



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PALADIO

UN ESTUDIO EN DIFERENTES DISOLVENTES

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

PRESENTA:

SAMANTHA KERBERINA RENDÓN LARA

MEXICO D. F.

2008



JURADO ASIGNADO:

Presidente: Profesor: Graciela Edith Müller Carrera

VOCAL: Profesor: Rodolfo Álvarez Manzo

SECRETARIO: Profesor: María del Rocío Redón de la Fuente

1er SUPLENTE: Profesor: Ernesto Sánchez Mendoza

2º SUPLENTE: Profesor: María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Centro de Ciencias Aplicadas y
Desarrollo Tecnológico**

ASESOR DEL TEMA: MARÍA DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE

SUSTENTANTE: SAMANTHA KERBERINA RENDÓN LARA

Agradecimientos

Se agradece el apoyo para la realización de la presente tesis a los siguientes proyectos PAPIIT IN106405 y CONACyT J43116-F.

Índice

Abreviaturas.....	7
Introducción.....	8
Objetivo general.....	10
Objetivos particulares.....	10
Antecedentes.....	11
• Nanopartículas.....	11
• Proceso de síntesis de las nanopartículas	13
• Paladio.....	14
Desarrollo experimental.....	16
• Instrumentos.....	16
• Reactivos	17
• Disolventes.....	17
Estudio de síntesis de nanopartículas de paladio.....	18
Metodología	19
Análisis de resultados.....	21
• <u>Obtención de nanopartículas de Pd en H₂O como disolvente</u>	21
○ Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reacción del [PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂] con NaBH ₄	21
○ Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	23

○	Difracción de Rayos X de polvos.....	24
▪	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reacción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25
▪	Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	27
▪	Imágenes Microscopía de Transmisión Electrónica de alta resolución.....	28
▪	Difracción de Rayos X de polvos.....	30
➤	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reducción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ asistida con radiación Ultrasónica.....	32
➤	Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	33
➤	Difracción de Rayos X de polvos.....	34
♦	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reducción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ asistida con radiación Ultravioleta.....	35
♦	Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	37
♦	Difracción de Rayos X de polvos.....	39
◆	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la muestra testigo.....	40
◆	Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	41
◆	Difracción de Rayos X de polvos.....	47
▲	Comparación del Monitoreo en el espectro de UV-vis con todos los métodos.....	48
•	<u>Obtención de nanopartículas de Pd en DMF como disolvente.....</u>	50
○	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reacción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con NaBH_4	50
○	Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	52

▪	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reacción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53
▪	Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	54
➤	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reducción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ asistida con radiación Ultrasónica.....	56
➤	Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	57
♦	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reducción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ asistida con radiación Ultravioleta.....	58
♦	Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	59
◆	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la muestra testigo.....	60
▲	Comparación del Monitoreo en el espectro de UV-vis con todos los métodos.....	61
•	<u>Obtención de nanopartículas de Pd en DMSO como disolvente</u>	61
○	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reacción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con NaBH_4	61
▪	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reacción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63
➤	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reducción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ asistida con radiación Ultrasonica.....	64
➤	Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	66
♦	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reducción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ asistida con radiación Ultravioleta.....	91
◆	Monitoreo en el espectro de UV-vis de la muestra testigo.....	92
▲	Comparación del Monitoreo en el espectro de UV-vis con todos los métodos.....	93

- Obtención de nanopartículas de Pd en EtOH como disolvente.....94
 - Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reacción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con NaBH_494
 - Imágenes Microscopía de Transmisión Electrónica de alta resolución..95
 - Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica de alta resolución (contraste Z).....97
 - Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reacción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$99
 - Imágenes Microscopía de Transmisión Electrónica de alta resolución..100
 - Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reducción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ asistida con radiación Ultrasónica.....102
 - Imágenes Microscopía de Transmisión Electrónica de alta resolución..103
 - ◆ Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reducción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ asistida con radiación Ultravioleta.....105
 - ◆ Imágenes Microscopía de Transmisión Electrónica de alta resolución..106
 - ◆ Monitoreo en el espectro de UV-vis de la muestra testigo.....108
 - ◆ Imágenes Microscopía de Transmisión Electrónica de alta resolución..109
 - ▲ Comparación del Monitoreo en el espectro de UV-vis con todos los métodos.....111
- Obtención de nanopartículas de Pd en Etilenglicol como disolvente.....113
 - Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reacción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con NaBH_4113
 - Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....114

○ Difracción de Rayos X de polvos.....	116
▪ Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reacción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ con $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	117
▪ Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	118
▪ Imágenes Microscopía de Transmisión Electrónica de alta resolución..	120
▪ Difracción de Rayos X de polvos.....	122
➤ Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reducción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ asistida con radiación Ultrasónica.....	123
➤ Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	124
➤ Difracción de Rayos X de polvos.....	126
♦ Monitoreo en el espectro de UV-vis de la reducción del $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ asistida con radiación Ultravioleta.....	127
♦ Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	128
◆ Monitoreo en el espectro de UV-vis de la muestra testigo.....	130
◆ Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica.....	131
▲ Comparación del Monitoreo en el espectro de UV-vis con todos los métodos.....	133

Referencias

- Apéndice I. Fichas de difracciones de PdO, Pd(0) y materia prima $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$.

Abreviaturas

CCADET Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

DMSO Dimetilsulfóxido

DMF N, N-dimetilformamida

UV Ultravioleta

RUV Radiación ultravioleta

US Ultrasonido

RUS Radiación Ultra-Sónica

TEM Microscopia de Transmisión Electrónica

HRTEM Microscopia de Transmisión Electrónica de alta resolución

NP Nanopartícula

EtOH Etanol

EG Etilenglicol

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Citrato de sodio di-hidratado

$(\text{CH}_3)_2\text{S}$ Dimetilsulfona

Introducción

Los nanomateriales han generado especial interés dentro de la población científica mundial debido a la utilidad que pueden tener por las propiedades y características que adoptan al encontrarse en dimensiones nanométricas.

Dichas propiedades varían dependiendo del tamaño, estructura cristalina, así como estabilizadores en caso de trabajar en dispersión coloidal.

En el caso de nanopartículas de metales nobles como el paladio (Pd), son sus propiedades catalíticas, primordialmente, las que han impulsado las distintas investigaciones de este campo, tanto en catálisis homogénea como heterogénea.

Por lo anteriormente mencionado, se realizó un trabajo de investigación cuyo objetivo principal fue la caracterización del efecto del tipo de reducción empleada, tiempo de exposición a los agentes reductores, así como el efecto del disolvente utilizado, sobre las características físicas como homogeneidad, tamaño de partícula, y estabilidad de las nanopartículas obtenidas.

Se realizó el estudio de la síntesis de nanopartículas metálicas de paladio a través de métodos químicos de reducción, empleando dos diferentes reductores; NaBH_4 , y citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); a su vez se emplearon métodos físicos tales como radiación ultravioleta y radiación ultrasónica y se dejó una muestra sin reductores adicionales, salvo el disolvente. Las dispersiones coloidales se analizaron mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM), donde se observa la morfología y tamaño de las partículas obtenidas; microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM), de donde se obtiene a través del análisis de la difracción electrónica obtenida a través de la transformada de Fourier de las imágenes

obtenidas mediante HRTEM, la determinación de la composición de las nanopartículas analizadas.

Empleando espectroscopia de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible se analiza la evolución de los sistemas a través del tiempo, monitoreando las señales características de la especie de Pd(II) así como la aparición de la señal (hombro) correspondiente a los cúmulos de nanopartículas⁸; con el uso de espectroscopía Raman se detecta la presencia de Pd(II) en las diferentes dispersiones y, finalmente, para los casos en los que se genera un precipitado y se recolecta la cantidad adecuada, se realiza difracción de Rayos X en polvos para determinar la especie de paladio presente así como la determinación de tamaños promedio de las partículas.

Objetivo general

Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio en estado de oxidación cero a partir de Pd(II) mediante cinco métodos de reducción en distintos disolventes.

Objetivos particulares

- Síntesis de las nanopartículas de Pd(0) en los diferentes disolventes.
- Caracterización estructural de las nanopartículas.
- Evaluación del tamaño de partícula de acuerdo al método y disolvente utilizado.
- Determinación del sistema de reducción (reductor-disolvente) más eficiente.
- Determinación del estado de oxidación de las nanopartículas de paladio obtenidas.

Antecedentes

Nanopartículas

El estudio de nanopartículas y el desarrollo de materiales basados en nanopartículas es un tópico de gran interés en la actualidad, dentro de la ciencia de materiales y tecnologíaⁱ.

Las nanopartículas son unidades de tamaño nanométrico $1 \times 10^{-9} \text{m}$ en al menos, una de sus tres dimensiones con longitudes menores a 100 nanómetros. Figura No 1. Este hecho permite encontrarlas en la región de transición entre los átomos y las aglomeraciones sólidas, que a su vez les confiere características especiales dentro de las cuales se encuentran el no obedecer a la química cuántica, ni a las leyes de la física clásicaⁱⁱ.

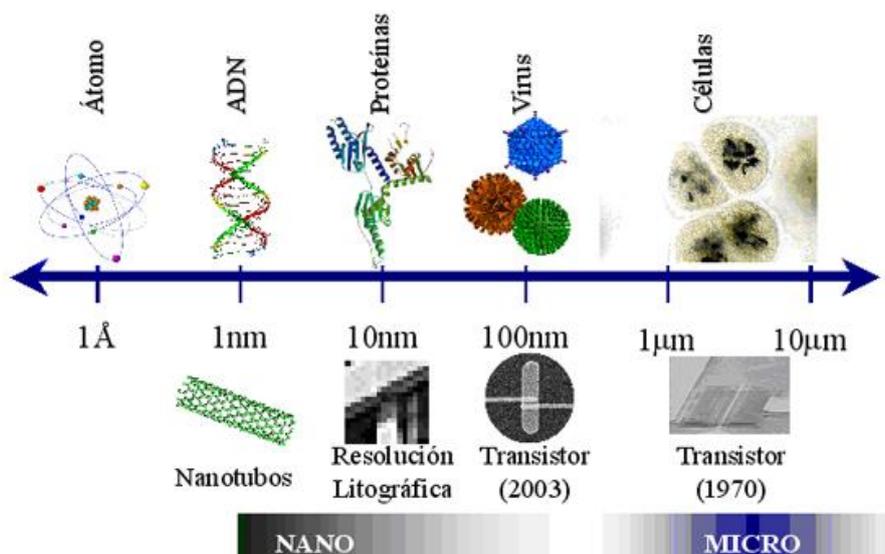


Figura 1. Dimensiones nanométricas

Dentro de las investigaciones realizadas por diversos grupos, se ha demostrado que nanopartículas monodispersas o cuasi-monodispersas pueden llegar a presentar aplicaciones en campos tales como la electrónica, magnetismo, óptica, sensores químicos, películas comestibles, acarreadores farmacéuticos, cerámicas avanzadas, catálisisⁱⁱⁱ, etc.

Cuando se obtienen nanopartículas cuyos tamaños varían entre 1 y 20 nanómetros, se observa una morfología usualmente esférica, ya que este arreglo espacial se ve asociado a una menor energía superficial; sin embargo, han sido reportadas nanopartículas con morfologías variadas^{iv}. Figura No. 2.

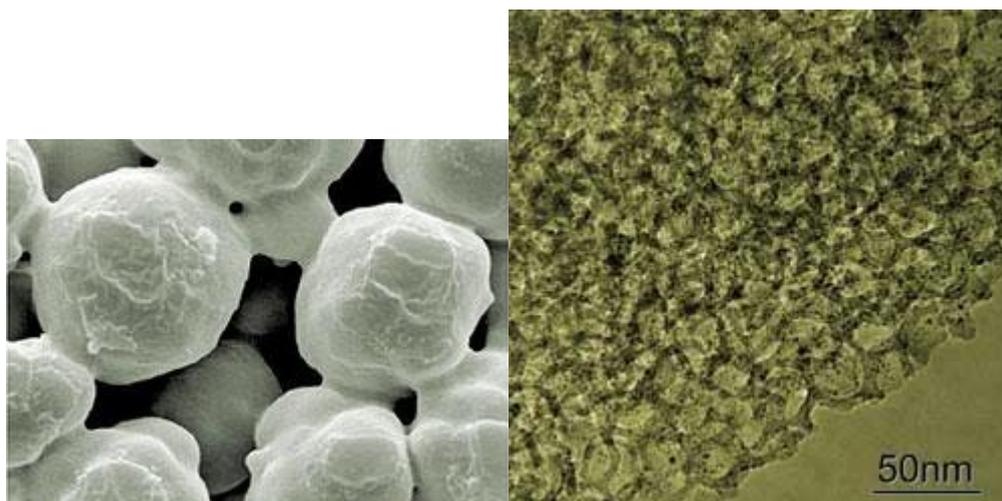
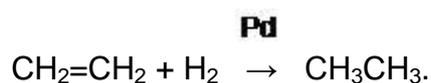


Figura 2. Imágenes de NPs esféricas y no esféricas

El tamaño tan reducido de estas partículas a su vez les confiere un área superficial considerablemente grande, lo que da lugar a una mayor superficie de contacto, hecho que confiere a las nanopartículas principalmente de metales nobles su utilización en reacciones catalíticas para la obtención de moléculas orgánicas, tales como hidrogenación de olefinas por ejemplo (usando Paladio) formando alcanos:



y reacciones de acoplamiento carbono-carbono. Figura No. 3, por mencionar algunas.

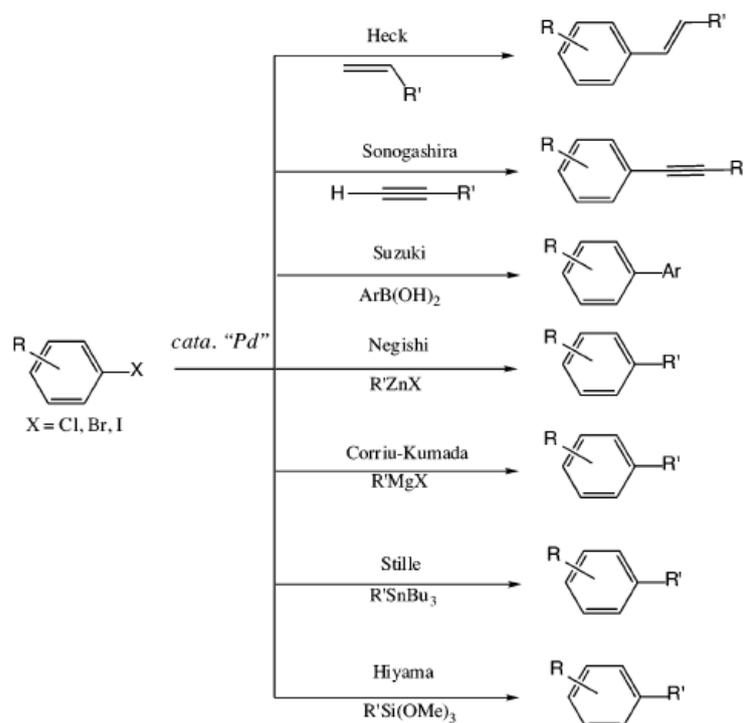


Figura 3. Reacciones de acoplamiento carbono-carbono que utiliza Pd como catalizador.^v

Procesos de síntesis de las nanopartículas

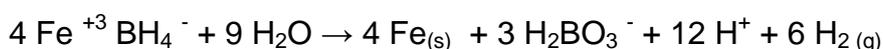
Para obtener nanopartículas de tamaños tales que permitan el máximo aprovechamiento de su actividad catalítica, así como mantener su estado de dispersión coloidal, es de suma importancia un buen control de los procesos de síntesis, teniendo en consideración variables tales como el disolvente utilizado y el método de reducción.⁴

La síntesis de las nanopartículas puede tener lugar a bajas temperaturas, lo que facilita la utilización de métodos químicos “suaves”^{vi}.

De manera general se emplean sales reductoras, como es el caso del borohidruro de sodio ($NaBH_4$)^{vii,viii} o algún compuesto con uno o más grupos carboxilato^{7,8}. Estos compuestos, permiten la reducción de sales de metales de transición en medios

acuosos y no acuosos. Existen métodos físicos tales como la radiación ultrasónica, así como la radiación ultravioleta de alta energía (254 nm) que no requieren un agente químico reductor adicional al disolvente en el cual se encuentran dispersas⁵. Por último, se han utilizado métodos que modifican el estado de agregación siendo el más común la deposición de vapor del metal en presencia de vapor de un disolvente orgánico.^{ix}

Por ejemplo:



Paladio

El paladio es un elemento químico de número atómico 46 situado en el grupo 10 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es Pd. Es un metal de transición del grupo del platino donde es el elemento de menor densidad y menor punto de fusión; maleable, poco abundante, blanco plateado parecido al platino, no se oxida con el aire. Es blando y dúctil al templarlo, aumentando considerablemente su dureza y resistencia al trabajarlo en frío. Puede disolverse en ácido sulfúrico, H_2SO_4 , y en ácido nítrico, HNO_3 . También se puede disolver, aunque lentamente, en ácido clorhídrico (HCl) en presencia de cloro u oxígeno.

Este elemento puede absorber grandes cantidades de hidrógeno molecular, H_2 , a temperatura ambiente (hasta 900 veces su volumen), lo cual se usa para purificarlo.

Los estados de oxidación más comunes del paladio son +2 y +4. Se emplea principalmente como catalizador y en joyería.

Disolventes

Los disolventes utilizados: Agua, DMF (N,N-dimetil formamida), DMSO (Dimetilsulfóxido), etanol y etilenglicol. Son los disolventes mas comúnmente utilizados en la obtención de metales por reducción química. Son disolventes que contribuyen con su poder reductor y son deseables por su baja toxicidad. Forman micro emulsiones con micelas reversibles, y son de especial interés porque una gran variedad de reactivos pueden ser introducidos en los dominios acuosos de tamaño nanométrico para reacciones confinadas en las micelas reversibles, llevando a materiales de tamaño y forma controlados. En estos sistemas la fase acuosa es dispersada en forma de microgotas, en cuyo núcleo tiene lugar el proceso de agregación, y las partículas en fase de crecimiento se encuentran rodeadas por las moléculas de tensoactivo. Así, se consigue controlar la formación de partículas y sus dimensiones de manera sencilla y sin elevados costos. Otros métodos para controlar la formación de partículas y sus dimensiones son los métodos físicos, (fotoreducción y radiación ultrasónica)

Desarrollo Experimental.

Instrumentos, disolventes y reactivos.

Instrumentos

- Espectrofotómetro de absorción electrónica en la región del ultravioleta y visible, *Ocean Optics USB200 miniature fiberglass optics*. Para seguir la formación de las dispersiones de nanopartículas de paladio.
- Equipo Raman, *Nicolet Almega XR, Dispersive Raman, THERMO electron corporation*. Para la detección de especies de Pd(II).
- Sonda de radiación Ultrasónica Cole-Palmer *Ultrasonic Homegenizer* para realizar la reducción de paladio(II).
- Lámpara de radiación Ultravioleta con longitud de onda de 254nm *Spectroline*
- Microscopio de transmisión electrónica (TEM), JEOL 1200EXII, operado a 60kV. Usado para obtener las micrografías de transmisión electrónica de las dispersiones de paladio obtenidas, por medio de deposición de una gota de la dispersión coloidal en una rejilla de cobre cubierta con una capa de carbón/colodión.
- Microscopio electrónico de alta resolución (HR-TEM), JEOL 2000F, operado a 200 kV. Utilizado para obtener las micrografías electrónicas de transmisión de alta resolución, con la misma técnica de deposición de las dispersiones que en el anterior apartado.

Reactivos.

- Cloruro de paladio(II), PdCl₂ (99%, Sigma-Aldrich).
- Borohidruro de Sodio, NaBH₄ (99%, Sigma-Aldrich)
- Citrato de Sodio dihidratado, Na₃C₆H₅O₇•2H₂O (99%, Sigma)
- Bis-acetonitrildicloropaladio [PdCl₂(CH₃CN)₂] sintetizado en el laboratorio de acuerdo al método informado en la literatura^x, y cuya pureza no se reporta.

Disolventes.

Todos los disolventes fueron adquiridos grado reactivo de Sigma-Aldrich y utilizados sin purificación previa.

- Acetona (99 %).
- Dimetilsulfóxido (99 %).
- N,N-Dimetilformamida (98 %)
- Etanol (anhidro 99.5 %).(200 proof).
- Etilenglicol (99.8 %).
- Agua tridestilada.

Estudio de síntesis de nanopartículas de paladio.

Con anterioridad, se han llevado a cabo estudios en síntesis de dispersiones de nanopartículas de metales nobles en disolventes tales como agua, tolueno, 2-propanol, acetona, tetrahidrofurano ^{xi,xii,xiii}. Una vez que se consultaron algunos de los trabajos publicados en los últimos años ^{10,12} en cuanto a estabilidad y facilidad de reacción de dichas dispersiones, se decidió emplear los siguientes disolventes para la síntesis de las nanopartículas de paladio.

- Dimetilsulfóxido
- Dimetilformamida
- Etanol
- Etilenglicol
- Agua

La síntesis general de las nanopartículas de Pd(0), se esquematiza en la figura 1.

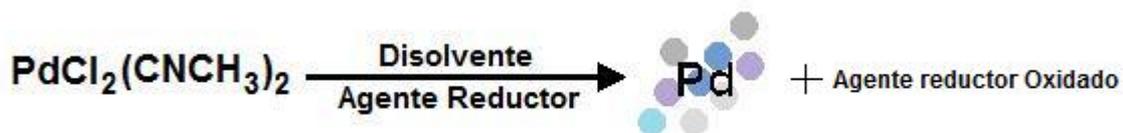


Figura 4. Esquema de la Síntesis general de dispersiones de nanopartículas de paladio.

El reactivo de partida para la síntesis de las dispersiones de nanopartículas de paladio fue el bis-acetonitril di-cloropaladio(II), $[\text{PdCl}_2(\text{CNCH}_3)_2]$, sintetizado a partir de cloruro de paladio(II) (PdCl_2) de acuerdo al método descrito en la literatura ^{xiv}.

El estudio consiste en el monitoreo del avance en la formación de la dispersión de nanopartículas de paladio, en los cinco disolventes antes mencionados, por medio de espectrofotometría de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible durante un tiempo promedio de 60 minutos; después del monitoreo se coloca una gota de la

dispersión resultante en una rejilla de cobre cubierta de colodión-carbón y se realiza un análisis de microscopia de transmisión electrónica de baja y/o alta resolución.

Se somete la dispersión obtenida a un análisis a través de espectroscopia Raman para la detección de especies de Pd(II) así como de otras posibles especies.

El sólido obtenido se analiza a través de difracción de rayos X de polvos.

Se realizó el análisis de espectroscopía de emisión, sin embargo, no se obtuvieron lecturas de emisión para Pd en ninguno de los dos estados de oxidación que se trabajaron.

Metodología de síntesis de nanopartículas de paladio.

Se agrega la cantidad correspondiente a 0.0104g (0.04 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en un matraz volumétrico de 200 mL para obtener una concentración de 2×10^{-4} M en cada uno de los disolventes en estudio y se lleva al aforo.

Se realiza la lectura de absorbancia de la disolución inicial en el espectro de UV-vis.

Una vez hecho esto, se toman 5 muestras: cuatro de 25 mL medidos con probeta de 25 mL y una muestra con los 100 mL restantes.

Las muestras de 25 mL se transfieren a un frasco de vidrio con tapa de nitrilo para su posterior tratamiento.

Una vez etiquetados los frascos se agrega a uno de ellos 0.005 g de NaBH_4 (0.1316 mmol) como agente reductor; a otro 0.05 g de citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (0.1700 mmol) como agente reductor; al siguiente se le coloca bajo a una lámpara de radiación ultravioleta con una longitud de onda de 256 nm y, por último, se deja una muestra como testigo.

La muestra de 100 mL se coloca en un vaso de acero inoxidable para el tratamiento de sonicado; el volumen utilizado debe ser el necesario para sumergir, al menos, un centímetro la sonda ultrasónica en la dispersión.

De cada una de las muestras se monitorea su progreso a través de la medición del espectro de absorción electrónica de UV-vis cada 5 minutos con un tiempo final de 60 minutos; tiempo en el que, de acuerdo a las referencias consultadas, ya no se observan cambios significativos.⁶⁻⁸

Se coloca una gota de la dispersión final en una rejilla de cobre cubierta de colodión-carbón y se analiza a través de microscopia electrónica de transmisión de baja (TEM) y/o alta resolución (HR-TEM).

Se lleva a cabo el análisis por espectrometría Raman para la detección de especies cargadas y análisis por difracción de Rayos X de polvos, en los casos en los que se tuvo la cantidad adecuada para esta determinación.

Análisis de resultados

Obtención de nanopartículas de Paladio en H₂O como disolvente

Resultados obtenidos para la reducción química con NaBH₄

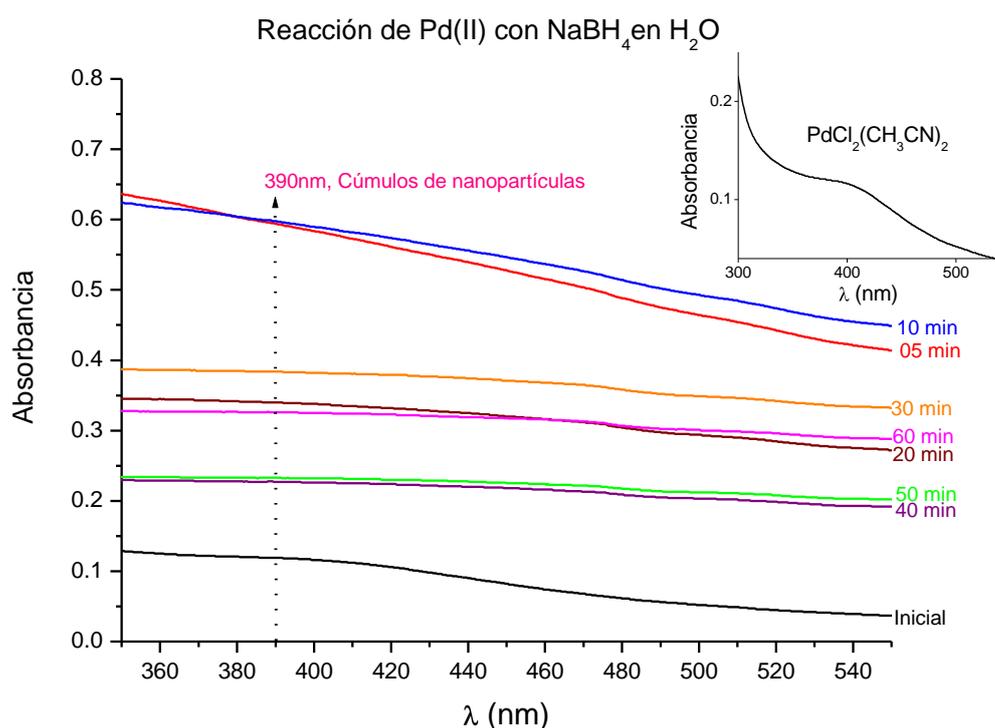
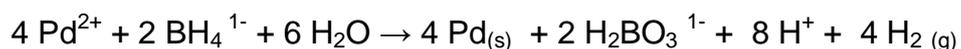


Gráfico 1. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con NaBH₄ en H₂O como disolvente.

Reacción:



Se agrega un exceso de NaBH₄ (1:10) a la disolución de [PdCl₂(CH₃CN)₂] para llevar a cabo la reducción del Pd(II) a Pd(0). Al agregar el NaBH₄ se presentan algunas dificultades en las lecturas de los primeros tiempos debido a la liberación de moléculas

de hidrogeno provenientes de la reacción de óxido-reducción que se lleva a cabo con la sal de Paladio(II) agregada. Para realizar una mejor lectura se agita de manera muy suave la celda de cuarzo utilizada favoreciendo la liberación de las burbujas de hidrógeno, permitiendo el paso del haz de luz del espectrofotómetro de absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible.

Del **Gráfico 1** es posible apreciar en el recuadro una señal (hombro) ancha alrededor de 415 nm, correspondiente a la presencia de Pd(II) en la dispersión, ésta va disminuyendo conforme avanza en tiempo de reacción.

