. Munoz and D.N. Muraviev, (in press),
ISBN 978-953-308-55-0

D.N. Muraviev, J. Mas, M. Muñoz, A. Alonso, Nanocomposite with bactericide activity,
P20090064, Spain, 03.03.2009 and PCT/ES2010/000323, date 23/07/2010