Es observable la aparición de una nueva banda ancha alrededor de 390 nm característica de los cúmulos de nanopartículas.^{xv} Este hombro es mas notable en las muestras de 5 y 10 minutos, mientras que en el resto, lo que se hace evidente es la desaparición de la banda correspondiente a Pd(II) adicionalmente, se observa un precipitado óptico (la caída de la banda nunca llega a cero), lo que indica un crecimiento de los cúmulos de nanopartículas, que se hace evidente al precipitar

La coloración de la dispersión cambia radicalmente de un amarillo paja a un gris oscuro, sin embargo, debido a la precipitación de los cúmulos de nanopartículas presentes, la dispersión se torna incolora y se observa en el fondo del frasco un precipitado negro, el cual se envía para su análisis a Rayos X de polvos.

Se realiza análisis de las micrografías obtenidas por transmisión electrónica para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas generadas. A partir de la **imagen 1 y 2** de TEM la tendencia a formar cúmulos de nanopartículas más pequeñas, siendo el tamaño mayoritario, 1.25 nm.

Los cúmulos de nanopartículas mostrados en la **imagen 1 y 2** presentan una agregación y precipitan; esto se debe a que la velocidad de reducción de la sal

agregada no es lo suficientemente lenta como para favorecer que la dispersión presente un estado coloidal.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica

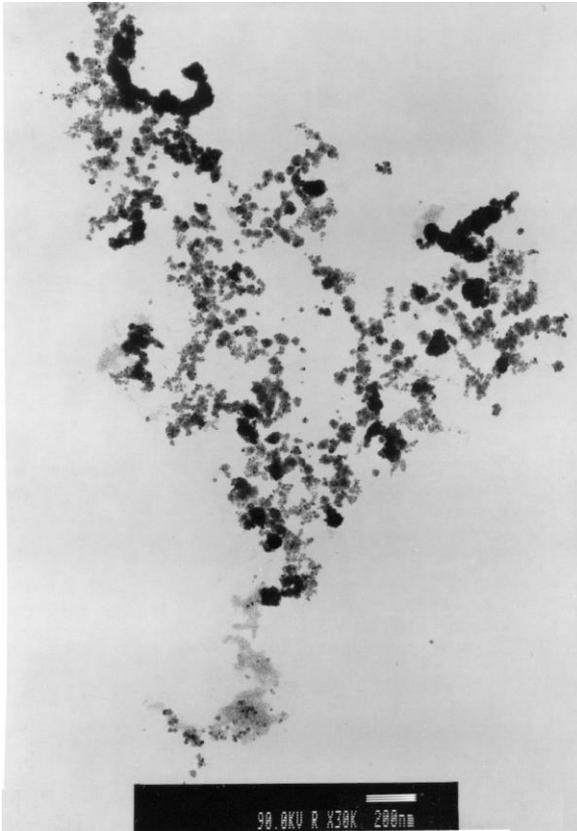


Imagen 1 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con NaBH_4 en H_2O como disolvente.

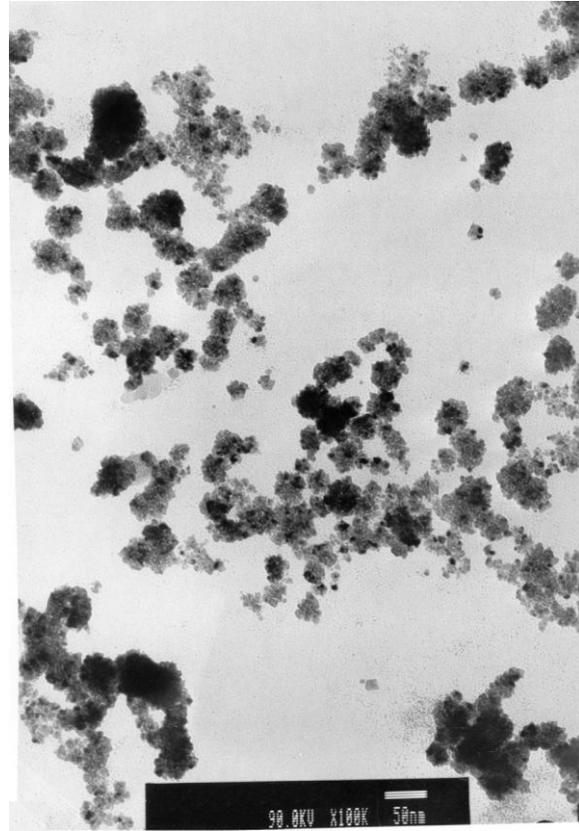
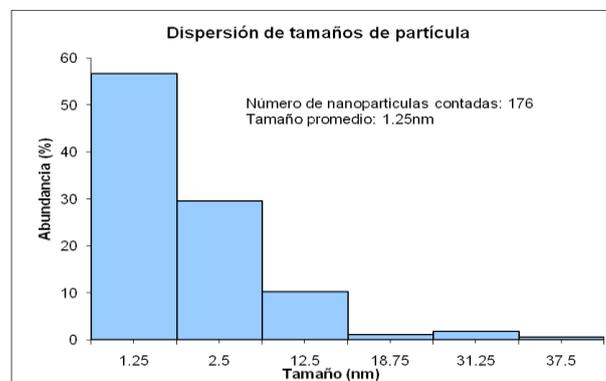


Imagen 2 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con NaBH_4 en H_2O como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 1**



Los cúmulos de nanopartículas obtenidos a través de la reducción con NaBH_4 no permiten la obtención de una muestra adecuada para su observación en microscopía de transmisión electrónica de alta resolución, por lo que no se reporta este estudio para este caso en particular.

Más adelante se observan las imágenes de HR-TEM de la disolución donde se utilizó citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como agente reductor, ya que las nanopartículas obtenidas presentan una mayor dispersión coloidal, lo que facilita la realización de la muestra utilizada para microscopía de alta resolución.

Del sólido recuperado se realiza una refracción de Rayos X de polvos, obteniéndose el espectro mostrado en la imagen 3.

Difracción de rayos X

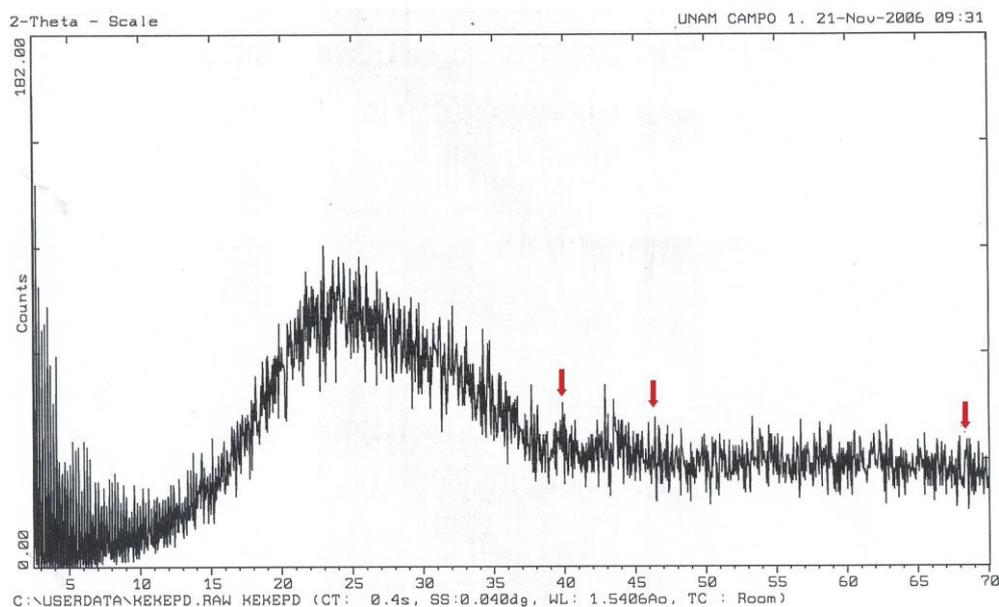


Imagen 3 Difractograma de Rayos X de polvos obtenidos de la muestra tratada con NaBH_4 en H_2O como disolvente.

Debido a que la muestra de sólido obtenido es pequeña se observa una banda muy ancha centrada alrededor de 25, esta banda es característica de análisis con cantidades pequeñas de soluto o en análisis realizados de compuestos en escala nanométrica. A pesar de la señal ancha es posible apreciar señales características de

la obtención de Pd(0), las cuales se encuentran señaladas con flechas rojas y se encuentran en los valores de 2θ de 40, 47 y 68.5 respectivamente, con un tamaño promedio de nanopartícula de 25 nm, que coincide o se aleja en un 5% de los valores obtenidos por microscopia electrónica. Estos resultados nos permiten concluir que se están obteniendo nanopartículas de Pd(0) que se confirman con los resultados obtenidos del UV-vis con la desaparición completa de la señal correspondiente a la especie de Pd(II).

Resultados obtenidos para la reducción química con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

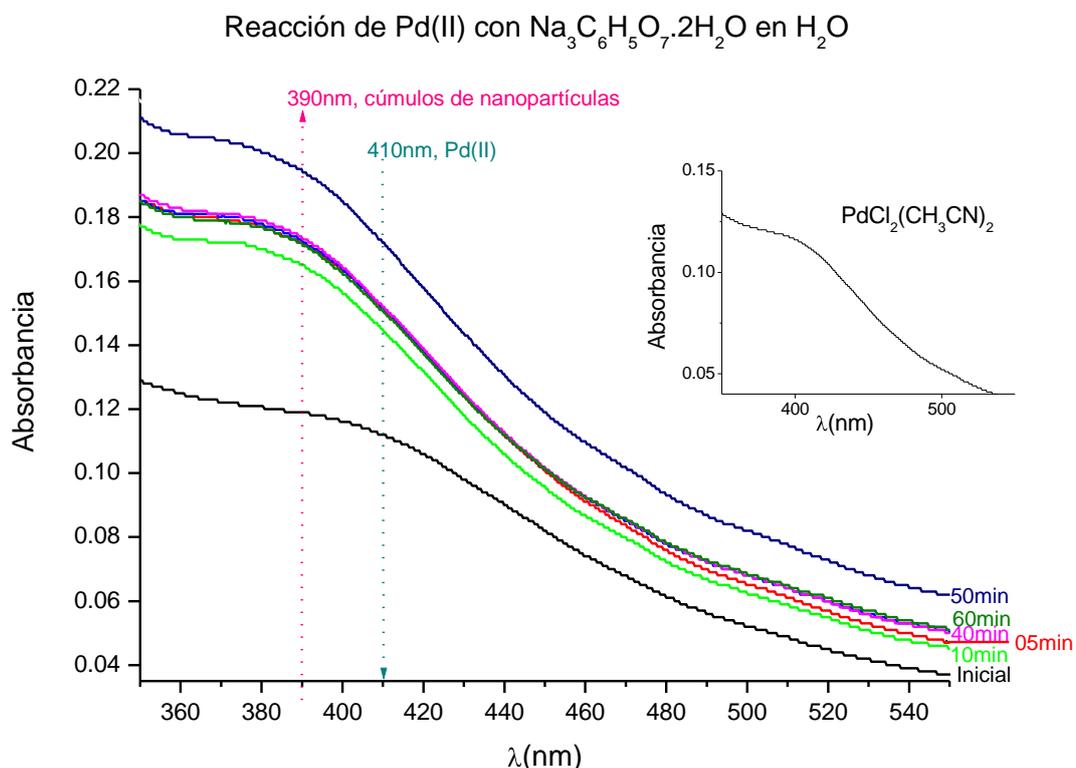
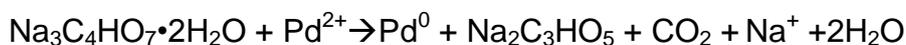


Gráfico 2. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en H_2O como disolvente.

Reacción:



Se agrega a la disolución de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, un exceso de citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (1:10) para llevar a cabo la reducción del Pd(II) a Pd(0), obteniéndose los resultados mostrados en el **Gráfico 2**, donde es posible apreciar la señal (hombro) ancha alrededor de 400nm correspondiente al espectro de la sal de inicio en dispersión acuosa. Dicha señal va disminuyendo conforme avanza en tiempo de reacción, ya que el citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es un reductor más débil que el NaBH_4 , se favorece el estado coloidal de esta dispersión, manteniéndose de manera homogénea durante el tiempo de experimentación, lo que permite la observación clara de la aparición de la banda ancha alrededor de 390, característica de los cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸.

Para este caso la coloración de la dispersión pasa de un amarillo paja a un amarillo ligeramente anaranjado más intenso, que a los 60 minutos de experimentación pasa a una coloración ámbar muy marcada y, a su vez, comienza a presentar un precipitado de coloración ámbar que fue recolectado para realizar el correspondiente análisis de Rayos X de polvos.

En las imágenes 3 y 4 de TEM es posible la observación de la formación de cúmulos de nanopartículas de Pd(0) siendo el tamaño promedio de 1.875 nm.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica

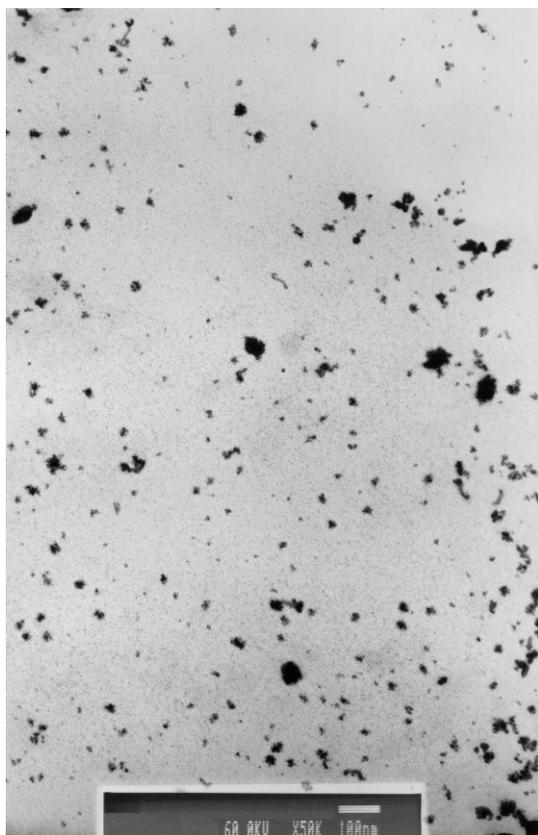


Imagen 4 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en H_2O como disolvente.

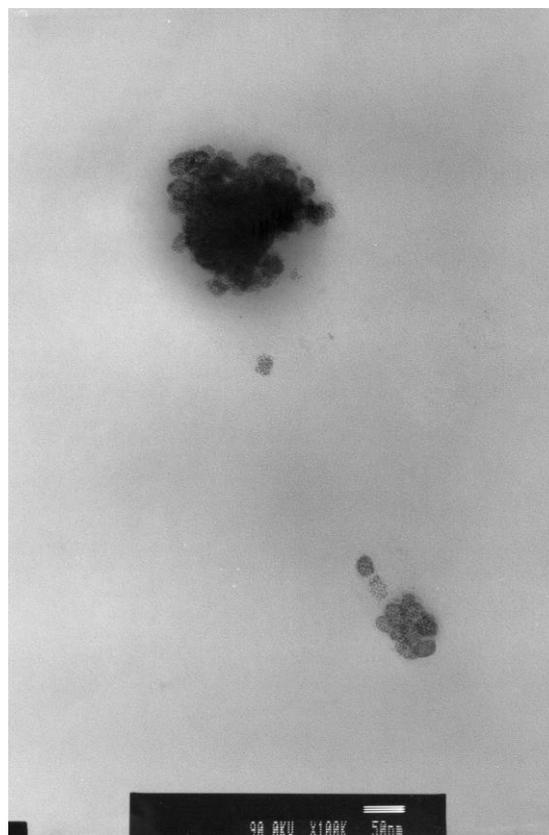
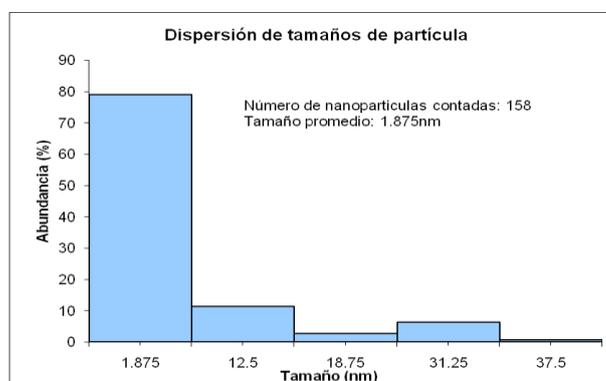


Imagen 5 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en H_2O como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 4**



La dispersión coloidal presentada permite realizar una muestra óptima para el análisis a través de microscopia de transmisión electrónica de alta resolución, obteniéndose las imágenes mostradas en **6**.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica de alta resolución.

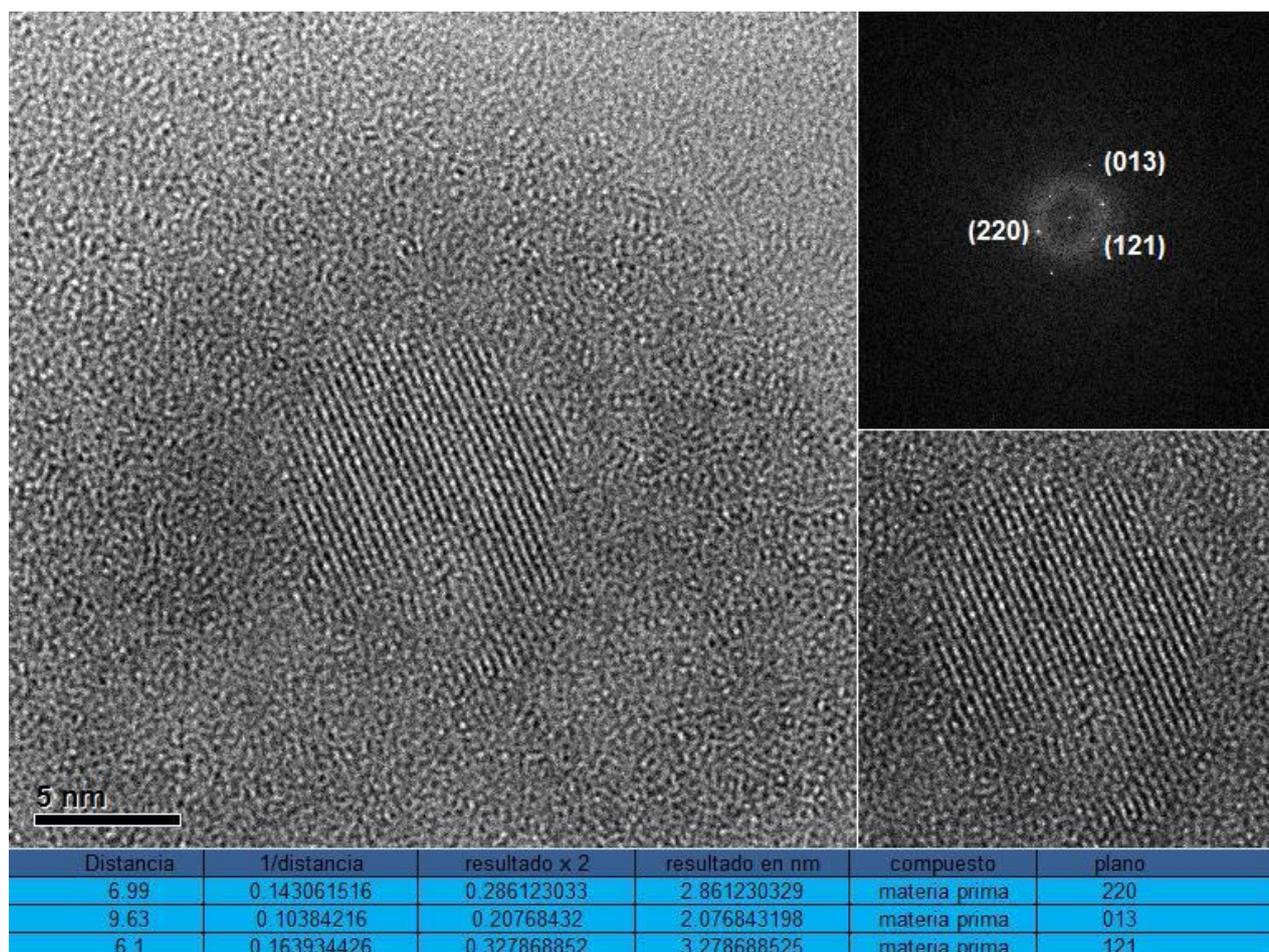


Imagen 6 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, reducción con citrato de sodio dihidratado($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en H_2O como disolvente.

Del análisis de las imágenes de HR-TEM así como de las difracciones electrónicas obtenidas, se puede decir que lo obtenido son nanopartículas de la materia prima utilizada, posiblemente se deba a la baja capacidad del citrato de sodio dihidratado($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para realizar una reducción de Pd (II) a Pd (0) en agua

como disolvente. Es importante mencionar que el análisis de HR-TEM no es concluyente sobre el estado de la muestra, ya que sólo es una observación puntual de la misma.

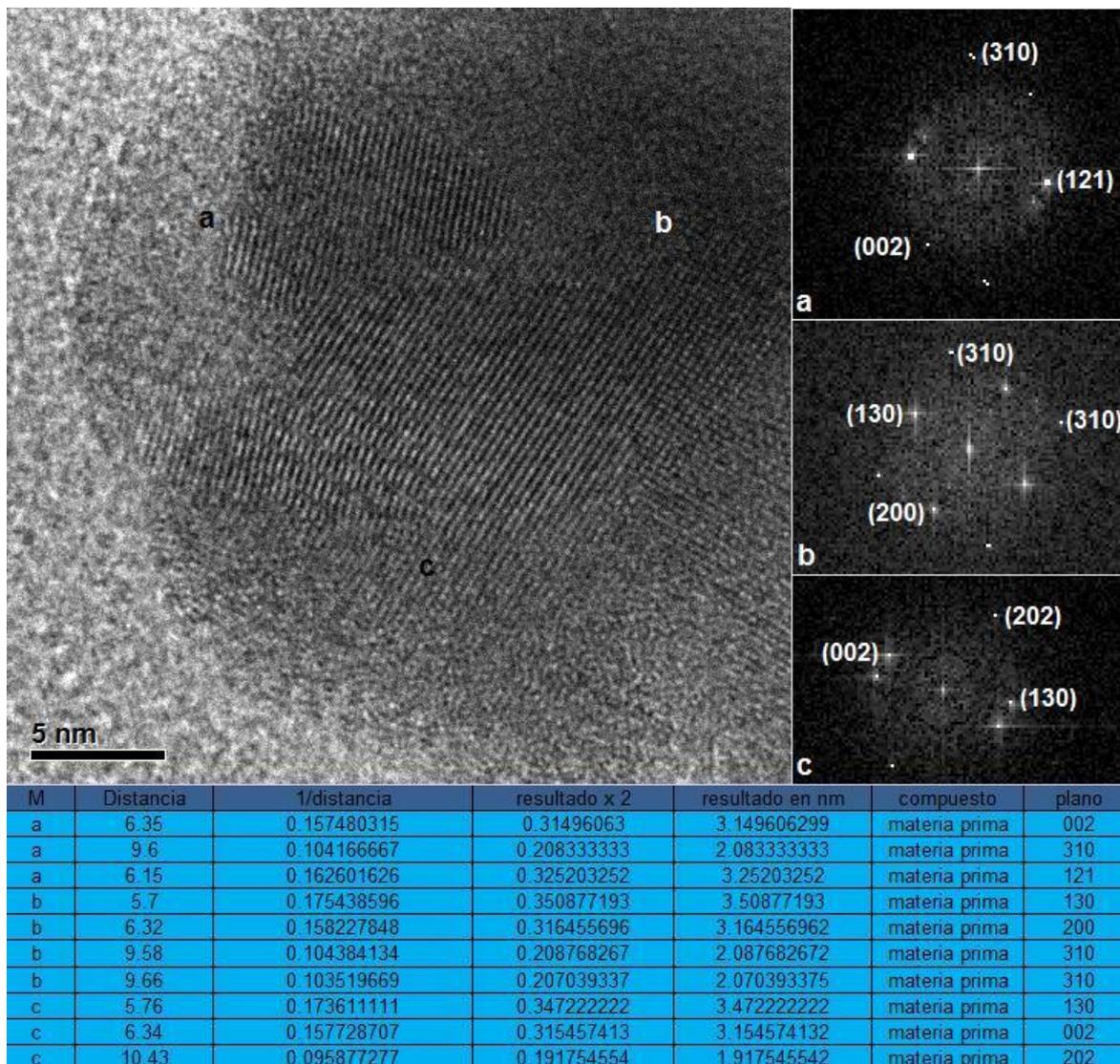


Imagen 7 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución. Reducción con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en H_2O como disolvente.

Tanto la Imagen 6 como la Imagen 7 obtenidas de campos distintos muestran el mismo resultado. Cabe mencionar que en el frasco se apreciaba una buena cantidad de citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) no disuelto, por lo que es posible

pensar que el citrato de sodio dihidratado($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) no logra la reducción de la materia prima, en estas condiciones de reacción.

Del sólido obtenido se realiza una difracción de rayos X de polvos mostrando de manera concluyente la presencia de nanopartículas de materia prima, lo que confirma que el citrato de sodio dihidratado($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) no logra una reducción de la materia prima, si no que no permite la formación de óxido de paladio encontrado en la muestra testigo, debido a una efecto protector, en el que los iones de citrato y sodio rodean a la sal de paladio(II) y evitan una reacción con el oxígeno del agua. Se ha visto en la literatura que para la obtención de nanopartículas de $\text{Ag}(0)$ se emplea citrato de sodio, pero a temperatura de ebullición del agua⁹, por lo que, al parecer se necesita de una energía mayor para activar la reducción con el citrato, lo que puede verse en el caso del empleo de radiación ultrasónica, aunque sea de manera parcial, en los resultados que se discuten mas adelante.

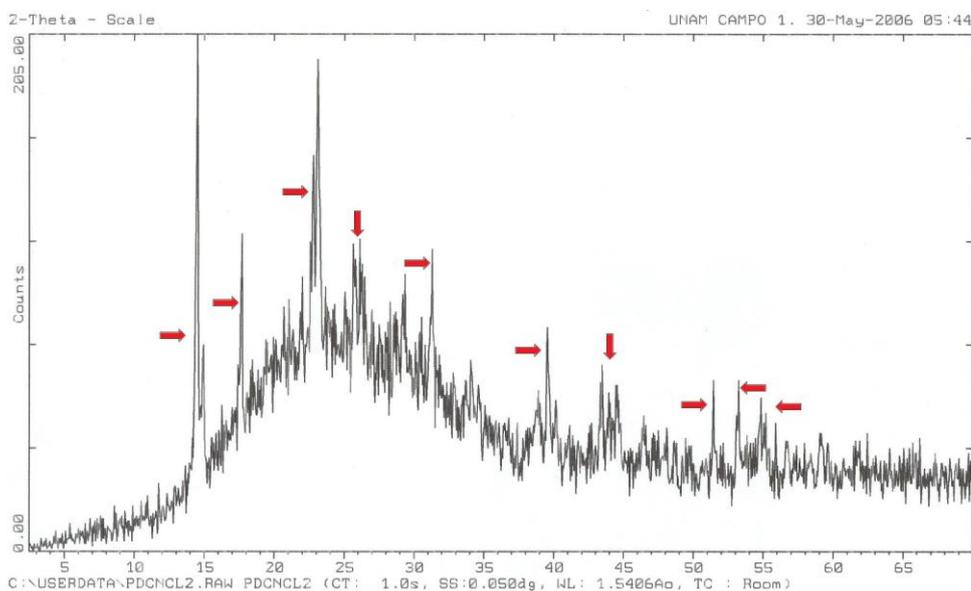


Imagen 8 Difractograma de Rayos X de polvos obtenidos de la muestra tratada con citrato de sodio dihidratado($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en H_2O como disolvente.

Del difractograma de la imagen 8, se pueden observar las señales marcadas con flechas rojas que corresponden a la materia prima en dispersión coloidal y en escala nanométrica. La imagen 9 muestra el difractograma de la materia prima en su estado cristalino no nanométrico.

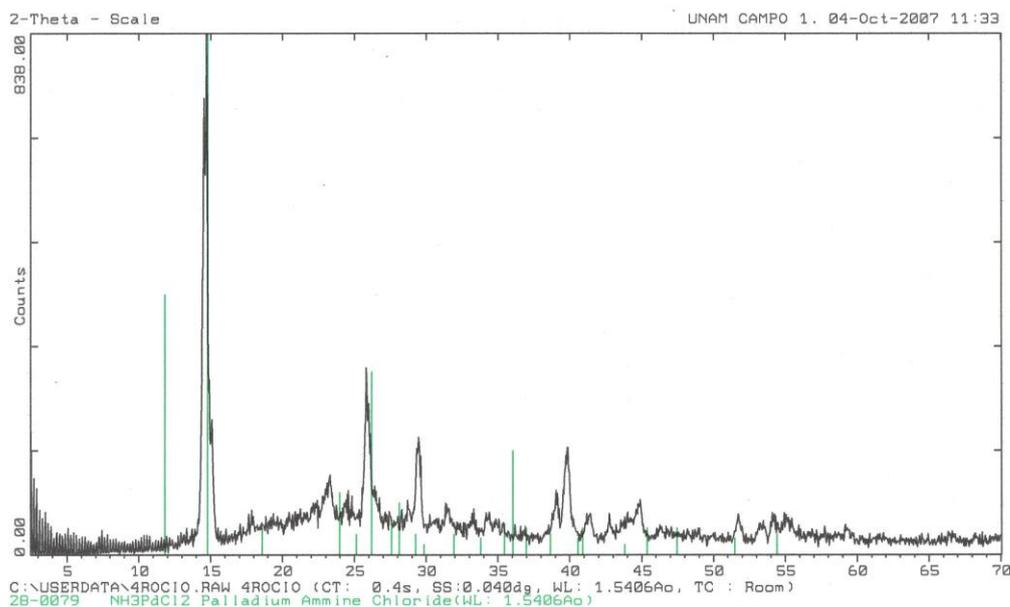


Imagen 9 Difractograma de Rayos X de polvos de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ utilizado como materia prima.

Estos resultados nos permiten concluir que el citrato de sodio didihidratado previene la formación de PdO en agua como disolvente, favoreciendo la formación de nanopartículas de materia prima.

Resultados obtenidos para el tratamiento con Radiación Ultrasónica

Se coloca la disolución de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en contacto con la sonda ultrasónica en pulsos de 10 minutos, a 30% de amplitud para llevar a cabo la reducción del Pd(II) a Pd(0), obteniéndose los espectros de absorción electrónica mostrados en el **Gráfico 3** donde se observa la marcada desaparición de la banda alrededor de 410nm correspondiente a Pd(II), así como la aparición de una nueva banda en 390nm en tiempos posteriores, banda característica de los cúmulos de nanopartículas.⁸ Sin

embargo es posible apreciar que no hay una total desaparición de la señal encontrada alrededor de 400 nm, por lo que no es posible descartar la presencia de la especie de Pd(II) de la disolución.

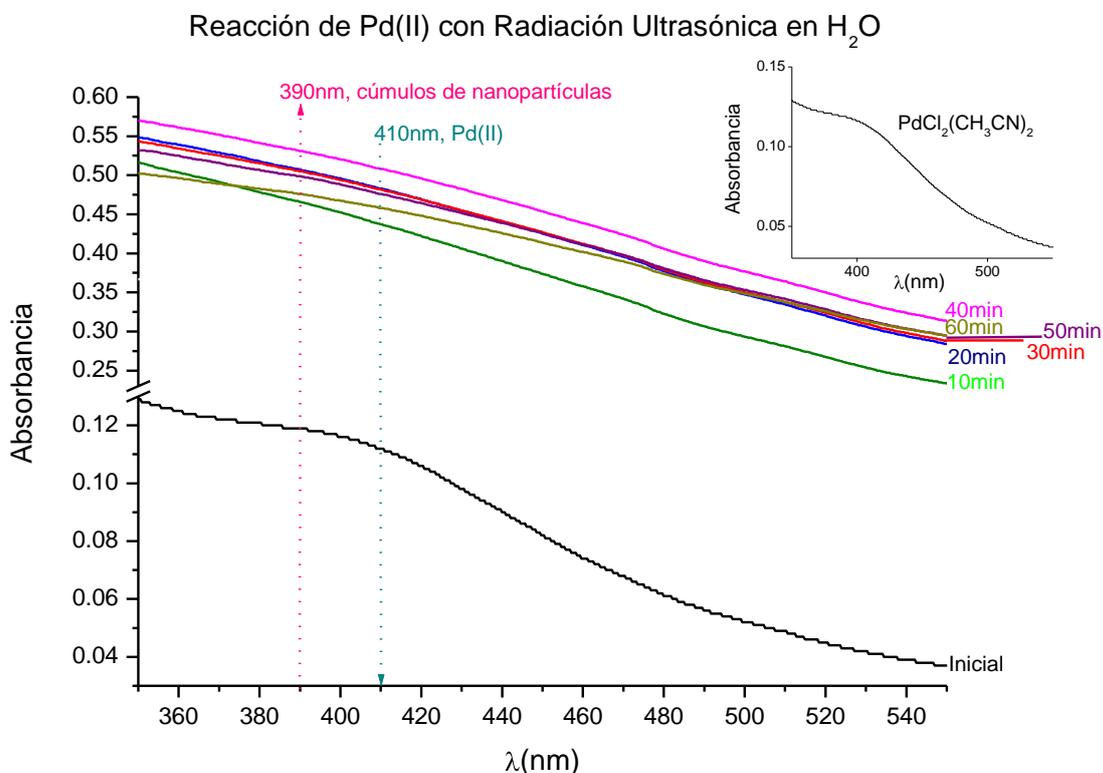


Gráfico 3. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con Radiación Ultrasónica en H₂O como disolvente.

La coloración de la dispersión presenta un cambio de amarillo paja a amarillo oscuro; a lo largo del tiempo de experimentación comienza a tomar una coloración ámbar y presenta un precipitado color café oscuro (nuevamente, la coloración del precipitado café para especies de Pd(II), diferente del sólido negro correspondiente a especies de Pd(0)) de apariencia poco compacta; a los 60 minutos el precipitado café se acumula en el fondo del frasco permitiendo observar la coloración de la disolución similar al amarillo paja de la dispersión inicial pero con una intensidad menor. Esto confirma lo observado en el Gráfico 3, que coincide con lo concluido previamente al relacionar la presencia de la especie de Pd(II) con la coloración amarillo paja presente

en todas las disoluciones iniciales; de esta manera podemos concluir que la reducción asistida con radiación ultrasónica no se lleva a cabo de manera completa.

De la dispersión resultante, se toma una muestra y se coloca sobre una rejilla de cobre cubierta de colodión-carbón utilizada para la realización de microscopía de transmisión electrónica.

De la **imagen 10** y **11** de TEM es posible la observación de la formación de cúmulos de nanopartículas, siendo el tamaño promedio de 3.125 nm, éstas forman cúmulos más grandes que a su vez forman cúmulos aún más grandes debido a la subsecuente agregación de los mismos.

Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica

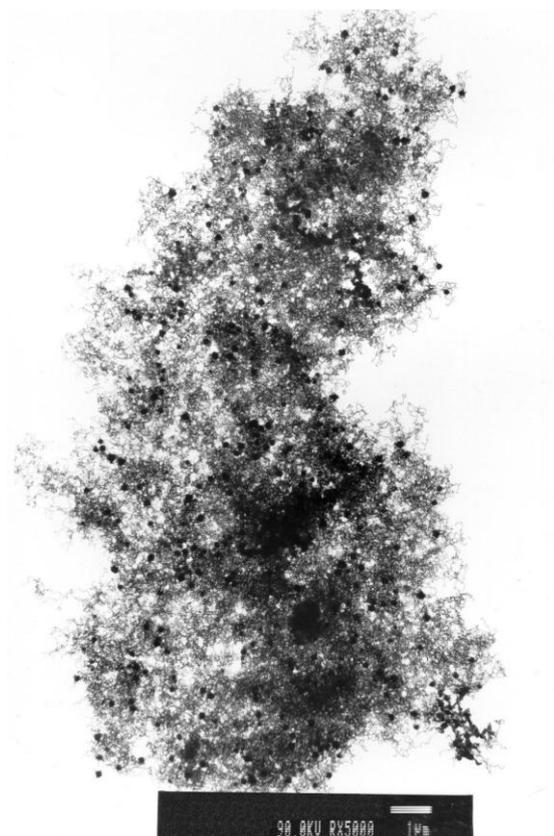


Imagen 10 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción asistida con radiación ultrasónica, en H₂O como disolvente.

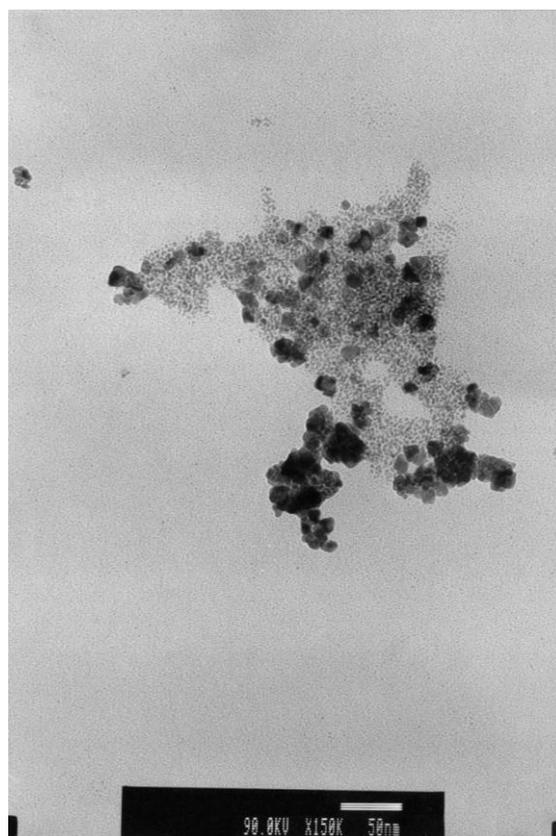
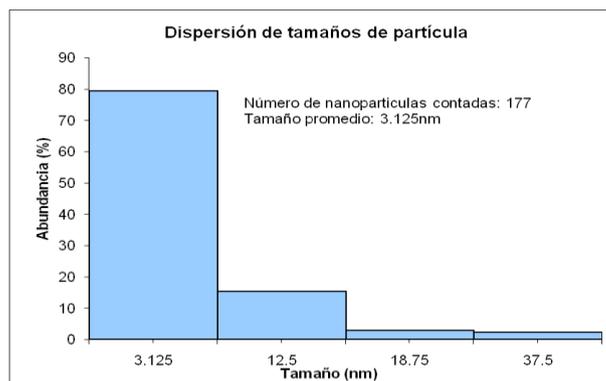


Imagen 11 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción asistida con radiación ultrasónica, en H₂O como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 10**



Por efectos prácticos no se realiza un análisis de HR-TEM en todas las muestras obtenidas, por lo que sólo se realiza para aquellas cuya facilidad de manejo y apreciación permiten una muestra adecuada para dicho estudio.

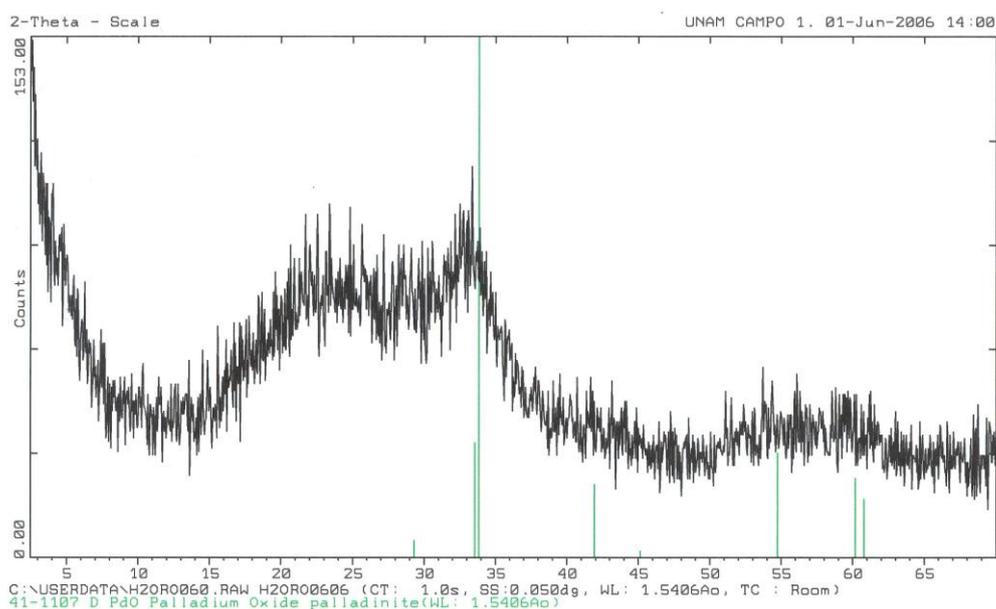


Imagen 12 Difractograma de Rayos X de polvos obtenidos de la muestra asistida con radiación ultrasónica en H₂O como disolvente.

Sin embargo, la cantidad de sólido obtenido para esta muestra permite la realización de un análisis de Rayos X de polvos, que se presenta en la Imagen 12, en donde se observan las señales marcadas con líneas verdes, correspondientes a óxido de paladio, Con un tamaño promedio de nanopartícula de 30 nm, que coincide o se aleja en un 4% de los valores obtenidos por microscopía electrónica. De esta manera la reducción de la sal de paladio agregada hacia nanopartículas de Pd(0) se descarta,

permitiendo concluir que se lleva a cabo una reacción de sustitución de la materia prima generando nanopartículas de PdO.

Resultados obtenidos para el tratamiento con Radiación Ultravioleta

En el Gráfico 4, se aprecia la aparición de la señal alrededor de 390 nm la cual corresponde a la formación de cúmulos de nanopartículas de Pd(0), sin embargo, la presencia de la especie de Pd(II) no puede ser descartada, ya que se observa una banda de intensidad media alrededor de 400 nm que ensancha la señal dificultando su análisis.

La coloración de la dispersión presenta un cambio de amarillo paja a ámbar, presentando a su vez cierta turbidez, la cual desaparece a lo largo del análisis para dar lugar a la formación de un precipitado de coloración café (posibles especies de Pd(II)), dejando la dispersión coloidal con una coloración ámbar al tiempo de 60 minutos de la experimentación.

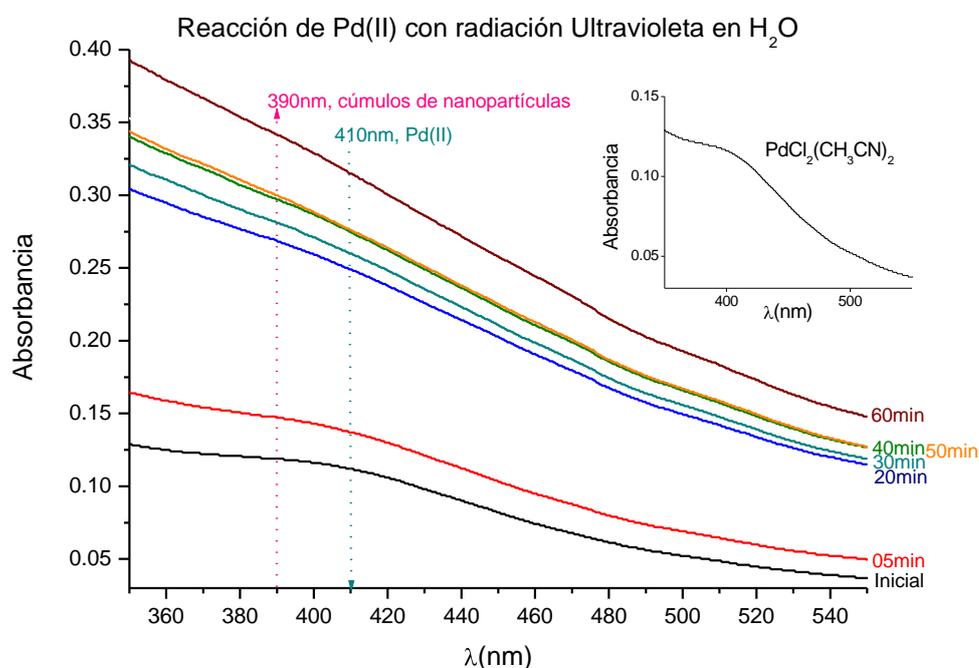


Gráfico 4. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reducción de Pd(II) asistida con Radiación Ultravioleta en H₂O como disolvente.

De las imágenes **13**, **14** y **15** es posible apreciar la formación de cúmulos regulares esféricos formados por nanopartículas cuyo tamaño promedio es de 2 nm; el arreglo espacial que muestran es más organizado que en el resto de la partículas obtenidas en el estudio en H₂O como disolvente; ésto se puede deber a que la radiación ultravioleta favorece una reacción de óxido-reducción lenta que permite a las nanopartículas agregarse de manera más organizada hacia una estructura espacialmente favorecida, como es el caso de pequeñas “fibras” compuestas de cúmulos de nanopartículas formados de nanopartículas más pequeñas, hecho que favorece la dispersión coloidal por un tiempo mayor a las demás muestras; a su vez, la formación de estas “fibras” explica la apariencia poco compacta del sólido presente en la dispersión al tiempo final de la experimentación.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica

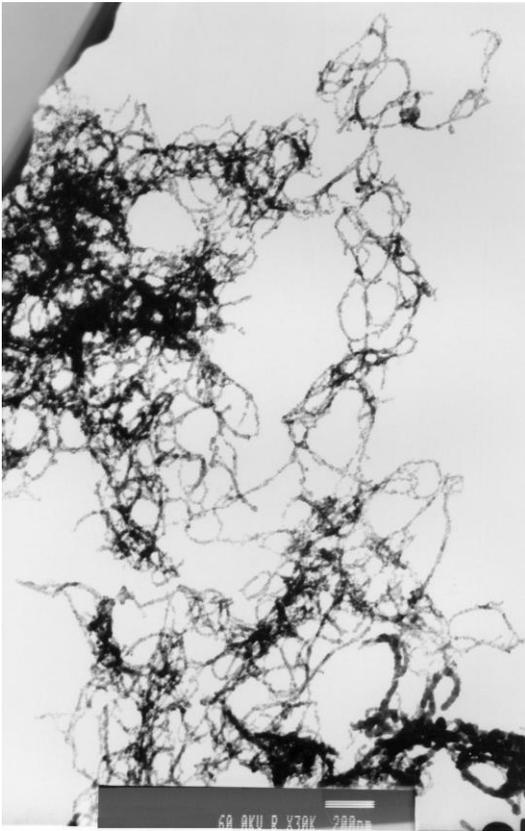


Imagen 13 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción asistida con radiación ultravioleta en H_2O como disolvente.

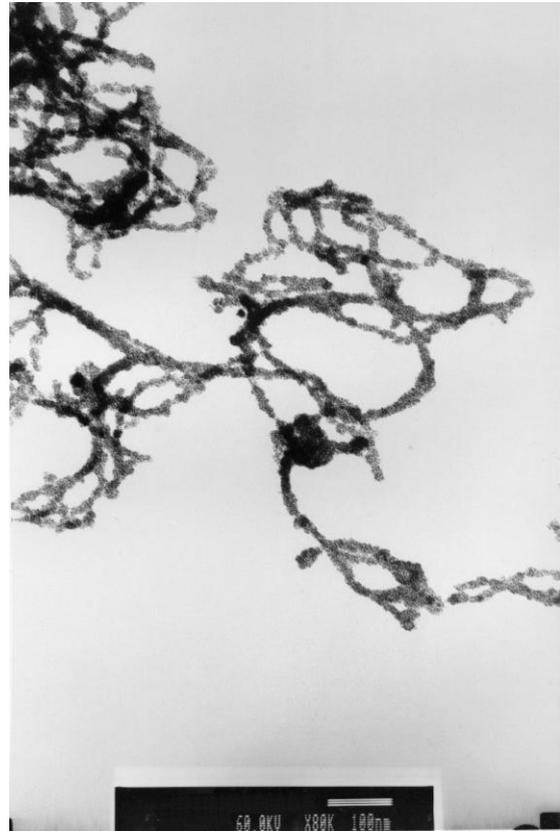


Imagen 14 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción asistida con radiación ultravioleta en H_2O como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 13**

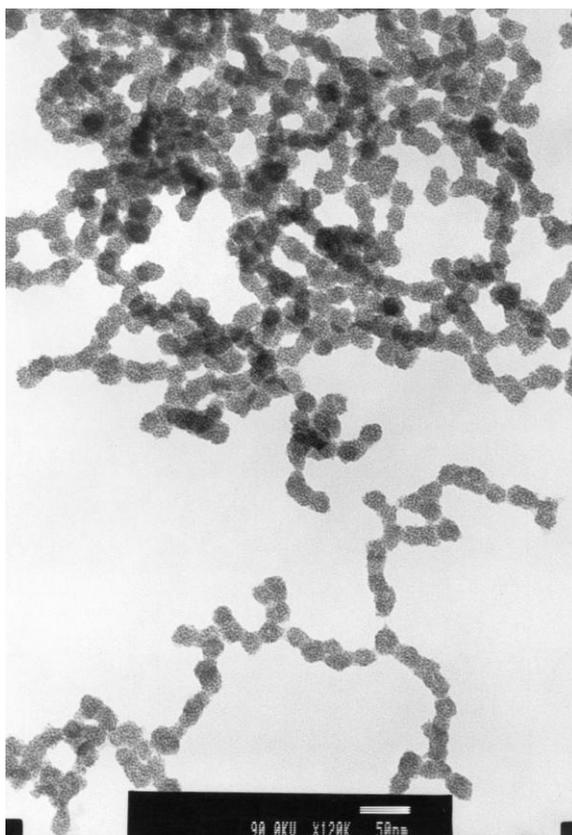
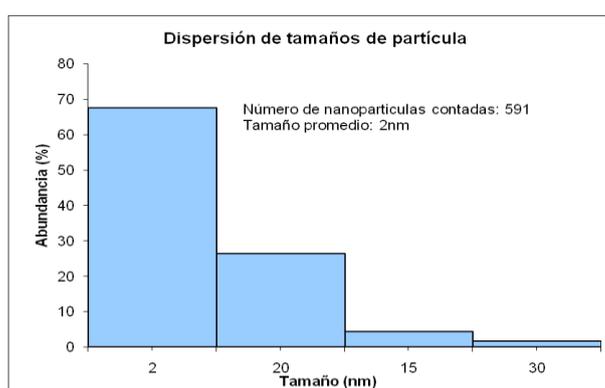


Imagen 15 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción asistida con radiación ultravioleta en H₂O como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 14**.



El análisis del sólido obtenido a través de rayos X de polvos presenta un difractograma de difícil interpretación, sin embargo la coloración del sólido obtenido, así como del

difractograma sugiere la posible formación de nanopartículas de óxido de paladio, similares a las obtenidas con la asistencia de la radiación ultrasónica.

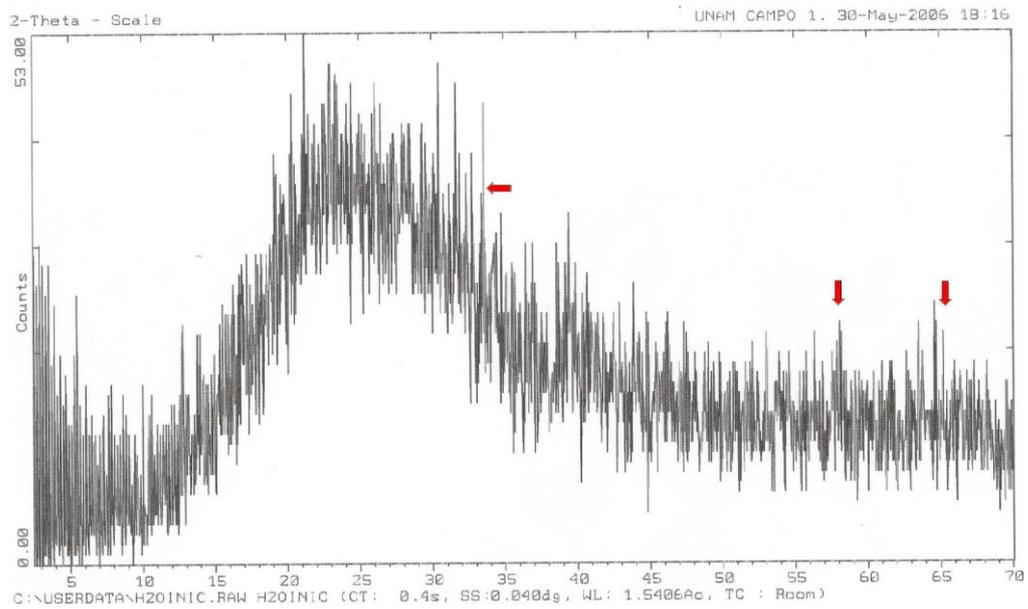


Imagen 16 Difractograma de Rayos X de polvos obtenidos de la muestra asistida con radiación ultravioleta en H₂O como disolvente.

Resultados obtenidos para la muestra Testigo

Esta muestra se monitorea para tener un control y observar los efectos del disolvente y/o algún otro agente reductor externo sobre las muestras tratadas.

Del Gráfico 5 aparentemente, se observa la formación de cúmulos de nanopartículas de Pd(0), análisis posteriores descartan el estado de oxidación del paladio como Pd(0), y confirman la presencia de nanopartículas de óxido de paladio.

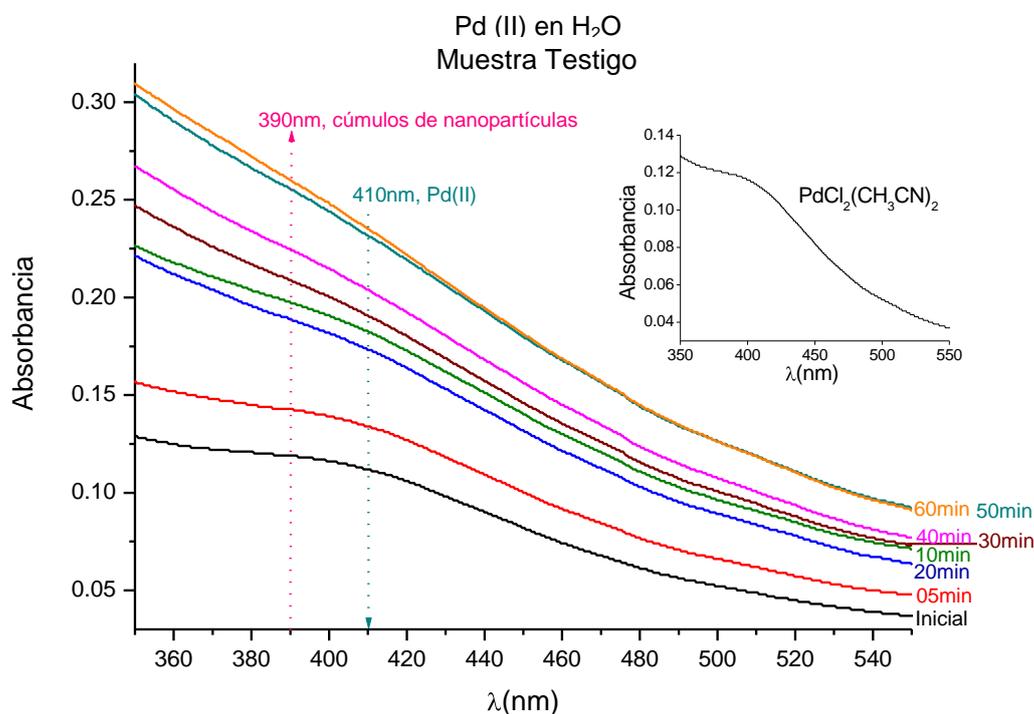
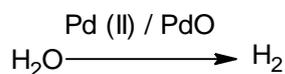


Gráfico 5. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la posible reacción de Pd(II) en H₂O como disolvente. (Muestra Testigo)

Reacción propuesta de la materia prima en el disolvente:



Es relevante comentar que la coloración de las disoluciones pasa de un amarillo claro a un café pronunciado, el cual a lo largo del tiempo de almacenamiento presenta una precipitación de igual coloración; la dispersión mantiene una coloración café claro translúcida y se conserva así.

Como se menciona el análisis de la muestra tratada con NaBH_4 el precipitado obtenido presenta una coloración gris oscura lo cual es indicativo de $\text{Pd}(0)$, la coloración café de la muestra testigo a la cual no se agregó un agente reductor nos permite suponer la obtención de PdO .

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica

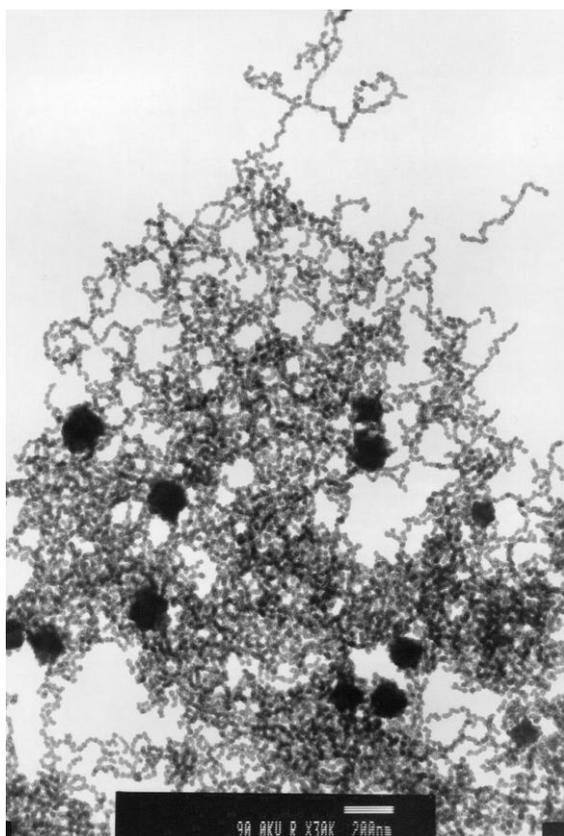


Imagen 17 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, muestra testigo en H_2O como disolvente.

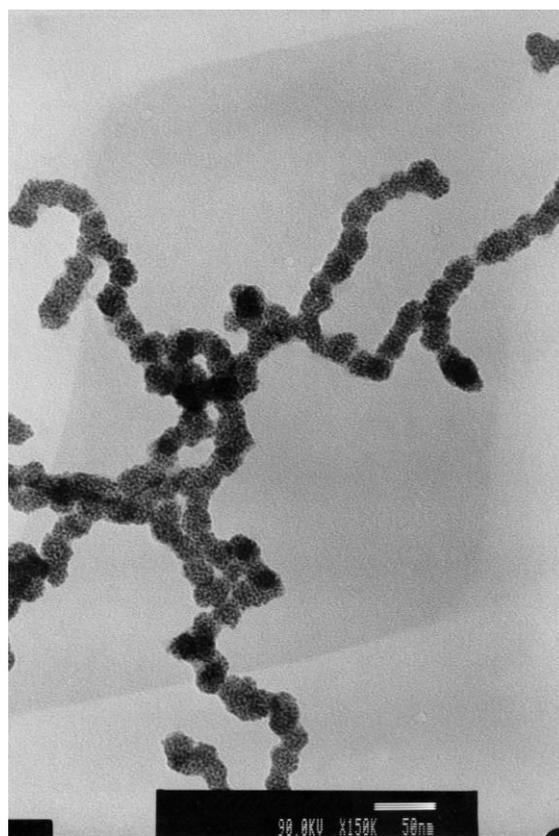
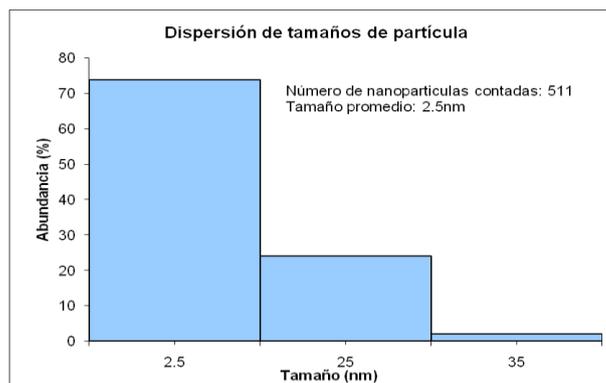


Imagen 18 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, muestra testigo en H_2O como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 17**.



En las imágenes **17** y **18** se puede apreciar la formación de cúmulos de nanopartículas pequeñas de tamaño promedio de 0.7147 nm, que a su vez forman “fibras” de nanopartículas, lo que favorece la dispersión coloidal de la muestra; del análisis de Rayos X de polvos de esta muestra podemos concluir que las nanopartículas obtenidas no son de Pd(0), sino de óxido de paladio (PdO) Con un tamaño promedio de nanopartícula de 30 nm, que coincide en un 5% de los valores obtenidos por microscopia electrónica.

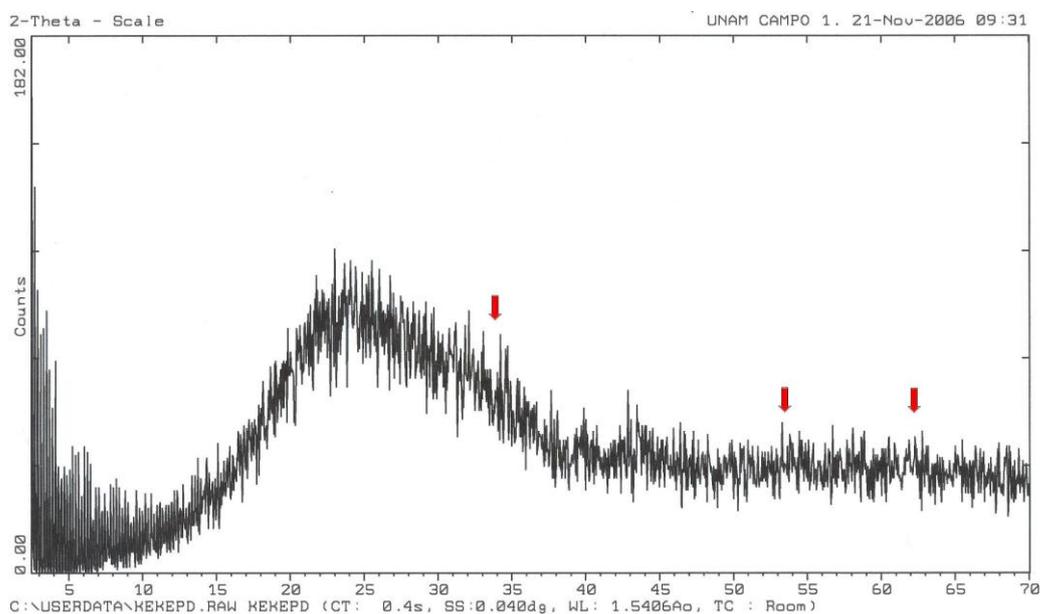


Imagen 19 Difractograma de Rayos X de polvos obtenidos de la muestra testigo en H₂O como disolvente.

Este resultado era de esperarse ya que no se agregó ningún agente reductor externo que favoreciera la reducción del Pd(II) a Pd(0), además de que la muestra se

encontraba expuesta al Oxígeno ambiental, por lo que la obtención de PdO era de esperarse.

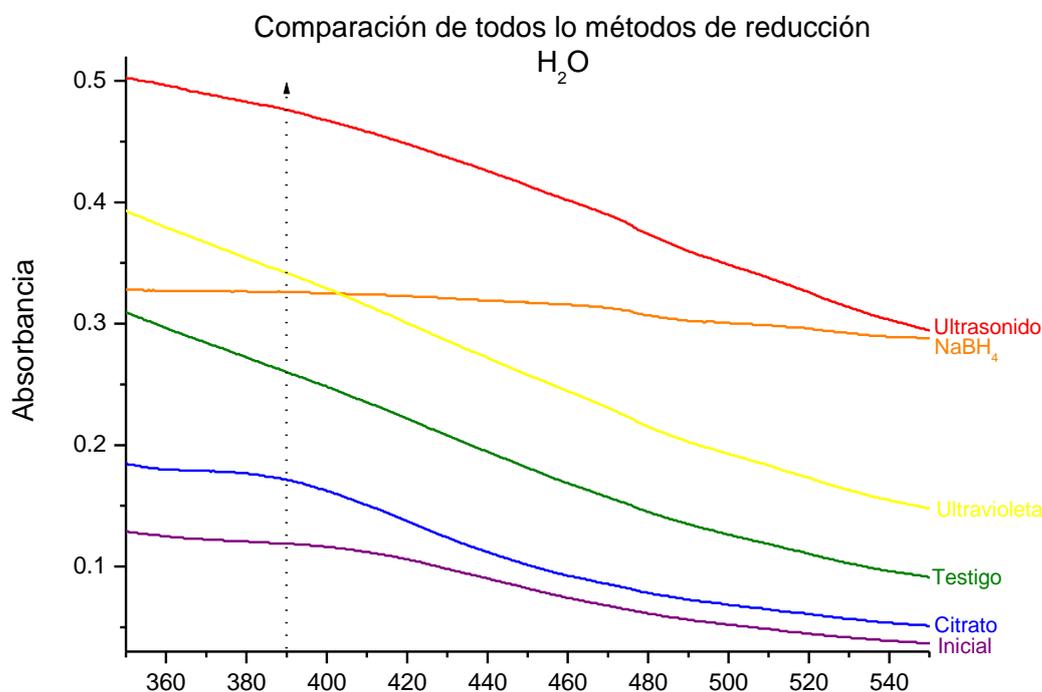


Gráfico 6. Comparación del monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta-visible de la reducción de Pd(II) con los distintos agentes reductores en H₂O como disolvente.

Del Gráfico 6 se observa que la banda de absorción correspondiente a los cúmulos de nanopartículas de Pd(0) es más evidente en la reacción de reducción en la que se empleó citrato de sodio dihidratado; sin embargo, del análisis de las técnicas de caracterización empleadas, se concluye que los cúmulos de nanopartículas obtenidos son de materia prima. Para el caso del NaBH₄, se observa experimentalmente la precipitación de los cúmulos de nanopartículas de Pd(0), lo que disminuye la intensidad de la señal esperada en 390 nm; el análisis del difractograma del sólido obtenido de esta muestra nos permite confirmar la presencia de nanopartículas de Pd(0) en cúmulos grandes y poco homogéneos. Para el caso de ultrasonido se observa que la dispersión coloidal cuenta con las dos especies de Pd (Pd(II) y cúmulos de

nanopartículas de Pd(0)), lo que ensancha notoriamente la señal obtenida. Del análisis del sólido obtenido se concluye que la formación de las nanopartículas son de PdO, por lo que no se lleva a cabo una reducción si no una sustitución; que, adicionalmente, no es completa. En el caso de la fotorreducción, se observa la obtención de cúmulos de nanopartículas de Pd(0), sin embargo, la presencia de Pd(II) en la dispersión coloidal no puede ser eliminada, así mismo sucede con la dispersión utilizada como testigo, no obstante, en ésta última; la formación de cúmulos no se ve favorecida de igual manera, además la coloración de la dispersión presenta un cambio a un café pronunciado, siendo ésta coloración café la que se obtiene para las muestras donde el sólido resultante fue determinado como óxido de paladio. El único caso donde se obtuvieron nanopartículas de Pd(0) como el producto mayoritario, es la muestra tratada con el agente reductor fuerte (NaBH_4) donde inclusive la precipitación es de coloración negra.

Obtención de nanopartículas en DMF como disolvente.

Resultados obtenidos para el tratamiento con NaBH₄

Se aprecia del Gráfico 7 la aparición de una señal (hombro) alrededor de 360 nm que se asigna a los cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸; el desplazamiento de la señal característica de los cúmulos de nanopartículas de Pd(0), así como la señal de la especie de Pd(II) se debe al disolvente utilizado⁸.

Reacción:

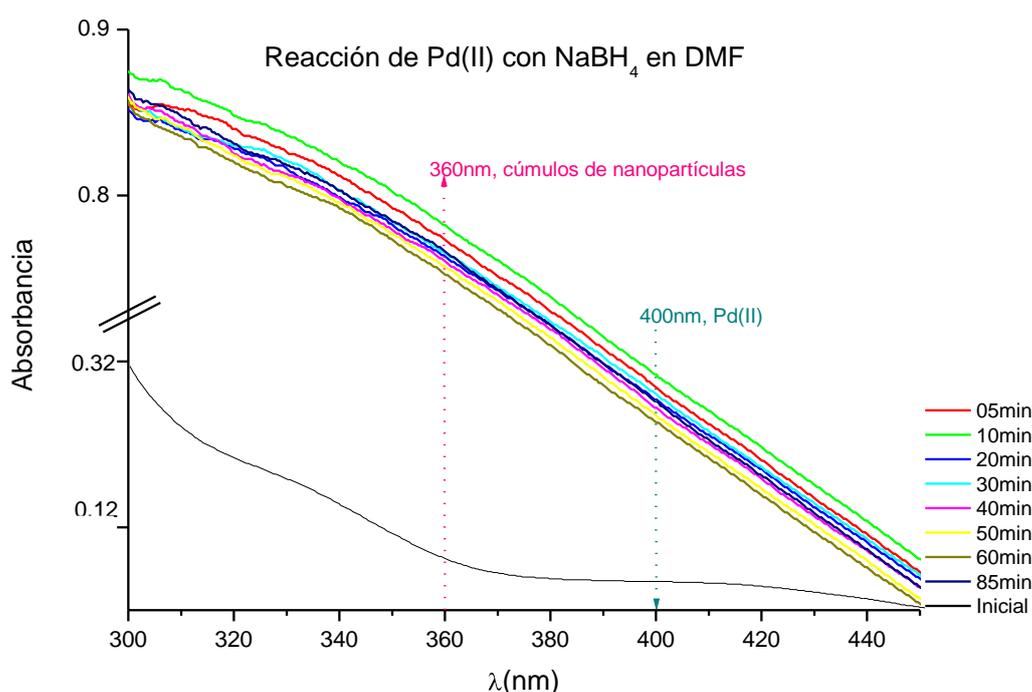


Gráfico 7. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con NaBH₄ en DMF como disolvente.

La rápida agregación de las nanopartículas y precipitación de los cúmulos generados provoca que la dispersión se torne translúcida e incolora, y al tiempo de 60

minutos de la experimentación ambas señales (de los cúmulos de nanopartículas de Pd(0) y de la especie de Pd(II)) desaparecen.

Nuevamente, se presentan algunas problemáticas debidas a la liberación de burbujas de hidrógeno molecular proveniente de la reacción de óxido-reducción entre el NaBH₄ y la sal de paladio agregada; sin embargo, al agitar ligeramente la celda de cuarzo se logra una lectura adecuada en el espectrofotómetro de absorción electrónica en la región del ultravioleta y visible.

La reacción de reducción de paladio de la especie de Pd(II) a Pd(0) presenta una mayor rapidez al llevarse a cabo en DMF como disolvente; esto es apreciable en el Gráfico 7 donde de manera abrupta la señal correspondiente a la especie de Pd(II) desaparece desde los primeros minutos de la experimentación.

El precipitado obtenido se recolecta para su estudio de Rayos X de polvos, sin embargo no fue posible la realización de este estudio debido a la cantidad obtenida de éste.

Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica

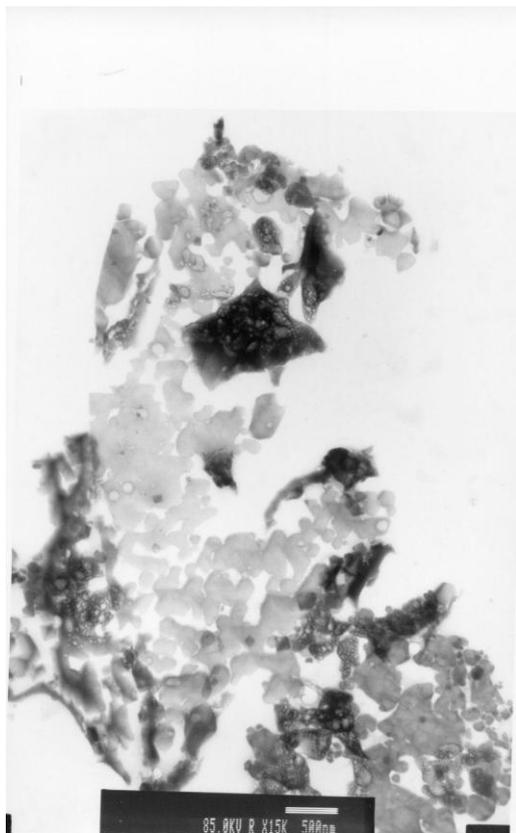


Imagen 20 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con NaBH_4 , en DMF como disolvente.

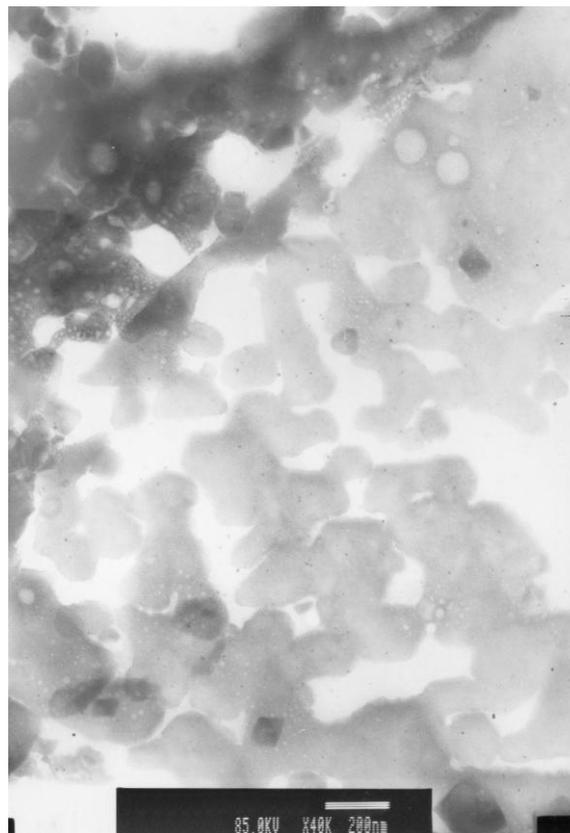


Imagen 21 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con NaBH_4 , en DMF como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 20**.

Debido a la baja calidad de las imágenes obtenidas en microscopía de transmisión electrónica, para esta muestra no es posible realizar una visualización de las nanopartículas obtenidas por lo que no se realizó el análisis de morfología y conteo de las mismas. Se presentaron algunos problemas para obtener micrografías adecuadas ya que el DMF disuelve la película de colodión-carbón presentes en las rejillas de cobre utilizadas para la microscopía y por lo mismo el análisis de alta resolución no se llevó a cabo.

Resultados obtenidos para el tratamiento con citrato de sodio dihidratado

($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Del Gráfico 8 se aprecia de manera clara la disminución de la señal (hombro) de Pd(II) presente en 420 nm y es notoria la aparición de una señal nueva alrededor de 380 nm asignable a los cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸; en el gráfico más pequeño se realiza la comparación de la dispersión inicial con la del tiempo de 60 minutos de experimentación, permitiendo así poner en evidencia de manera más clara la presencia de los cúmulos de nanopartículas obtenidos. Así mismo se observa la presencia de la especie de Pd(II) en la dispersión. La coloración amarillo paja de la dispersión final baja de intensidad pero se mantiene constante, lo que sugiere que existen ambas especies en dispersión

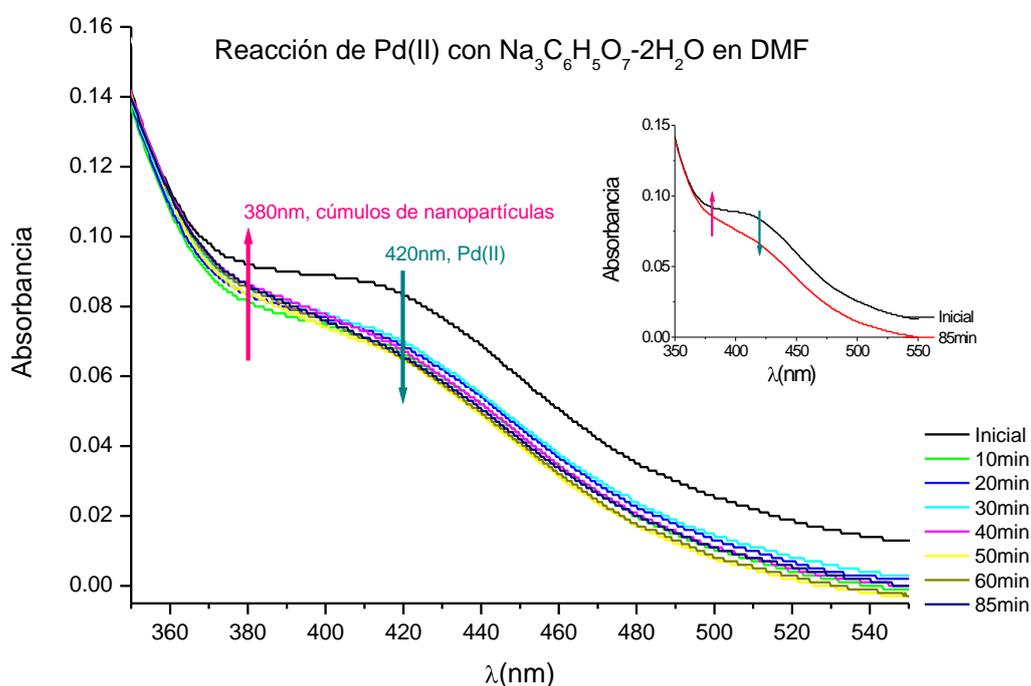


Gráfico 8. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con citrato de sodio dihidratado($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en DMF como disolvente.

Es importante mencionar que, la señal de absorción del DMF es muy intensa y cercana a 390 nm, lo que dificulta la visualización de la aparición de las señales generadas por las especies de interés (los cúmulos de nanopartículas de Pd(0) y la especie de Pd(II)).

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica

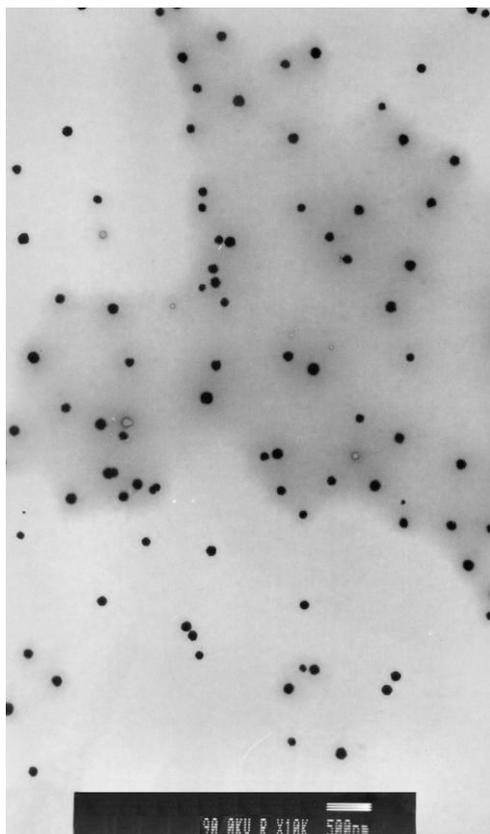


Imagen 22 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en DMF como disolvente.

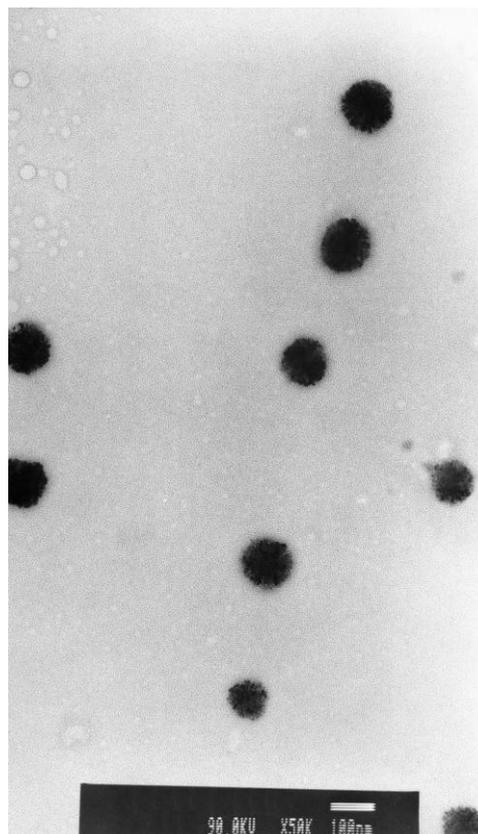
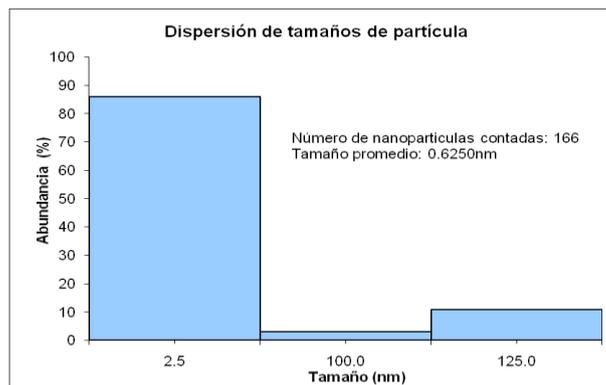


Imagen 23 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en DMF como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 22**.



En las imágenes **17** y **18** se observa la presencia de cúmulos esféricos de nanopartículas formados de nanopartículas más pequeñas, cuyo tamaño promedio es de 2nm; no fue posible obtener micrografías con un aumento mayor ya que las rejillas presentaban daños a causa del DMF y en varias ocasiones no se contó con el tiempo suficiente para realizar un mejor enfoque de los campos de interés.

Resultados obtenidos para el tratamiento con Radiación Ultrasónica

Es sencillo apreciar en el Gráfico 9 la pronunciada desaparición de la señal alrededor de 420 nm asignada a la especie de Pd(II), así como la aparición de una nueva señal alrededor de 380 nm asignable a la aparición de cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸.

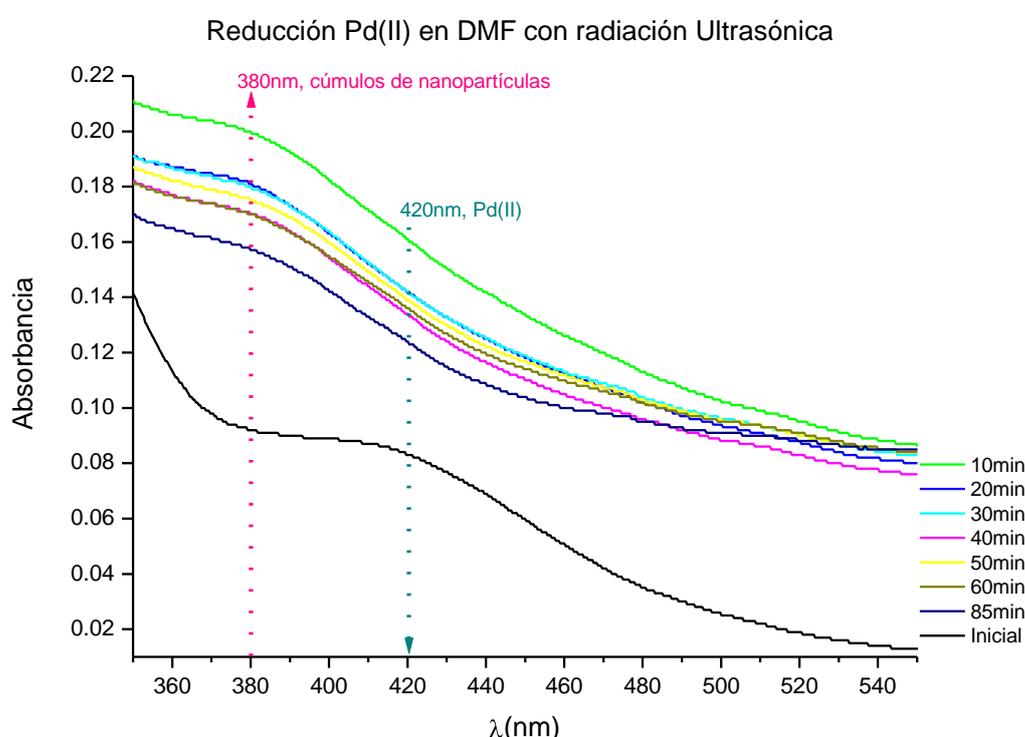


Gráfico 9. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reducción de Pd(II) asistida con Radiación Ultrasónica, en DMF como disolvente.

La coloración de la dispersión pasa de un amarillo paja a un gris intenso; a lo largo del tiempo de experimentación la coloración disminuye y cambia hacia un gris no muy pronunciado; el precipitado gris oscuro forma una aglomeración compacta la cual se envía a microscopia de transmisión electrónica.

Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica

En la imagen **25** se pueden apreciar nanopartículas grandes, de 54.3 nm, compuestas de nanopartículas más pequeñas cuyo tamaño promedio es de 2.7 nm, aglomeradas de manera irregular. Al parecer el método de radiación ultrasónica en este disolvente, favorece la reducción de la sal de paladio agregada dando lugar a cúmulos amorfos y conglomerados grandes.



Imagen 24 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción asistida con radiación ultrasónica en DMF como disolvente.

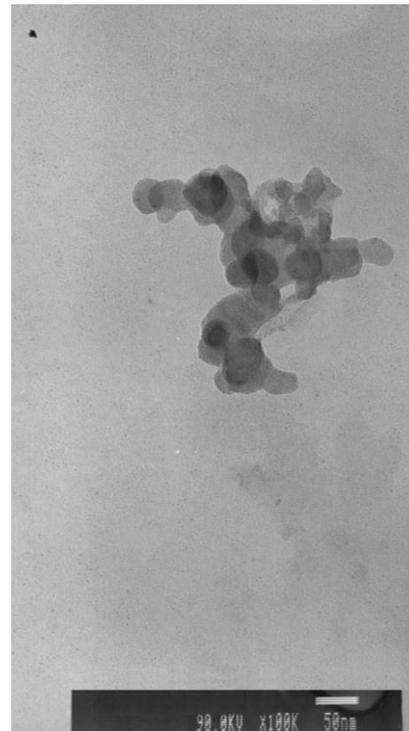
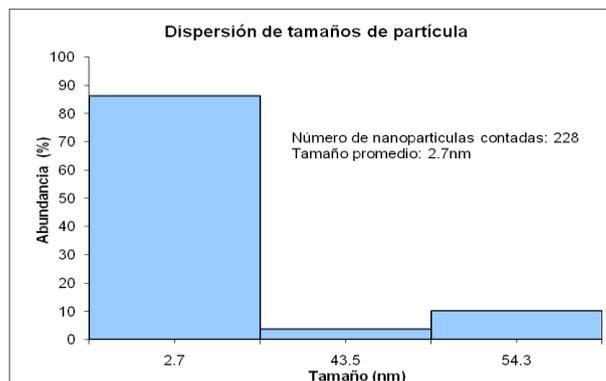


Imagen 25 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción asistida con radiación ultrasónica en DMF como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 24**



Resultados obtenidos para el tratamiento con Radiación Ultravioleta

Del Gráfico 10 es muy evidente la aparición pronunciada de una señal ancha alrededor de 380 nm asignable a la formación de cúmulos de nanopartículas de Pd(0)^{xvi}, así como la desaparición de la señal de la especie de Pd(II) cercana a los 420 nm.

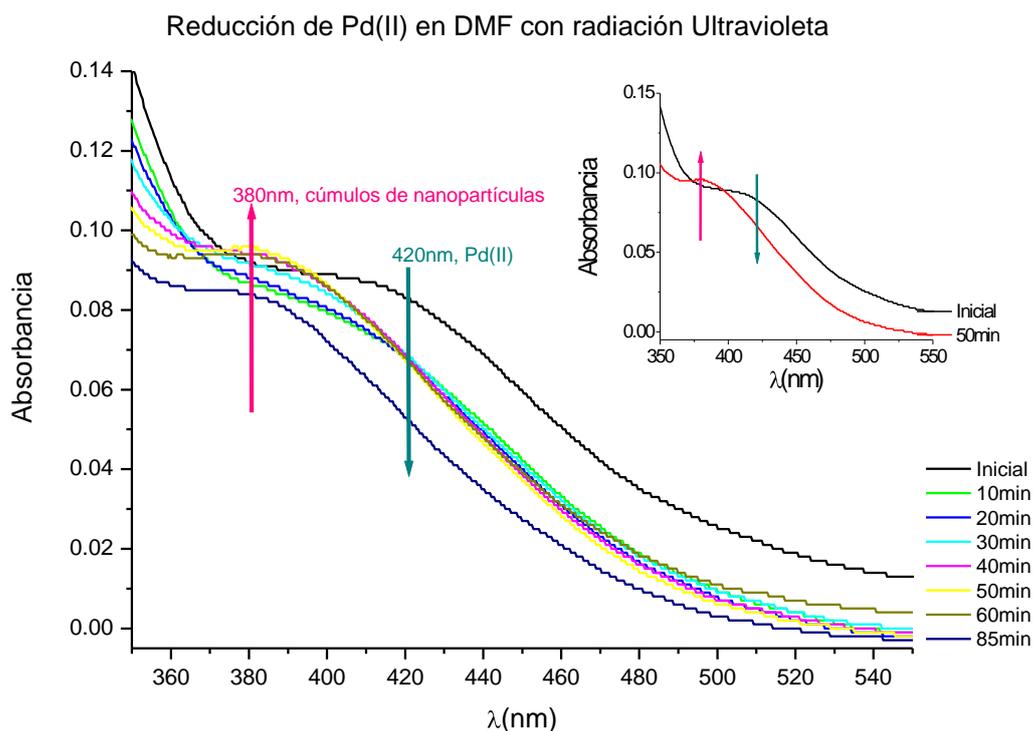


Gráfico 10. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reducción de Pd(II) asistida con Radiación Ultravioleta en DMF como disolvente.

Nuevamente se tuvieron dificultades con la microscopía de transmisión electrónica a causa de la ruptura de la membrana de colodión-carbón, por lo que la imagen obtenida no permite la realización de un gráfico de dispersión de tamaño de partícula; sin embargo si es posible observar nanopartículas muy pequeñas que forman cúmulos amorfos con un arreglo espacial parcialmente “alargadas”.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica

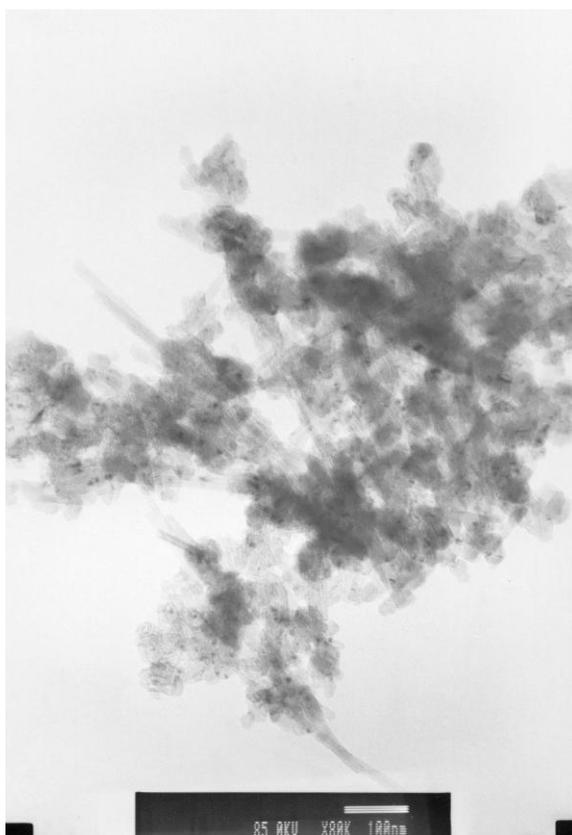
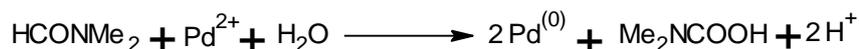


Imagen 22 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción asistida con radiación ultravioleta en DMF como disolvente.

La coloración de la muestra cambia marcadamente de un amarillo paja a un anaranjado intenso, a los 60 minutos de la experimentación se observa un precipitado con coloración grisácea y la dispersión continúa con un tono amarillento lo que no permite descartar la presencia de la especie de Pd(II) de la dispersión.

Resultados obtenidos para la muestra Testigo

Reacción propuesta^{xvii}:



En el Gráfico 11 se aprecia un pequeño desplazamiento de la absorción característica de la especie de Pd(II); sin embargo, no se observa la aparición de ninguna absorción nueva cercana a los valores donde se ha reportado la aparición de cúmulos de nanopartículas de Pd(II)^{xviii}.

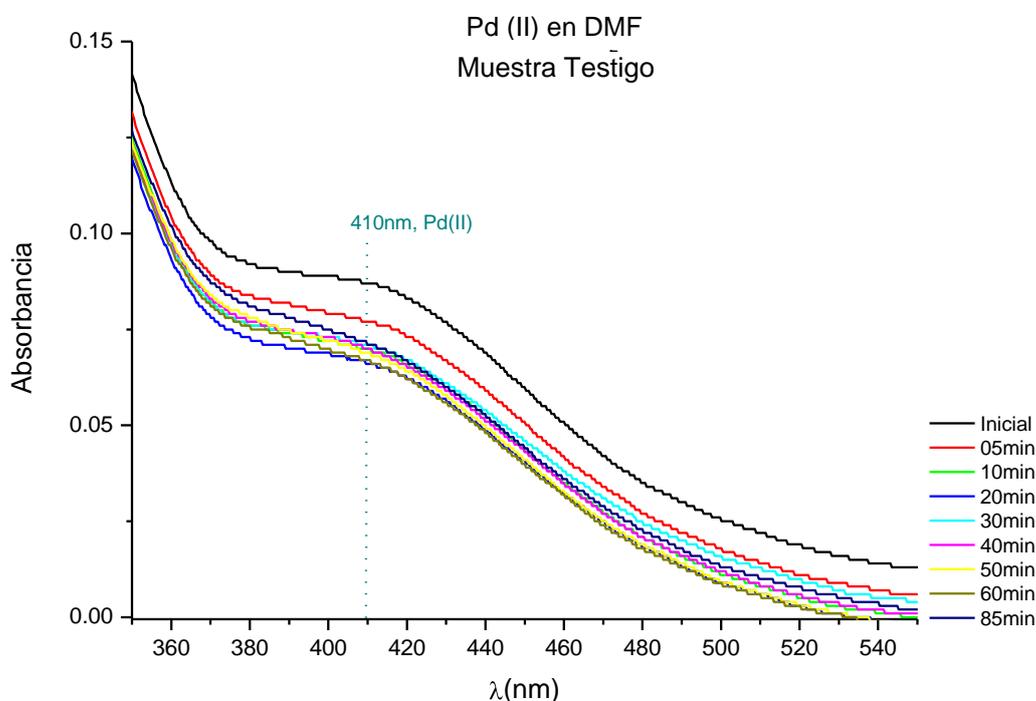


Gráfico 11. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la posible reacción de Pd(II) con el disolvente en presencia de Oxígeno Ambiental en DMF como disolvente. (Muestra Testigo).

La coloración de esta dispersión no presenta cambios durante todo el proceso experimental, mientras que aquellas muestras sometidas a un agente reductor físico o químico externo presentaron un cambio de coloración de amarillo paja a gris, e incluso para el caso de la dispersión tratada con NaBH_4 se perdió toda coloración presentando un precipitado negro.

En el análisis por microscopia electrónica no se logró observar ninguna nanopartícula, por lo que no se reportan imágenes de TEM para este caso en particular.

Debido a estos resultados, se puede concluir que, sin la presencia de un agente reductor ya sea físico o químico no se lleva a cabo una reducción de la sal de paladio agregada en DMF como disolvente.

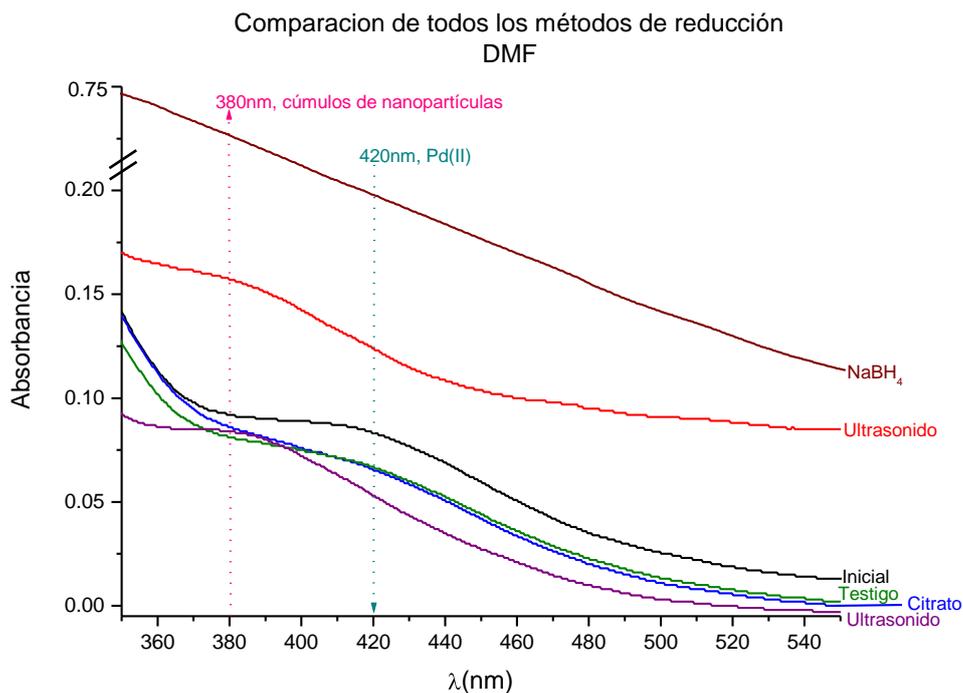


Gráfico 12. Comparación del monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con los distintos agentes reductores en DMF como disolvente.

Del gráfico comparativo de los distintos agentes reductores podemos concluir que utilizando DMF como disolvente los resultados más representativos se obtienen a partir de la utilización de Ultrasonido como asistente de la reducción del paladio, así como la fotorreducción con radiación ultravioleta; sin embargo, para llevar a cabo de un análisis de rayos X estas muestras no presentan una cantidad de precipitado utilizable, no así la muestra a la cual se le agregó el NaBH₄. La muestra tratada con citrato de sodio dihidratado (Na₃C₆H₅O₇•2H₂O) como agente reductor presenta cúmulos de nanopartículas esféricas formadas por nanopartículas más pequeñas del orden de 2

nm. La muestra testigo no presenta ningún cambio durante la experimentación, por lo que se concluye que es necesaria la presencia de un agente reductor adicional para la obtención de nanopartículas de Pd(0).

Obtención de nanopartículas en DMSO como disolvente

Resultados obtenidos para el tratamiento con NaBH₄

Se logra apreciar la desaparición de la señal (hombro) encontrada alrededor de 400 nm (380 nm - 430 nm) la cual pertenece a la especie de Pd(II), no es del todo apreciable la aparición de la señal ancha alrededor de 390 nm correspondiente a los cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸ (Gráfico 13); sin embargo, la desaparición de la absorción correspondiente a Pd(II), el cambio de coloración de la dispersión así como la presencia de precipitado sugieren la reducción del Pd(II) a Pd(0).

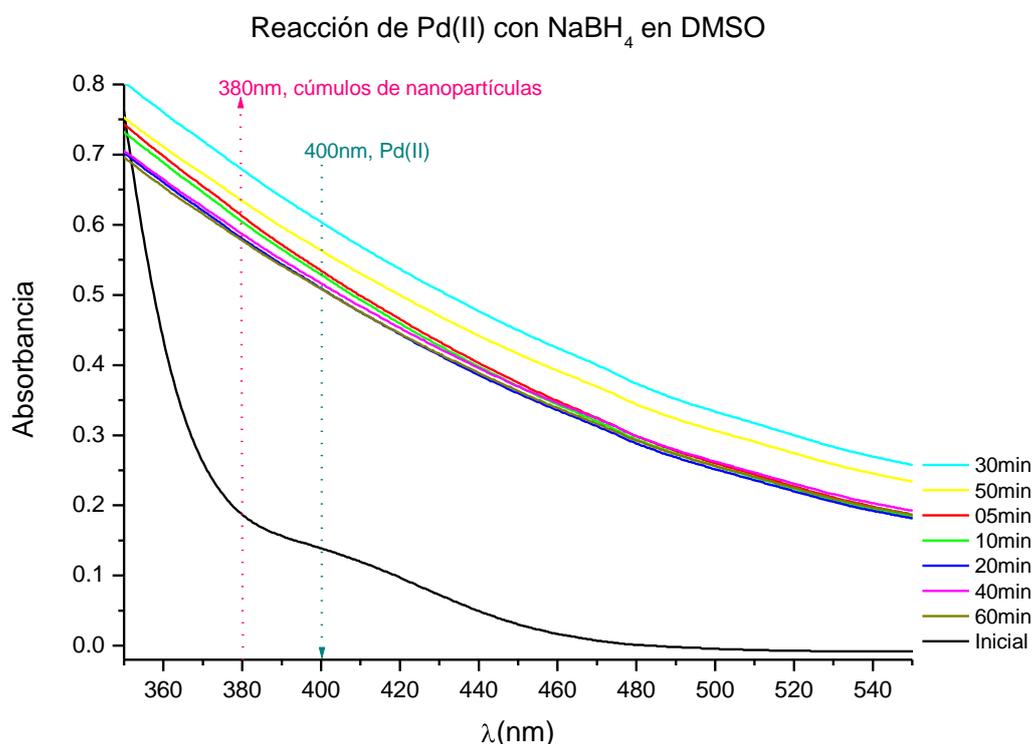
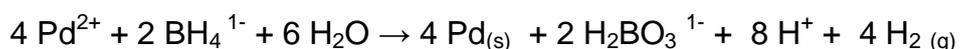


Gráfico 13. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con NaBH₄ en DMSO como disolvente.

La coloración de la disolución pasa de un amarillo paja a una gris oscura, y comienza a presentar precipitado negro; nuevamente, se presentan ligeros problemas para realizar el monitoreo en el espectro de absorción de UV-vis debido a la producción de burbujas de hidrógeno provenientes de la reacción de NaBH₄ con la sal de paladio agregada, sin embargo, después de agitar suavemente la celda de cuarzo utilizada es posible realizar de manera correcta la medición.

Reacción:

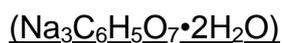


Debido a que el DMSO disuelve la membrana de colodión-carbón presente en las rejillas de cobre utilizadas para realizar los análisis de microscopía electrónica de baja y alta resolución, no se presentan resultados para este caso, en ninguno de los métodos de reducción estudiados con este disolvente.

El sólido obtenido no es el suficiente para la realización del estudio de rayos X por lo que tampoco es posible mostrar este resultado.

Debido a los análisis con los que se cuenta para esta muestra, podemos concluir que se obtienen de cúmulos de nanopartículas; sin embargo no es posible descartar la presencia de nanopartículas de PdO, como tampoco es posible descartar la presencia de la especie de Pd(II), la presencia de nanopartículas de Pd(0) puede ser inferida solo por el cambio de la coloración de la dispersión y la aparente desaparición de la absorción en 400 nm.

Resultados obtenidos para el tratamiento con citrato de sodio dihidratado



A pesar de que el citrato es un reductor de fuerza media, su solubilidad en DMSO no permitió que se llevara a cabo la reducción de la sal de Pd(II) agregada, lo que se aprecia tanto en la coloración amarillo paja de la dispersión, como en lo observado en el **Gráfico 14**; donde sólo es posible apreciar la banda ancha característica de la materia prima en disolución.

No se observa ningún cambio significativo en la coloración de la dispersión después del tiempo de 60 minutos de experimentación.

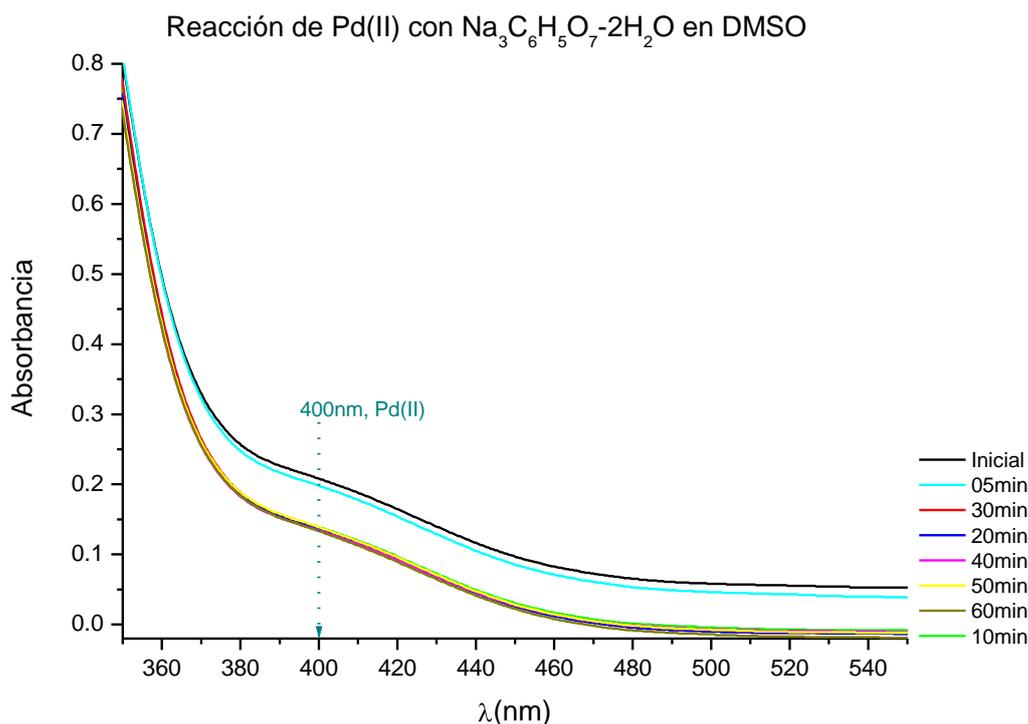


Gráfico 14. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con citrato de sodio dihidratado($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en DMSO como disolvente.

Resultados obtenidos para el tratamiento con Radiación Ultrasónica

Se logra apreciar la desaparición de la señal (hombro) encontrada alrededor de 400 nm (380 nm - 430 nm) la cual pertenece a la especie de Pd(II); es apreciable de manera clara la aparición de la señal ancha alrededor de 380 nm correspondiente a los cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸, el cambio de coloración de una amarillo paja a un grisáceo no muy pronunciado de la dispersión así como la presencia de precipitado gris rata, sugieren la reducción del Pd(II) a Pd(0), sin descartar la presencia de Pd(II) observada en el monitoreo de la absorción electrónica en la región de UV-vis.

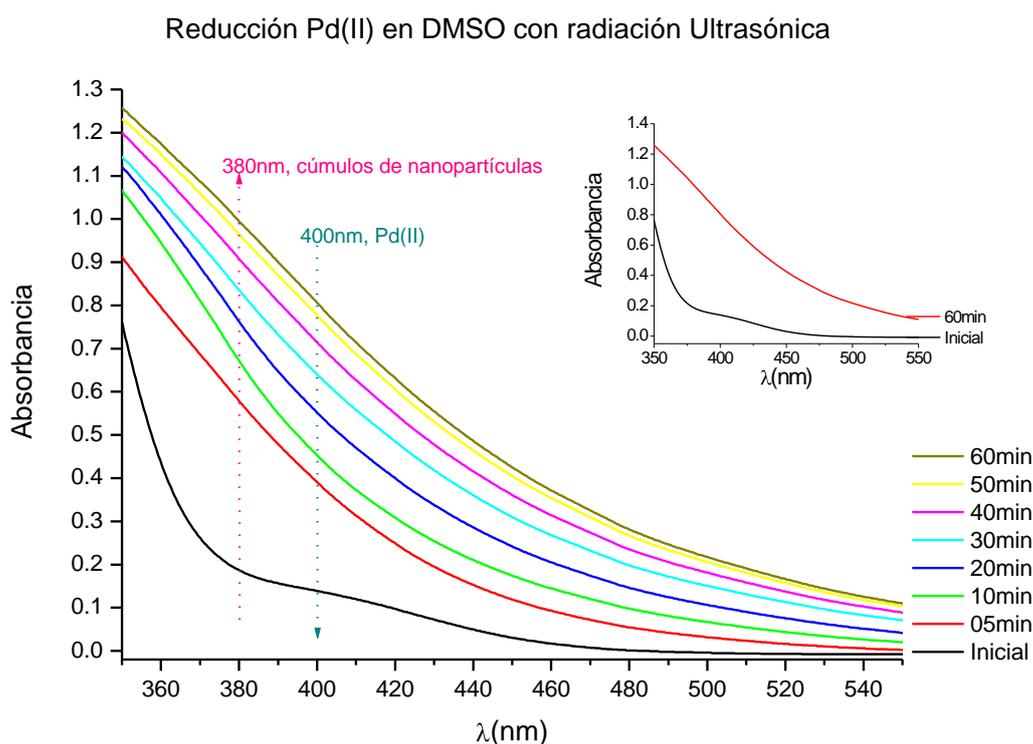


Gráfico 15a. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reducción de Pd(II) asistida con Radiación Ultrasónica en DMSO como disolvente.

La coloración de la disolución pasa de una amarillo paja a un grisáceo no muy pronunciado, al tiempo de 60 minutos de experimentación es posible observar cúmulos microscópicos de nanopartículas de coloración gris rata en el fondo del frasco, la dispersión final posee una coloración de muy baja intensidad amarillo paja, lo que no permite descartar la presencia de la especie de Pd(II).

En los espectros de absorción electrónica, se observa la presencia de una banda muy intensa alrededor de 294 nm (Gráfico 15b), que corresponde a la especie dimetilsulfona ((CH₃)₂S), lo que sugiere la descomposición del dimetilsulfóxido^{xix} de acuerdo a la siguiente reacción

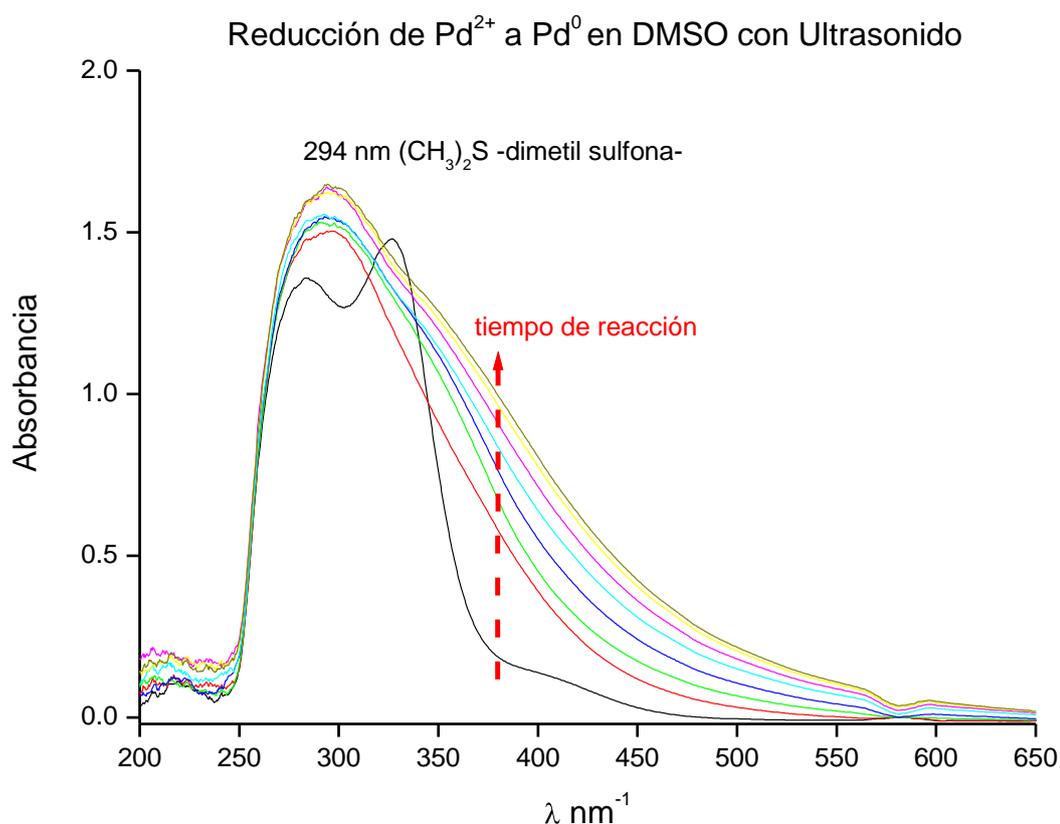


Gráfico 15b. Monitorio de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reducción de Pd(II) asistida con Radiación Ultrasonica en DMSO como disolvente, en la que se observa la señal correspondiente a la dimetilsulfona, por descomposición del DMSO.

Se obtuvo un cantidad muy pequeña de sólido por lo que, la realización del estudio de rayos X de polvos no se llevó a cabo.

La realización de las muestras para la microscopia de transmisión electrónica no fue sencilla a causa de la tendencia a disolver la membrana de colodión-carbón de las rejillas de cobre, sin embargo, fue posible obtener resultados de esta técnica de caracterización tras varios intentos, debido a la fragilidad de la membrana generada por el DMSO, no fue posible hacer un aumento mayor para la obtención de micrografías que permitieran obtener mayor información de esta muestra.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica.

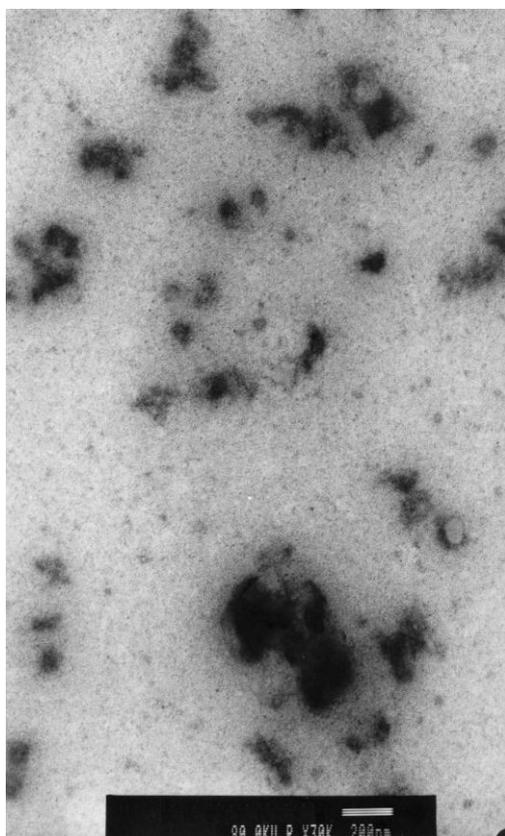


Imagen 24 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica: Reducción asistida con radiación ultrasónica en DMSO como disolvente.

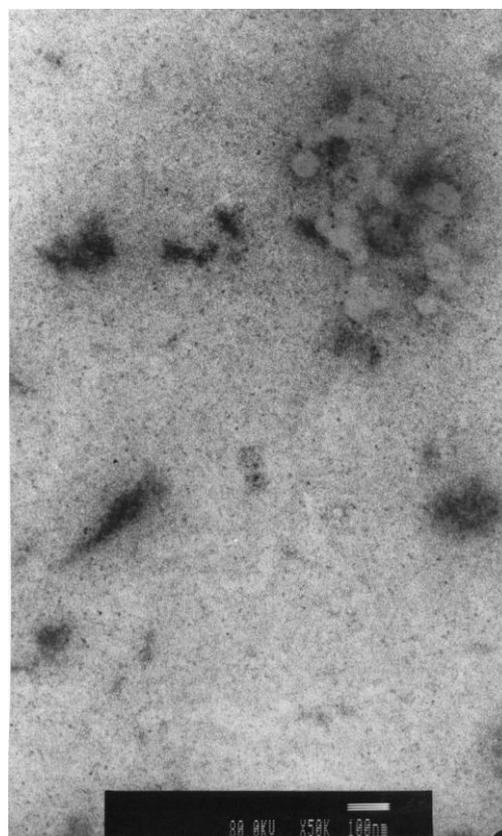
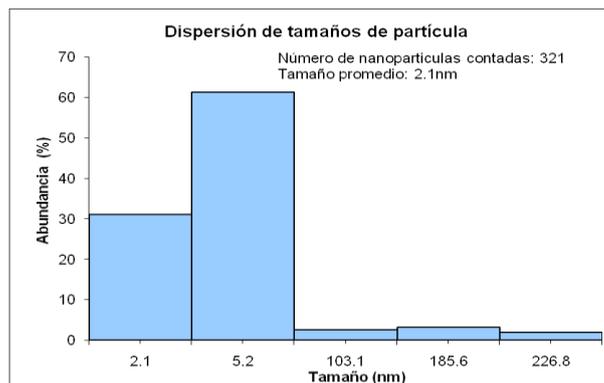


Imagen 25 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica. Reducción asistida con radiación ultrasónica en DMSO como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 24**



Es posible observar del gráfico correspondiente a la dispersión de tamaños de partículas la presencia de cúmulos nanopartículas de alrededor de 5.2 nm de tamaño promedio, sin embargo debido a las dificultades experimentales a causa de la solubilidad de la membrana de colodión-carbón, no es posible concluir sobre el estado de oxidación de las nanopartículas obtenidas, pues se requiere de un estudio de alta resolución para tal efecto.

A partir del resultado obtenido del monitoreo del espectro de UV-vis, podemos concluir que no se logra una reducción completa, ya que al tiempo de 60 minutos de experimentación es posible observar la presencia de la especie de Pd(II) en la dispersión (coloración amarilla).

Resultados obtenidos para el tratamiento con Radiación Ultravioleta

La asistencia de la radiación ultravioleta no permitió que se llevara a cabo la reducción de la sal de Pd(II) agregada, lo que se aprecia tanto en la coloración amarillo paja de la dispersión, como en lo observado en el Gráfico 16, donde sólo es posible apreciar la banda ancha característica de la materia prima en disolución.

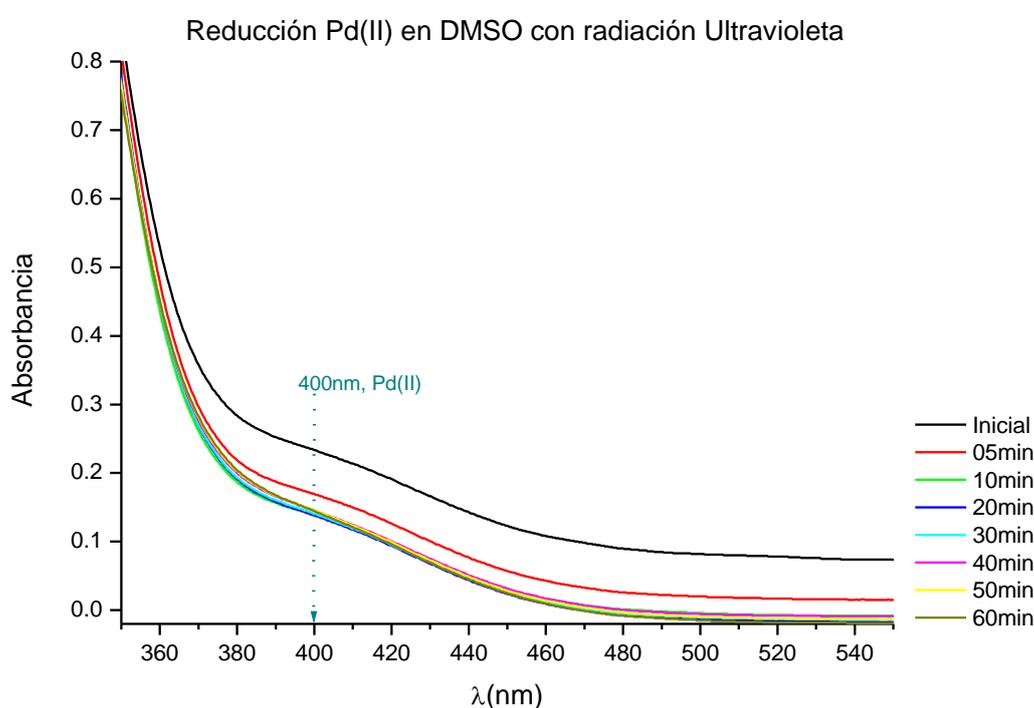


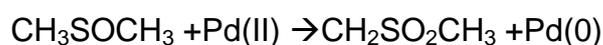
Gráfico 16. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reducción de Pd(II) asistida con Radiación Ultravioleta en DMSO como disolvente.

No se observa ningún cambio significativo en la coloración de la dispersión después de 60 minutos de experimentación.

De los resultados mostrados, es posible decir que no se llevó a cabo la fotorreducción de la sal de paladio, $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, agregada en DMSO como disolvente.

Resultados obtenidos para la muestra Testigo

Reacción ²²:



Del Gráfico 17 se observa que la dispersión se mantiene constante a lo largo del tiempo de experimentación, por lo que podemos concluir que no se llevo a cabo la reducción de la sal de Pd(II) agregada, lo que a su vez es apreciable en la coloración amarillo paja de la dispersión final.

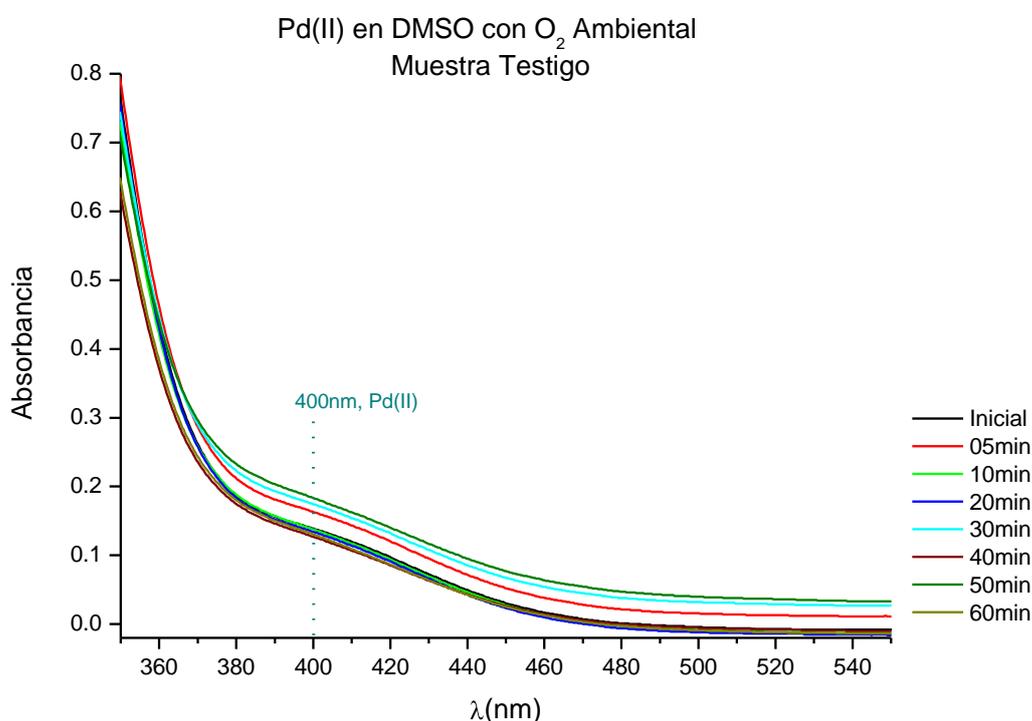


Gráfico 17. Monitorio de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la posible reacción de Pd(II) con el disolvente en presencia de Oxígeno Ambiental en DMSO como disolvente. (Muestra Testigo).

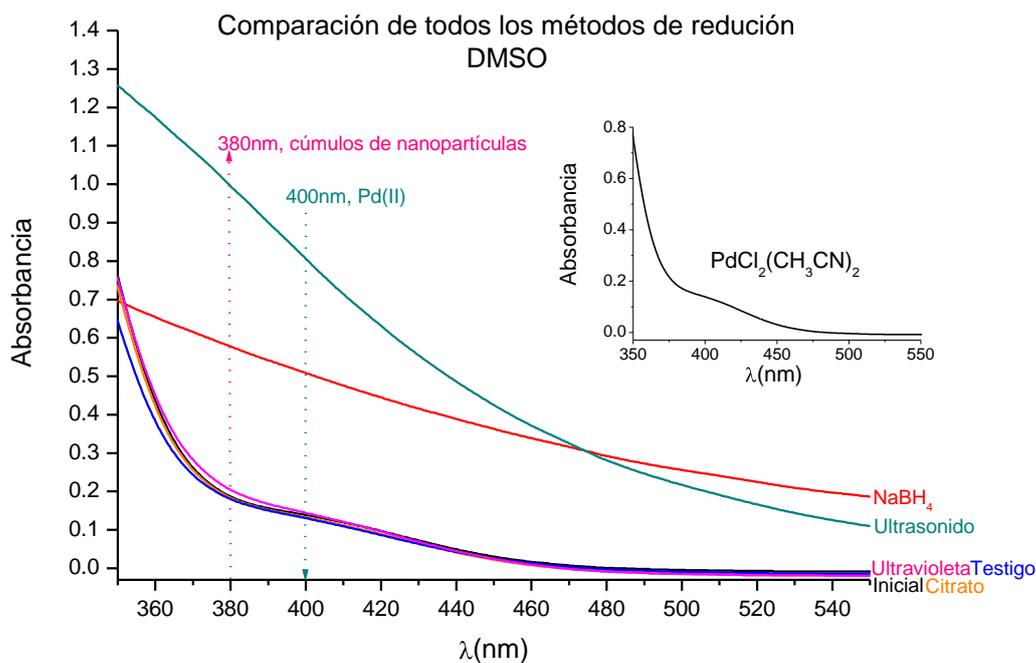


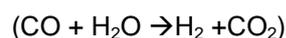
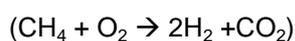
Gráfico 18. Comparación del monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con los distintos agentes reductores en DMSO como disolvente.

Como se observa en el Gráfico 18, sólo las muestras tratadas con NaBH₄, el cual es un agente reductor fuerte, y la muestra tratada con radiación Ultrasónica presentan una señal ancha alrededor de los 380 nm correspondientes a los cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸.

Obtención de nanopartículas en EtOH como disolvente

Resultados obtenidos para el tratamiento con NaBH₄

Reacción propuesta^{xx}:



Del Gráfico 19 se observa la desaparición de la señal alrededor de 420 nm, correspondiente a la especie de Pd(II); de manera simultánea es posible observar la aparición de una señal muy ancha alrededor de los 376.5 nm asignable a los cúmulos de nanopartículas de Pd(0), esta señal se encuentra ligeramente desplazada posiblemente a causa del disolvente utilizado.

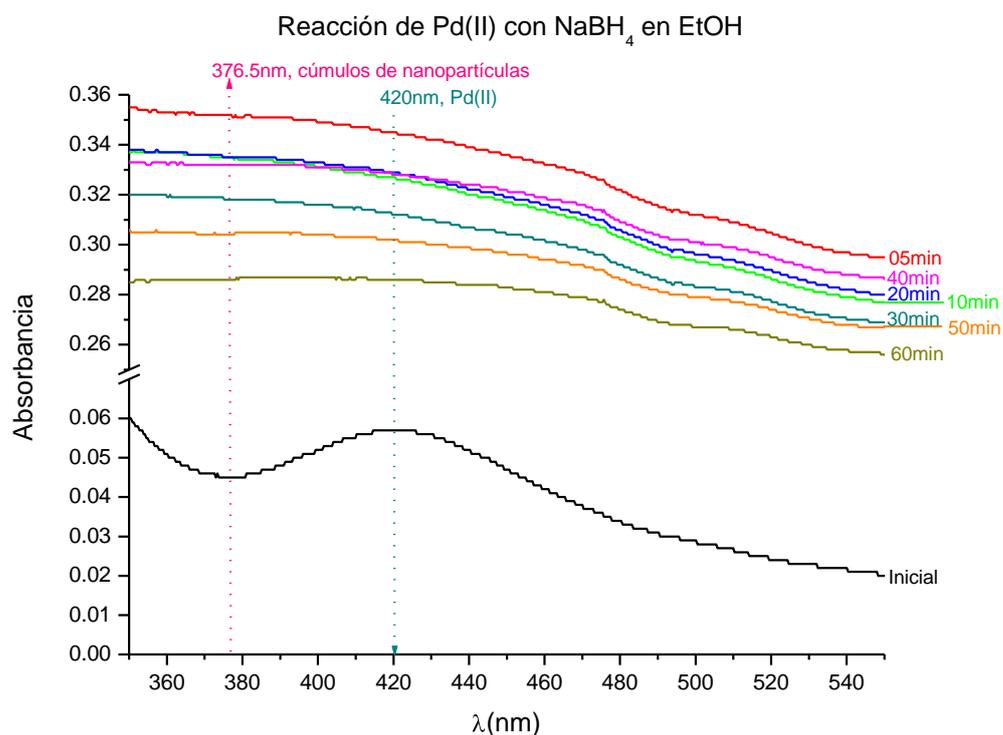


Gráfico 19. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con NaBH₄ en EtOH como disolvente.

La coloración de la disolución cambia de una amarillo paja a un gris oscuro, inmediatamente comienza a presentar un precipitado de coloración gris rata, sin embargo, debido a la agregación y precipitación, la dispersión al tiempo de 60 minutos de experimentación sólo presenta un ligero tono grisáceo.

La dispersión se coloca en una rejilla de cobre cubierta de colodión-carbón y se analiza a través de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución, del análisis se obtuvieron las imágenes que se presentan en **26** y **27**. Es posible observar en la imagen 26 la presencia de nanopartículas de alrededor de 2 nm.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica de alta resolución.

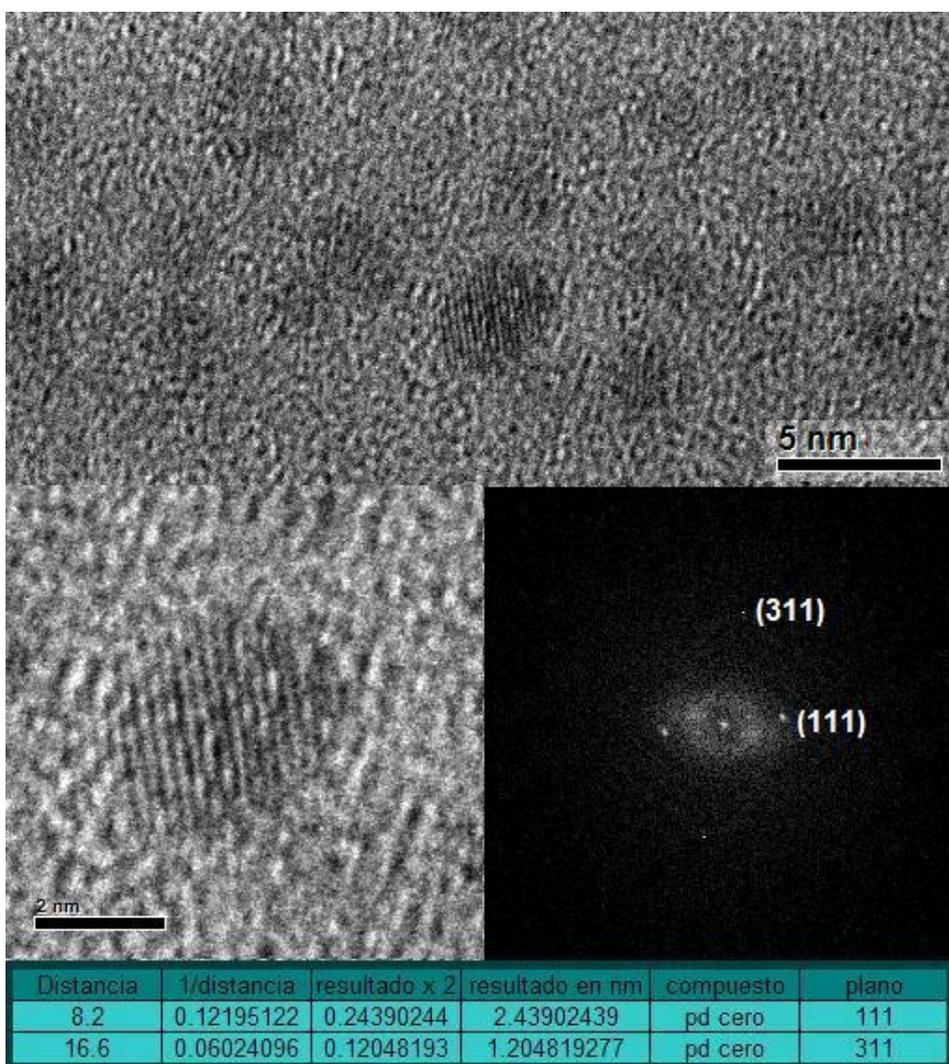


Imagen 26 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, reducción con NaBH₄ en Etanol como disolvente.

El análisis realizado a través de la difracción electrónica determina que corresponden a Pd(0), cabe mencionar que se tomaron las imágenes más representativas donde se observan nanopartículas solas.

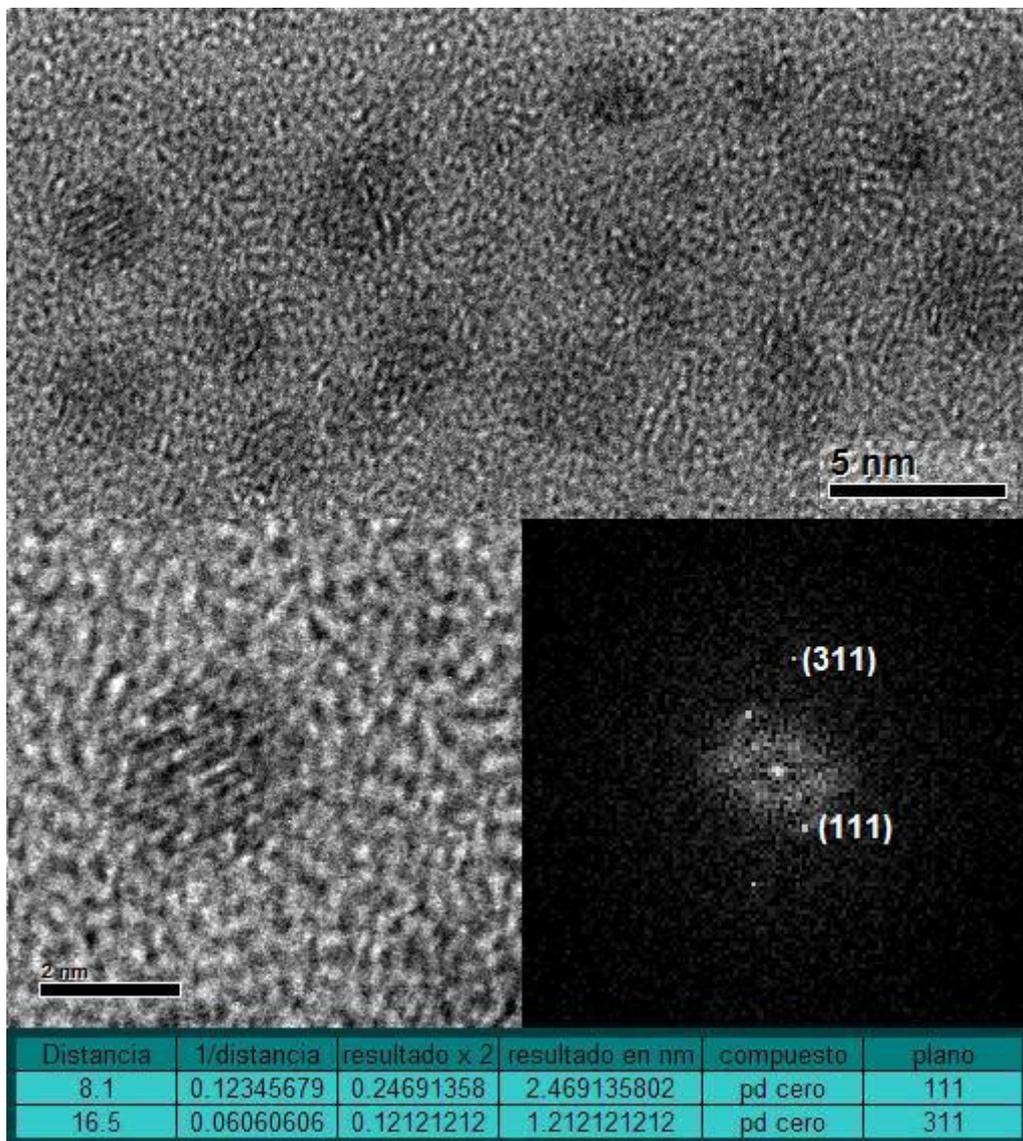


Imagen 27 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, reducción con NaBH₄ en Etanol como disolvente.

De la imagen 27 se observa nuevamente nanopartículas de alrededor de 2 nm, las cuales pueden asignarse a Pd(0) de acuerdo al resultado del análisis de la difracción de electrones obtenida a través de la transformada de Fourier; cabe mencionar que para

realizar un mejor análisis de las nanopartículas obtenidas se buscaron campos donde se encontraran nanopartículas individuales.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica de alta resolución (Contraste Z).

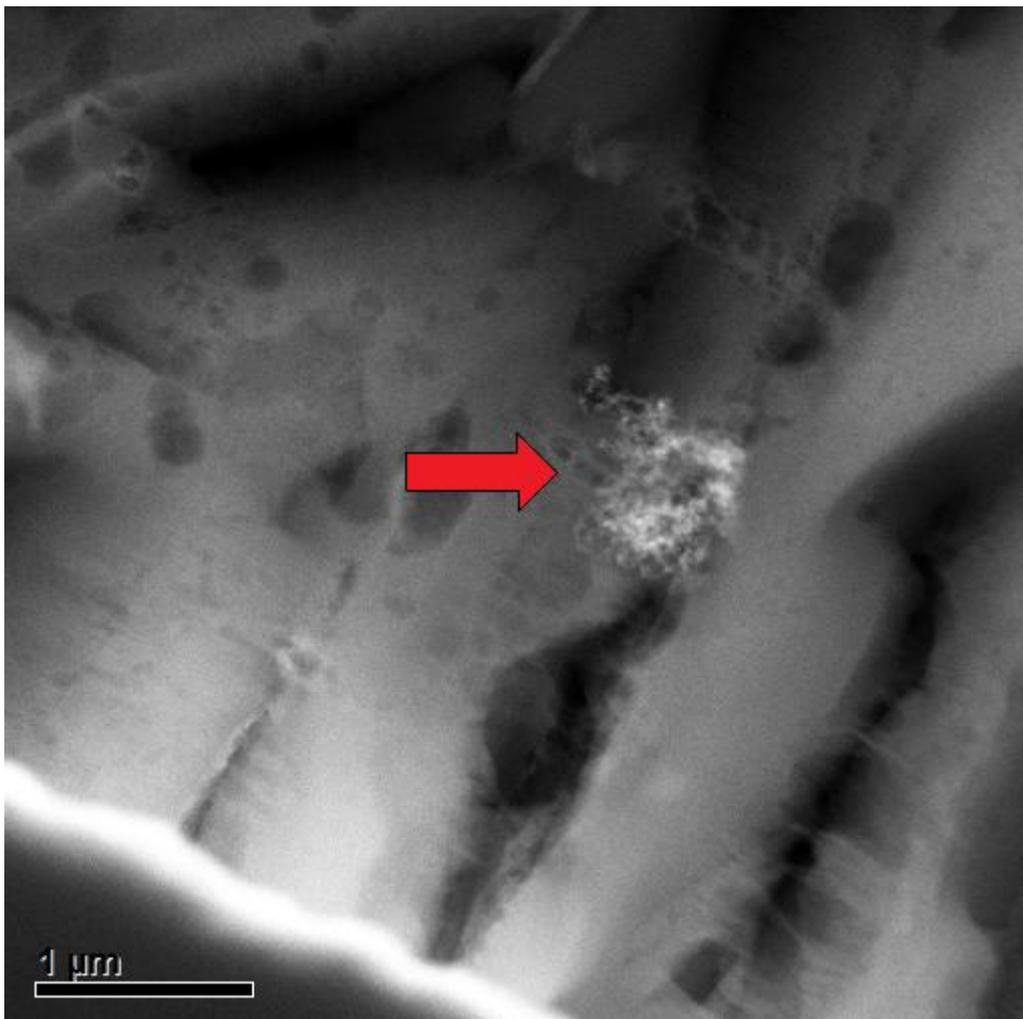


Imagen 28 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, reducción con NaBH_4 en Etanol como disolvente, contraste Z.

De las imágenes **28** y **29**, donde se realiza el análisis por contraste Z; se observan cúmulos de nanopartículas ligeramente fibrosos correspondientes a $\text{Pd}(0)$, debido a que este arreglo espacial no permite realizar un mayor enfoque no se realiza

una medición de los cúmulos, sin embargo, se observa de la imagen **29** que se encuentran en un tamaño cercano a $0.5\ \mu\text{m}$, presentando junto a los cúmulos grandes algunos mas pequeños de donde fueron obtenidas las imágenes antes presentadas.

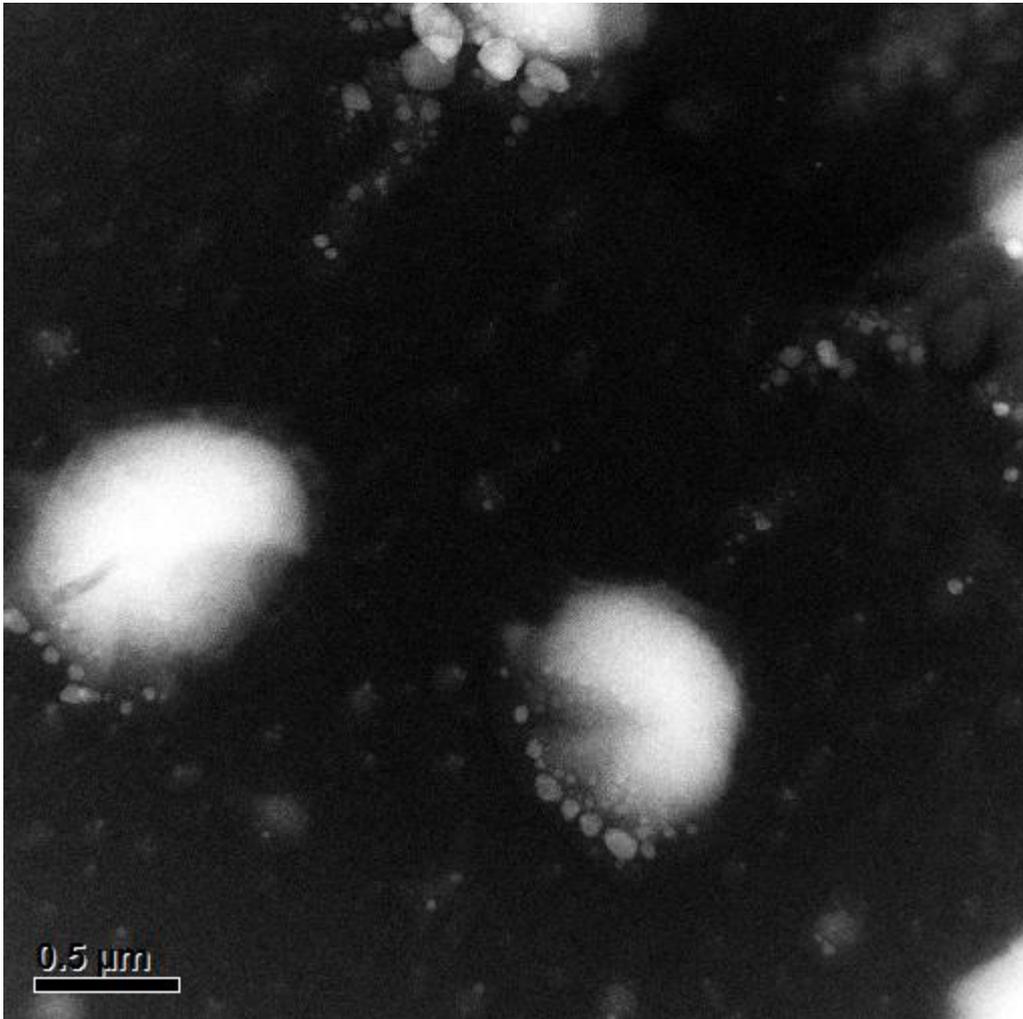


Imagen 29 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, reducción con NaBH_4 en Etanol como disolvente, contraste Z.

De acuerdo a los resultados presentados, se puede concluir que la obtención de nanopartículas de $\text{Pd}(0)$ de alrededor de $2\ \text{nm}$ a través de la reducción realizada con NaBH_4 se agregan para dar lugar a nanopartículas mas grandes; que, a su vez presentan un arreglo espacial parcialmente fibroso observado en las imágenes donde se realizó el análisis de contraste Z.

Resultados obtenidos para el tratamiento con citrato de sodio dihidratado

($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Del Gráfico 20 se observa la desaparición de la señal alrededor de 420 nm correspondiente a la especie de Pd(II), de manera simultánea es posible observar un ligero corrimiento de la señal hacia donde se espera la aparición de la banda de absorción correspondiente a cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸ hacia 380 nm. En el gráfico incluido en el recuadro es más clara la aparición de esta señal alrededor de los 380 nm; la señal se encuentra desplazada debido al disolvente utilizado.

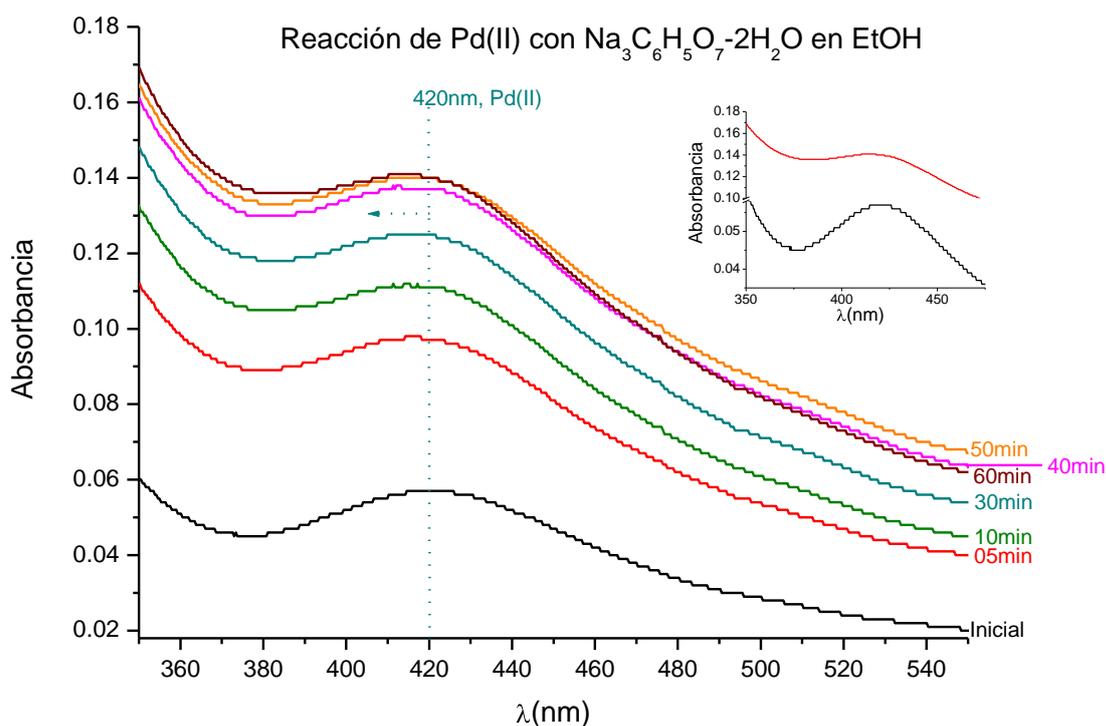


Gráfico 20. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en EtOH como disolvente.

La coloración de la disolución cambia de un amarillo paja a un ámbar, a los 30 minutos del tiempo de experimentación presenta un precipitado de coloración café, sin embargo es posible observar dentro del precipitado zonas de coloración más oscura; a

los 60 minutos la dispersión mantiene un ligero tono amarillo paja y el precipitado obtenido es mayoritariamente de coloración café.

Se realiza un análisis a través de microscopía electrónica de alta resolución mostrando siguientes resultados que se discuten a continuación.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica de alta resolución.

De los campos observados en las imágenes podemos observar la presencia de nanopartículas de alrededor de 2 nm; éstas, de acuerdo al análisis realizado a través de difracción electrónica se puede decir que son tanto de Pd(0) como de PdO; lo cual es de esperarse debido a la presencia de H₂O en el etanol y a que la reducción con citrato de sodio dihidratado (Na₃C₆H₅O₇•2H₂O) no es lo suficientemente rápida como para sólo generar nanopartículas de Pd(0) como es el caso de la muestra tratada con NaBH₄.

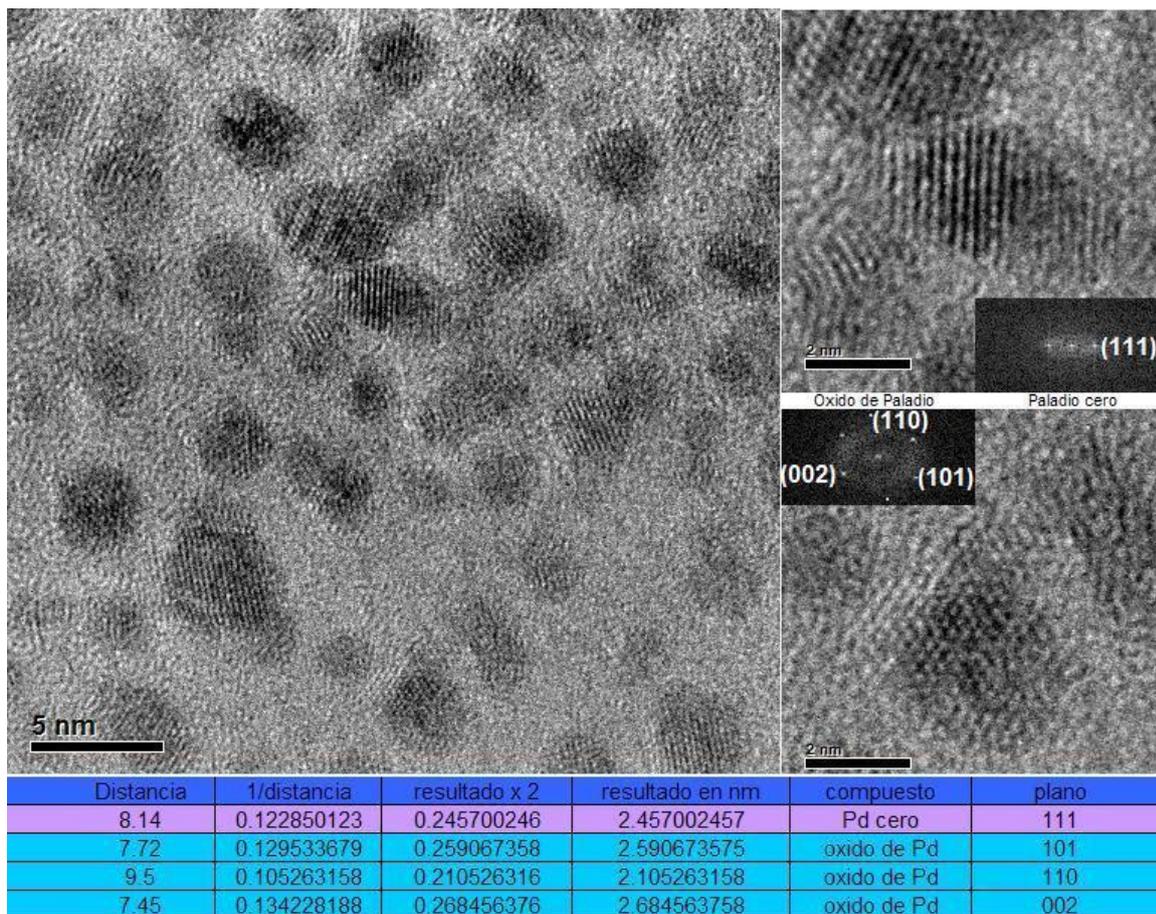


Imagen 28 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, reducción con citrato de sodio dihidratado (Na₃C₆H₅O₇•2H₂O) en Etanol como disolvente.

De los campos observados con el microscopio de transmisión electrónica mostrados en la imagen **29**, es posible determinar el tamaño promedio de nanopartículas alrededor de 2 nm; éstas, de acuerdo al análisis por difracción de electrones, pueden asignarse tanto a Pd(0) como a PdO, obteniendo un mayor número de nanopartículas de PdO.

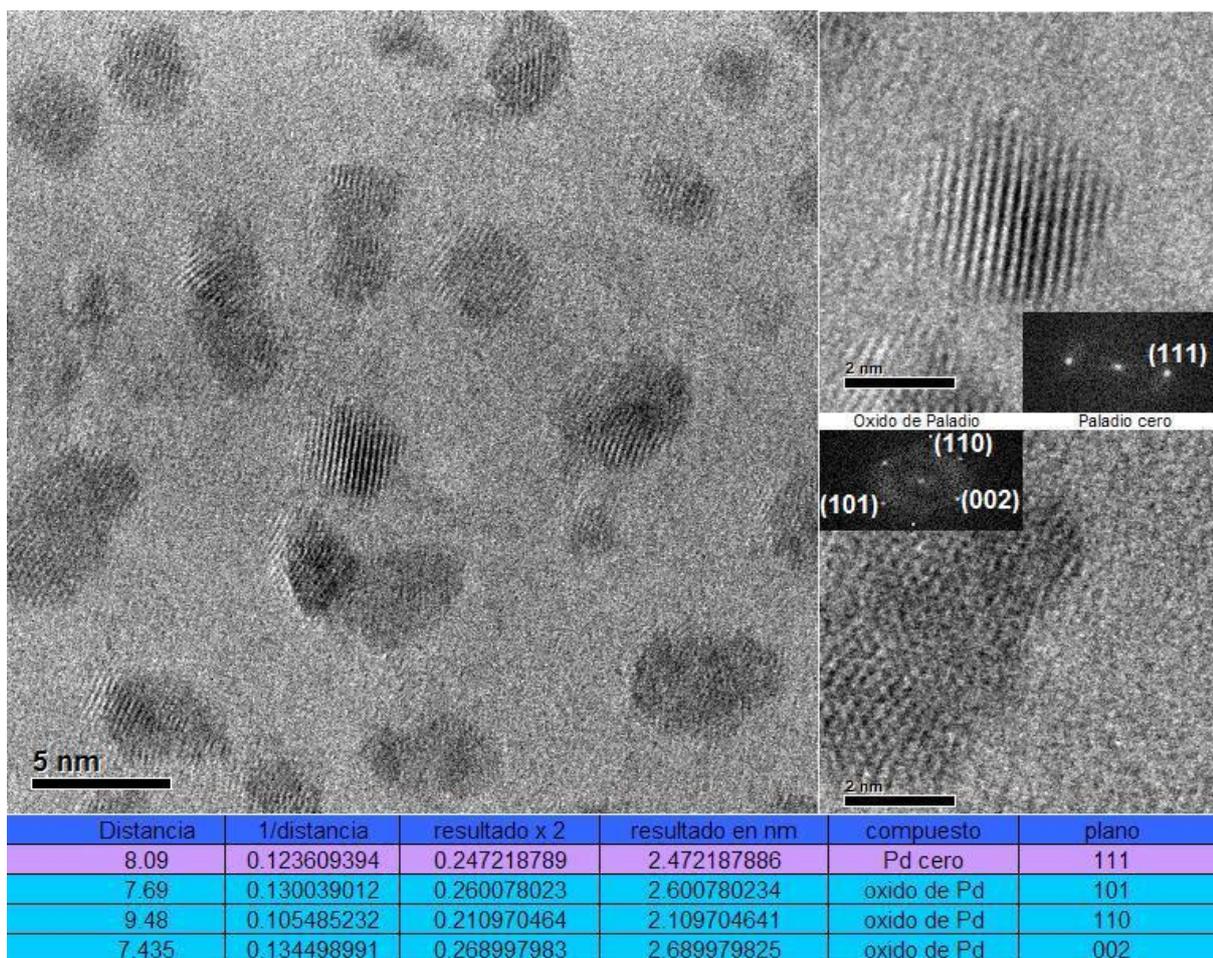


Imagen 29 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, reducción con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en Etanol como disolvente.

Resultados obtenidos para el tratamiento con Radiación Ultrasónica

Del **Gráfico 21** es posible observar la disminución de la señal presente en 420 nm correspondiente a la especie de Pd(II), así como la aparición de una señal ancha alrededor de 380 nm asignable a los cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸, esto se puede apreciar de manera más clara en el grafico del recuadro; donde se muestra la comparación de la disolución inicial con la dispersión resultante después de 60 minutos de experimentación.

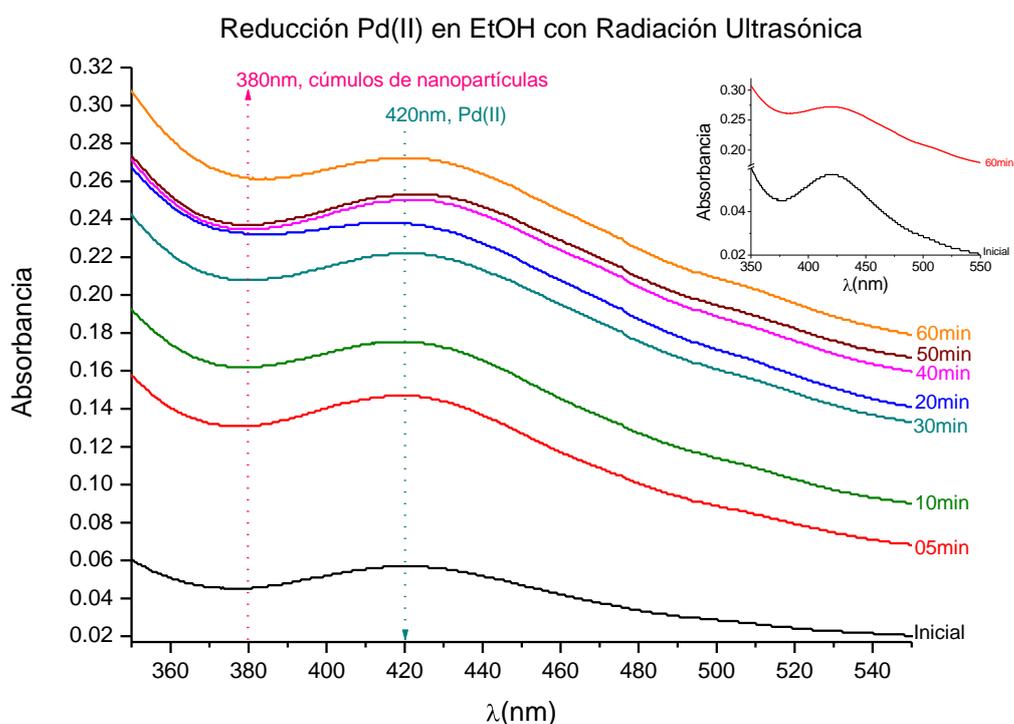


Gráfico 21. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reducción de Pd(II) asistida con Radiación Ultrasónica en EtOH como disolvente.

Es posible observar al tiempo de 60 minutos que la absorción asociada a la presencia de la especie de Pd(II) aún existe.

La coloración de la disolución pasa de un amarillo paja a un amarillo más oscuro y comienza a precipitar a partir del tiempo de 20 minutos de sometimiento a radiación

ultrasónica en pulsos de 30% de amplitud: Al tiempo de 60 minutos, la dispersión presenta un ligero tono amarillo paja de menor intensidad.

Se realiza el análisis a través de microscopía de alta resolución obteniéndose los siguientes resultados que se discuten a continuación.

Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica de alta resolución.

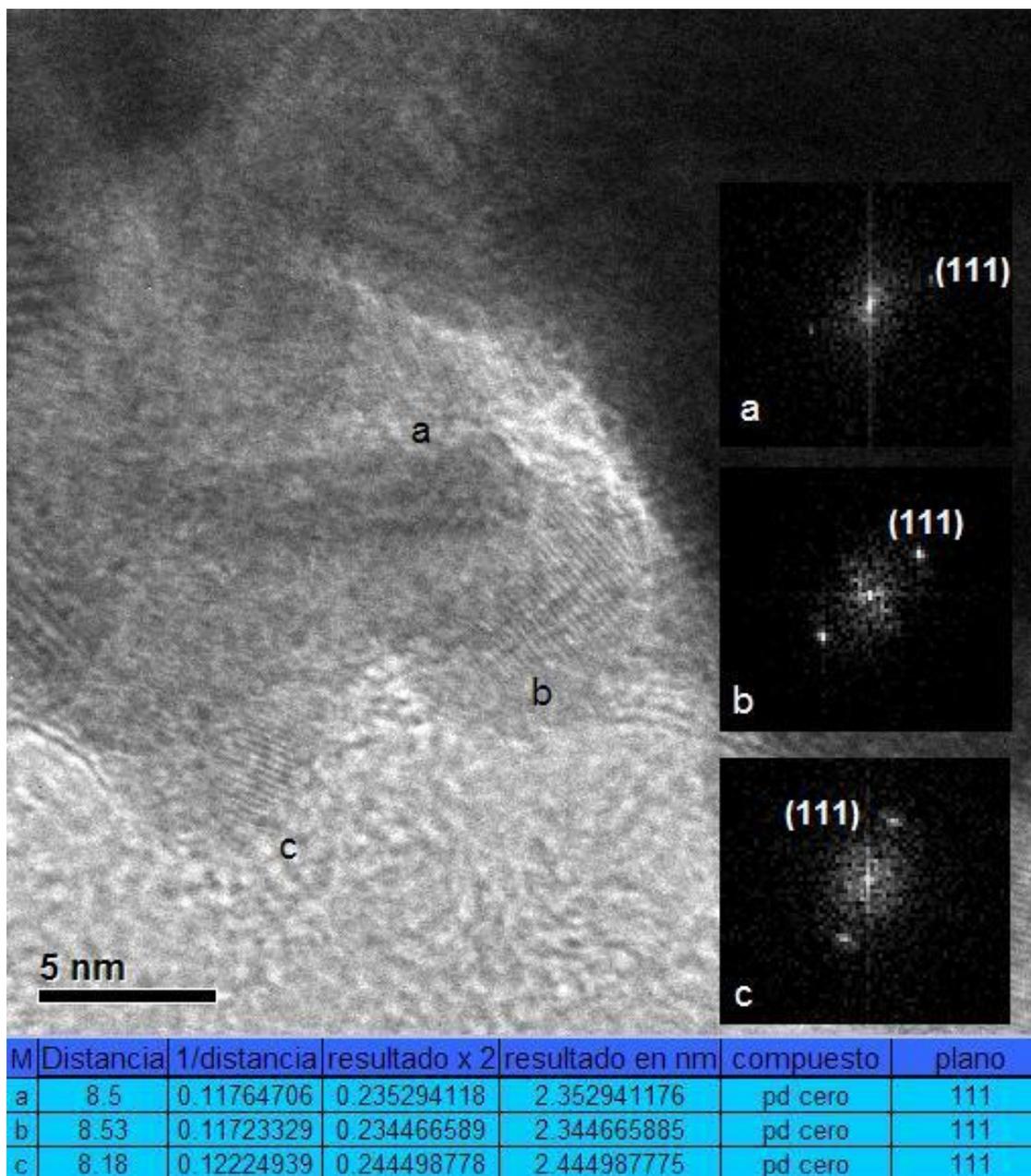


Imagen 30 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, muestra correspondiente a la reducción asistida con radiación ultrasónica en Etanol como disolvente.

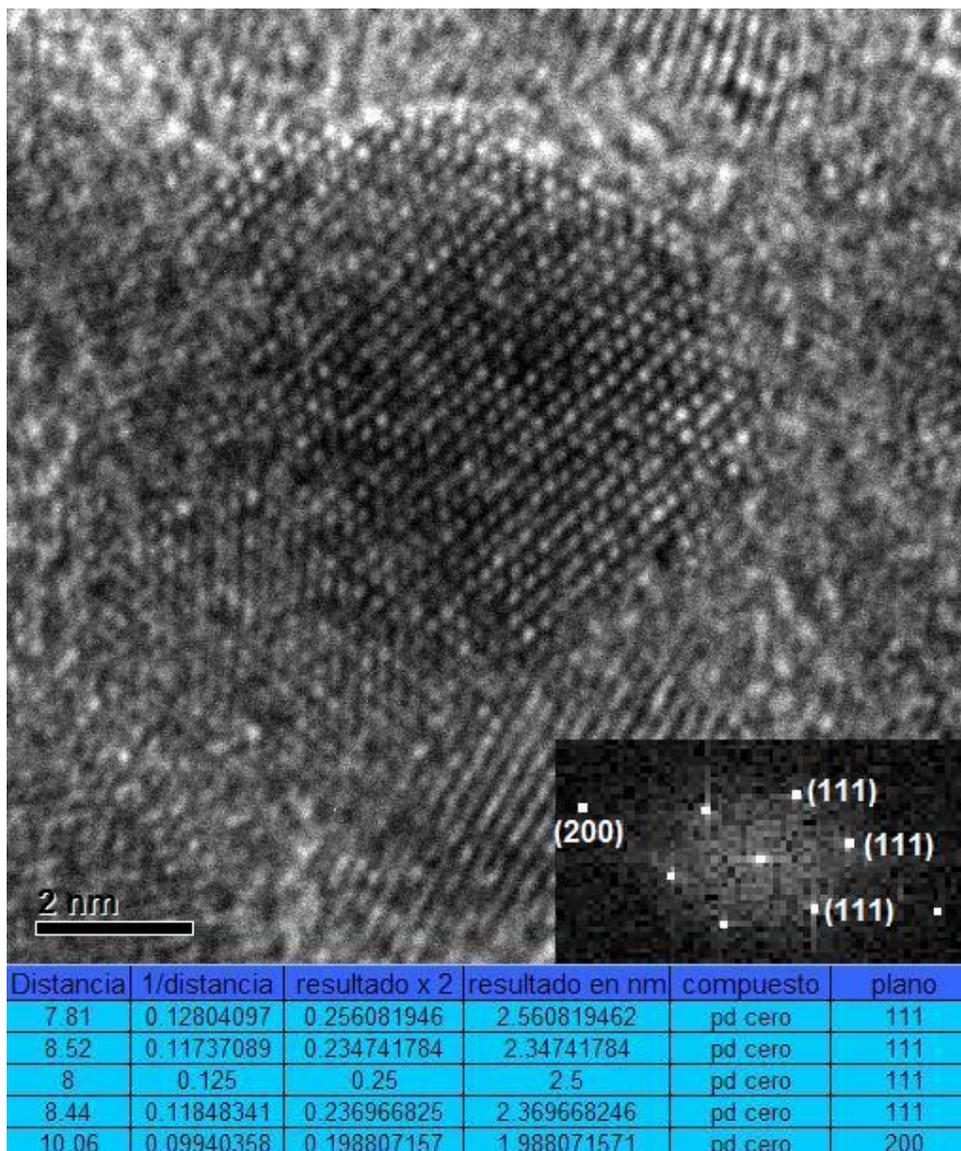


Imagen 31 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, reducción asistida con radiación ultrasónica en Etanol como disolvente.

De las imágenes **30** y **31** es observable la formación de nanopartículas de alrededor de 5 nm, las cuales de acuerdo al análisis de difracción de electrones obtenida a través de la transformada de Fourier, corresponden a Pd(0), por lo que se puede decir que mediante la reducción asistida con radiación ultrasónica en etanol como disolvente se obtienen nanopartículas de Pd(0); sin embargo, la reducción no se lleva a cabo al 100% ya que se observa en el Gráfico **21** la presencia de la señal correspondiente a la especie de Pd(II) al tiempo de 60 minutos de experimentación y,

adicionalmente, la dispersión final presenta una coloración muy ligera amarillo paja similar a la coloración inicial pero de menor intensidad, característica de especies de Pd(II) en dispersión.

Resultados obtenidos para el tratamiento con Radiación Ultravioleta

Del Gráfico 22 se observa apenas un pequeño cambio en la intensidad de la absorción de Pd(II) en 420 nm, así como un pequeño desplazamiento alrededor de 380 nm asignable a los cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸; en el recuadro se muestra la comparación de la disolución inicial con la muestra final, a los 60 minutos de experimentación, donde son más evidentes estos pequeños cambios; sin embargo, la señal correspondiente a la especie de Pd(II) no desaparece completamente, lo que demuestra que la reducción asistida con radiación ultravioleta se lleva a cabo de manera lenta y parcial.

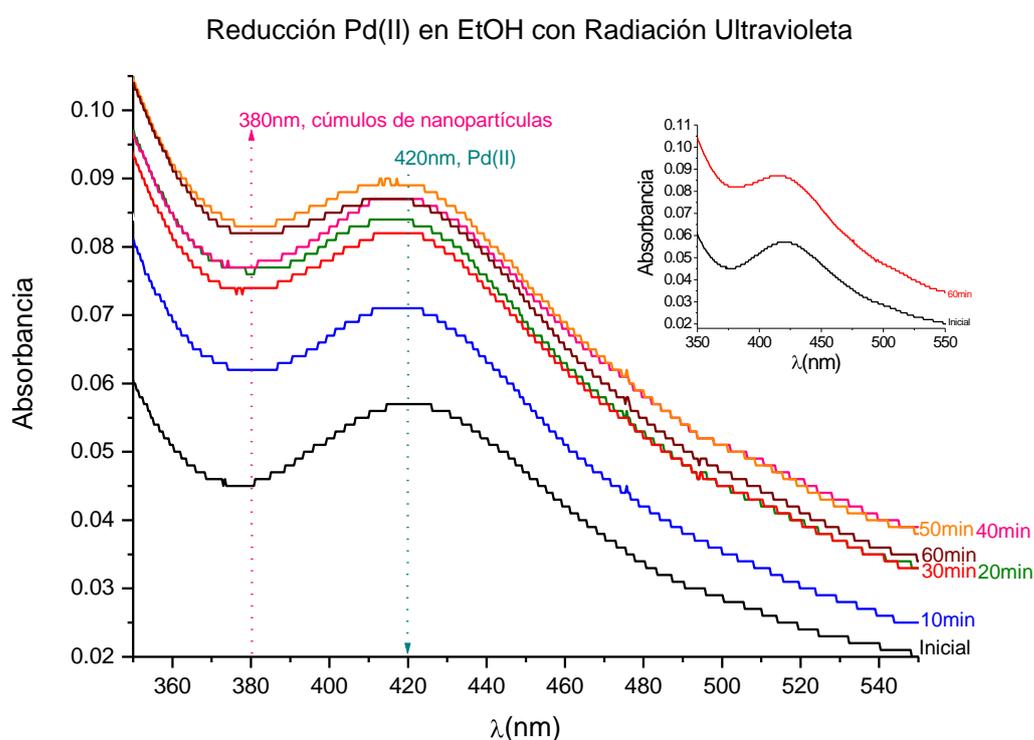


Gráfico 22. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reducción de Pd(II) asistida con Radiación Ultravioleta en EtOH como disolvente.

La coloración de la disolución inicial pasa de un amarillo paja a un amarillo paja ligeramente grisáceo de menor intensidad, al tiempo de 60 minutos de experimentación la dispersión continúa con una coloración amarillo paja y la turbidez grisácea floclula, dejando la dispersión translúcida.

La muestra fue sometida al análisis de Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución presentando las siguientes micrografías.

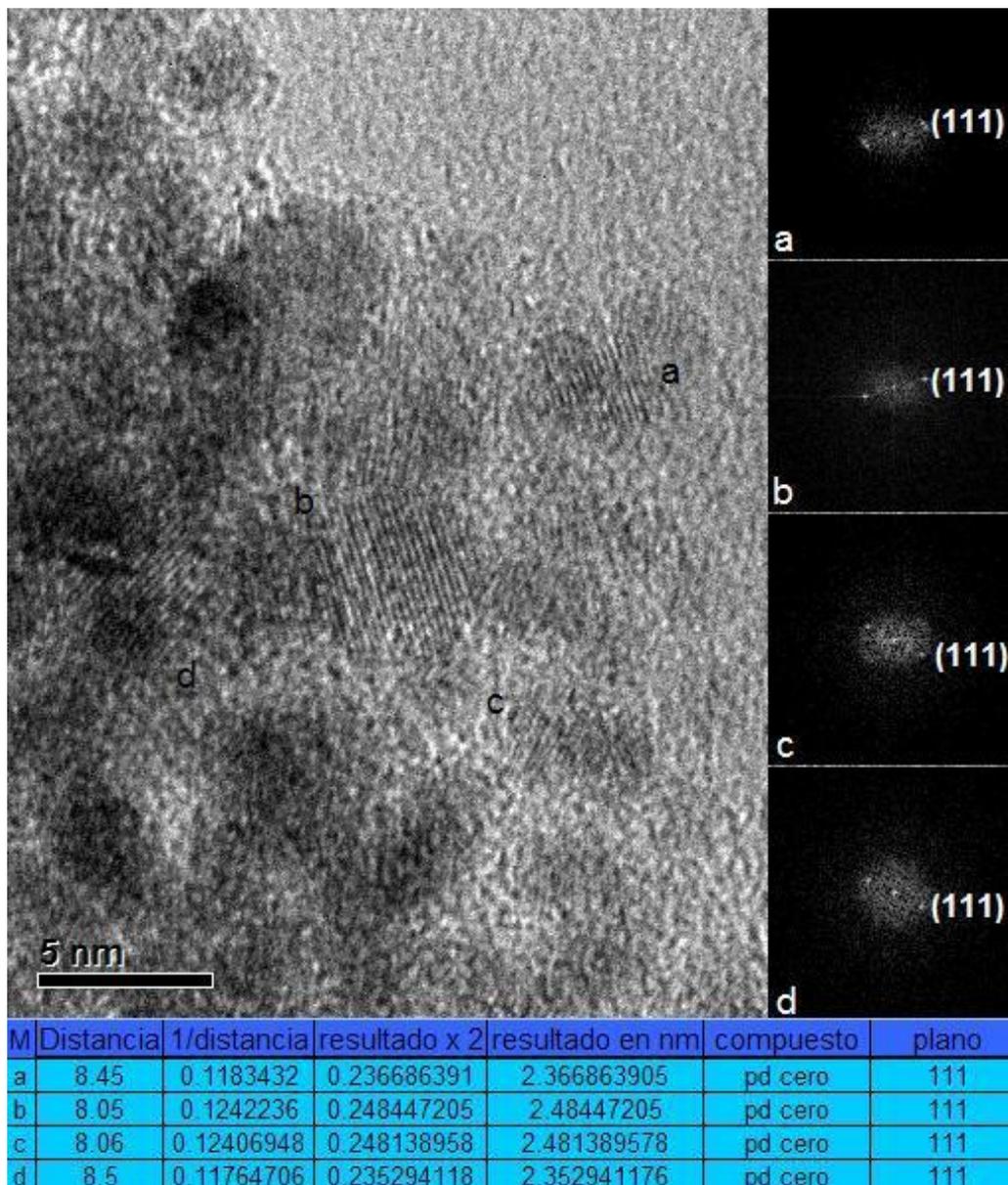


Imagen 32 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, reducción asistida con radiación ultravioleta en Etanol como disolvente.

De la imagen obtenida a través de HR-TEM se aprecian nanopartículas de alrededor de 4nm, la cuales corresponden a Pd(0), de acuerdo con este resultado es posible concluir que la obtención de nanopartículas de Pd(0) a través de la reducción asistida con fotoreducción por radiación ultravioleta se lleva a cabo; sin embargo, esta reducción no es completa..

Es necesario aclarar que los campos revisados a través de microscopia electrónica de alta resolución no mostraron distintas especies, tales como nanopartículas de PdO ó de materia prima, por lo que no es posible descartar la presencia de ellas en la dispersión pero tampoco es posible eliminar su posible interacción en la producción de la señal de absorción ancha encontrada a los 380 nm, a pesar de la debilidad de ésta.

Resultados obtenidos para la muestra Testigo

Reacción propuesta



Como es notorio en el **Gráfico 23**, la señal correspondiente a la especie de Pd(II) no presenta cambios significativos a lo largo del tiempo de experimentación, así como tampoco es apreciable la formación de una nueva banda alrededor de 380 nm; sin embargo, en el recuadro donde se muestra la comparación de la disolución inicial y la dispersión al tiempo de 60 minutos de la experimentación es posible notar una pequeña variación la cual puede asignarse a la formación de cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸.

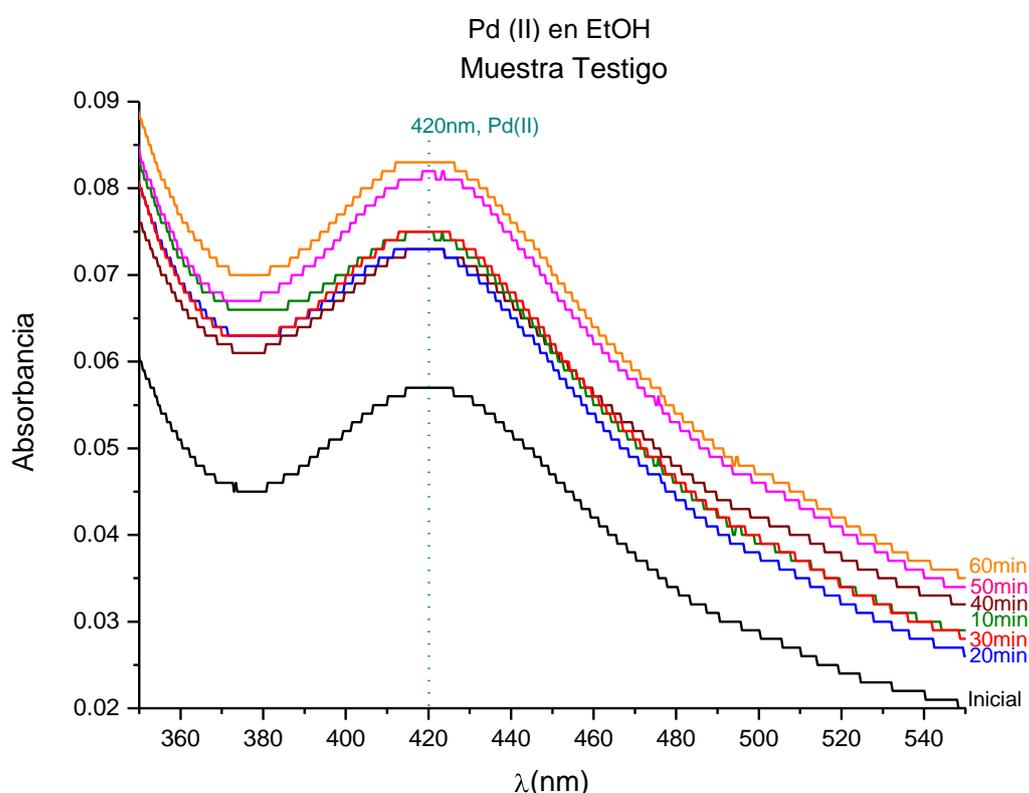


Gráfico 23. Monitorio de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la posible reacción de Pd(II) en EtOH como disolvente. (Muestra Testigo).

La coloración de la disolución conserva el mismo tono amarillo paja presente en la disolución inicial; sin embargo, al tiempo de 60 minutos de experimentación es posible observar un precipitado amarillo no cristalino (amorfo) de color similar a la materia prima.

Del análisis de microscopia electrónica de alta resolución realizado a esta muestra se observan los siguientes resultados.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica de alta resolución.

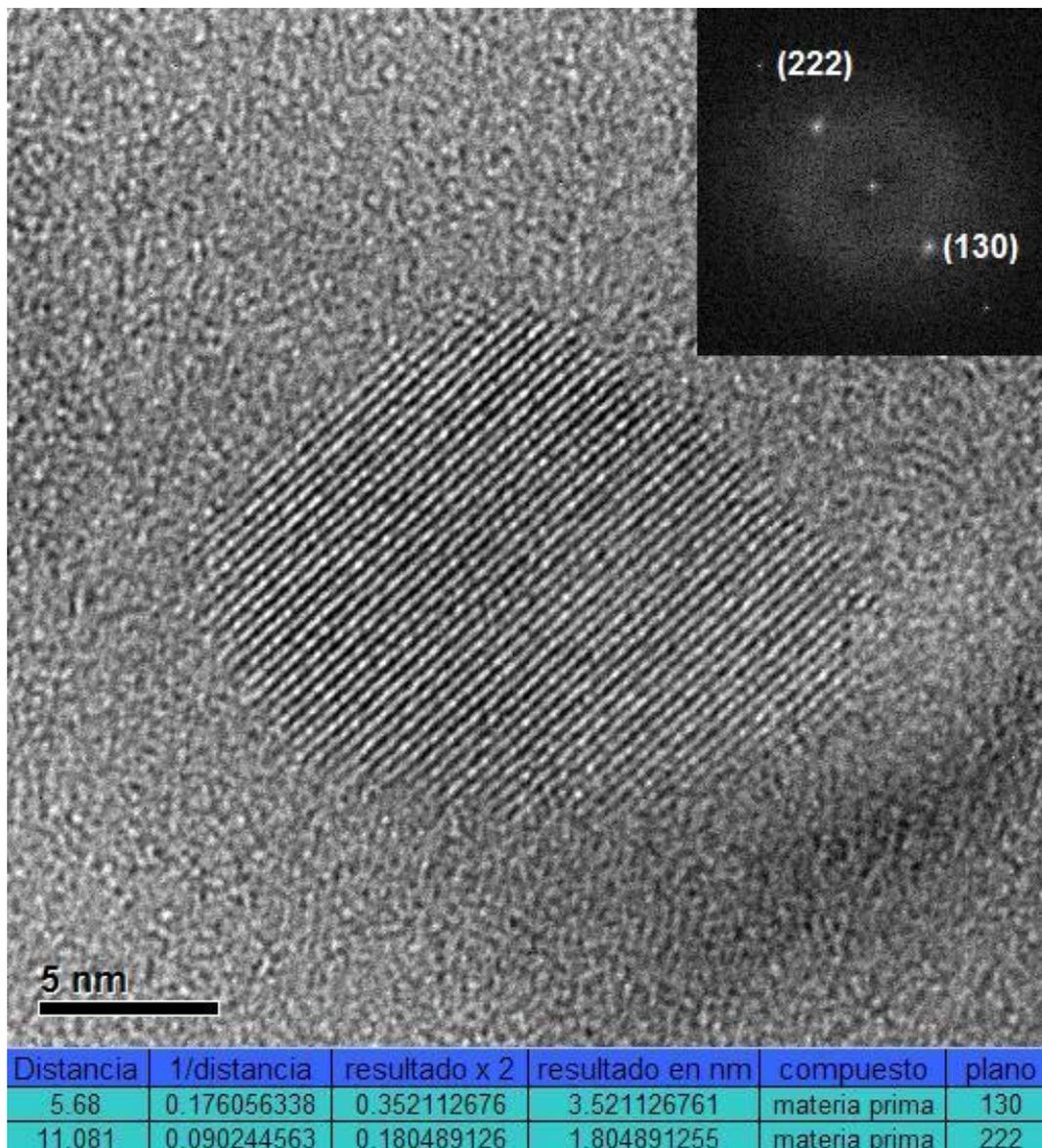


Imagen 33 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución para la muestra testigo en Etanol como disolvente.

Como es posible observar del análisis del patrón de la difracción de electrones para las partículas analizadas, de tamaño promedio 15 nm obtenidas de la muestra testigo corresponden a la materia prima utilizada, lo que era de esperarse puesto que esta muestra no fue sometida a ningún agente reductor externo, lo que nos permite concluir que es necesaria la presencia de un agente reductor ya sea físico o químico externo para lograr la obtención de nanopartículas de Pd(0) ó en su defecto nanopartículas de PdO.

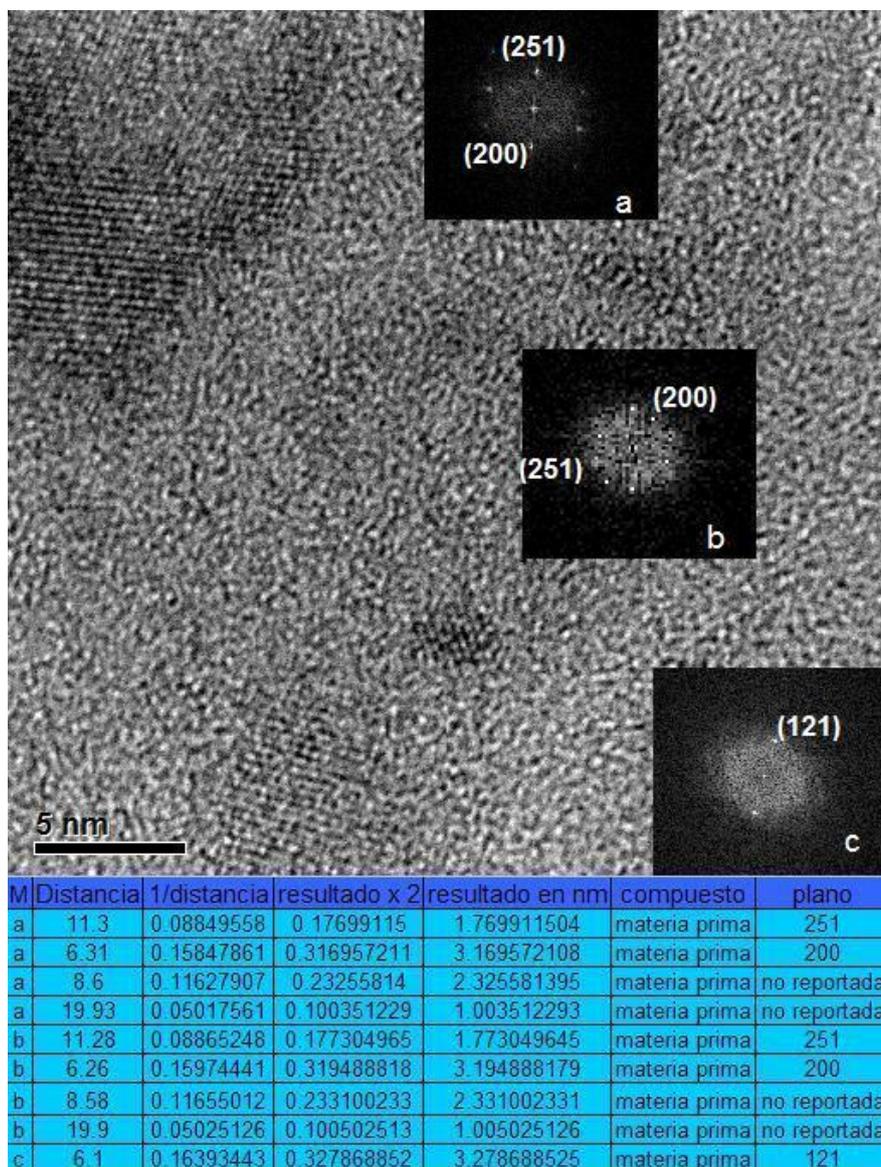


Imagen 34 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución para la muestra testigo en Etanol como disolvente.

Del análisis de las difracciones obtenidas a través de la transformada de Fourier de las nanopartículas presentes en la imagen 34, es posible decir que la formación de nanopartículas de materia prima no es homogénea ya que se observaron en los campos revisados una amplia variedad de tamaños que van desde 2 nm hasta 17.8 nm.

Como el análisis de HR-TEM es un análisis puntual, no es posible descartar la presencia nanopartículas de Pd(0) o de PdO, sin embargo, no se cuenta con la evidencia suficiente para afirmar o rechazar la presencia de las mismas.

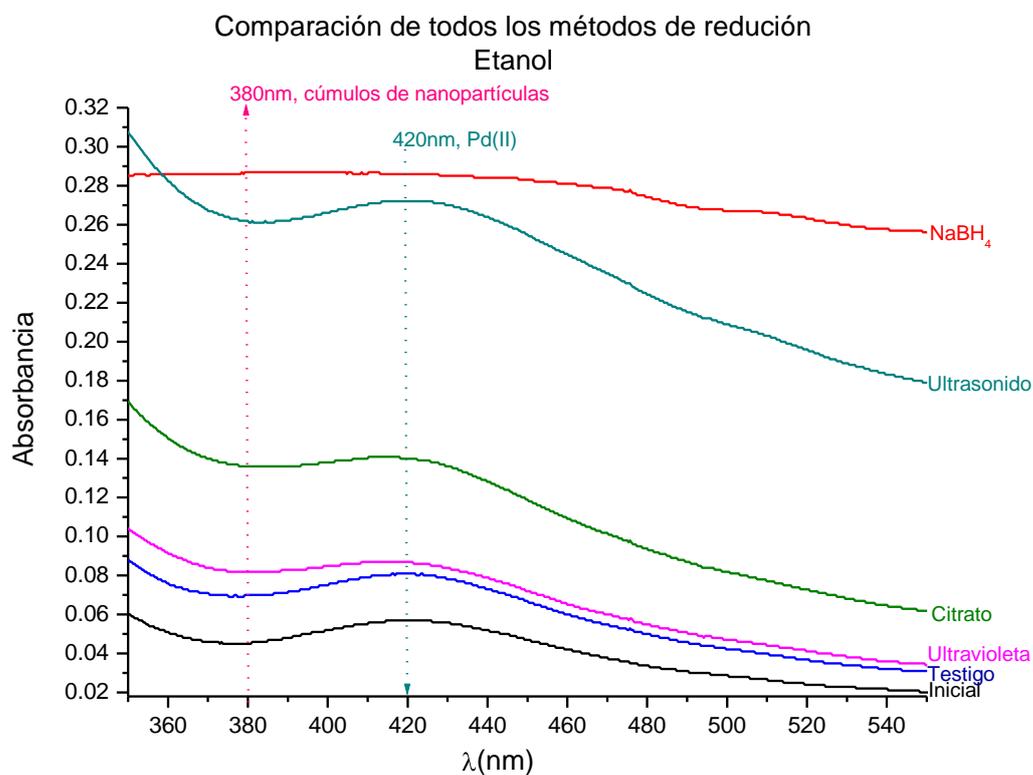


Gráfico24. Comparación del monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con los distintos agentes reductores en EtOH como disolvente.

Del Gráfico 24, correspondiente a la comparación de los métodos utilizados se concluye que utilizando EtOH como disolvente los resultados más representativos se obtienen a partir de la utilización de NaBH₄ como agente reductor, presentando

nanopartículas de Pd(0) en una agregación que forma cúmulos grandes de nanopartículas y tiende a precipitar, la utilización de citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) genera una mezcla de nanopartículas de alrededor de 2 nm tanto de Pd(0) como de PdO siendo mayoritaria la presencia de las nanopartículas de PdO. Los demás métodos de reducción utilizados también presentan la obtención de nanopartículas, siendo estas de Pd(0) como se esperaba; sin embargo, es posible notar que la reducción con estos métodos es incompleta presentado al tiempo de 60 minutos de experimentación la señal alrededor de 400 nm, característica de la especie de Pd(II) en disolución. La muestra testigo presenta la obtención de nanopartículas de materia prima, esto debido a que, para realizar una reducción a nanopartículas de Pd(0) o una sustitución a nanopartículas de PdO, es necesaria la utilización de un agente adicional capaz de llevar a cabo estas reacciones con la sal de paladio agregada.

Obtención de nanopartículas en Etilenglicol como disolvente

Resultados obtenidos para el tratamiento con NaBH₄

Del **Gráfico 25** es observable la notoria desaparición de la señal (hombro) presente alrededor de 420 nm (400-440 nm) característica de la especie de Pd(II), esta señal nuevamente se observa ligeramente desplazada debido al disolvente utilizado. A partir de los 10 minutos de experimentación la señal desaparece, al mismo tiempo que la coloración de la dispersión se torna de un amarillo paja a un gris oscuro y comienza a generarse un precipitado de coloración negro; debido a la velocidad de formación del precipitado no es apreciable la aparición de la señal esperada alrededor de 380 nm, característica de los cúmulos de nanopartículas.

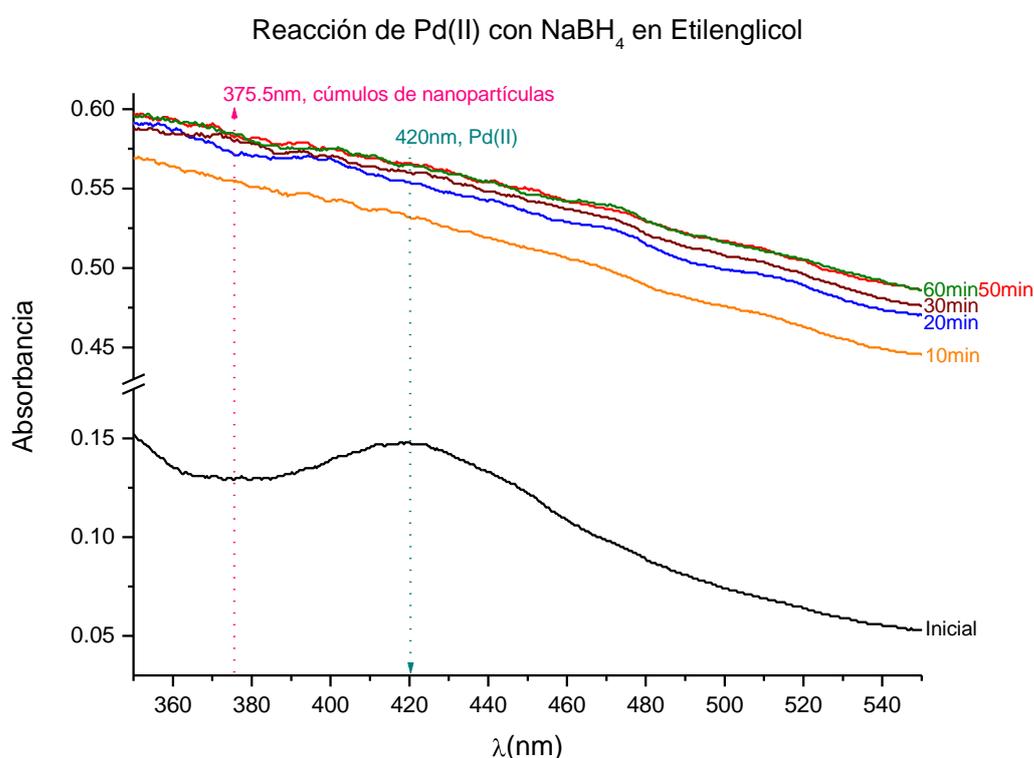


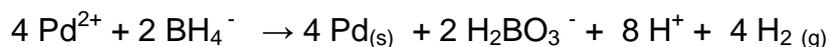
Gráfico 25. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con NaBH₄ en Etilenglicol como disolvente.

Al tiempo de 60 minutos de la experimentación, la coloración de la dispersión desaparece por completo dejándola incolora y translúcida; el precipitado negro obtenido se envía para su análisis de rayos X de polvos.

Debido a la viscosidad del etilenglicol no se presenta tanta dificultad para realizar las lecturas en el espectro de UV-vis a causa de las burbujas de hidrógeno generadas en la reacción de óxido-reducción del NaBH_4 con la sal de paladio agregada, sin embargo se agita levemente la celda utilizada para mantener homogénea la dispersión.

La reducción de la sal de paladio agregada se lleva a cabo por la formación de un complejo del etilenglicol al reaccionar con el NaBH_4 [$\text{Na}^+\text{B}^-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$] quien es el verdadero responsable de la reducción del Pd(II) a Pd(0) y a su vez funciona como un agente estabilizante de la dispersión coloidal.^{xxi}

Reacción:



Imágenes de Microscopia Transmisión Electrónica



Imagen 35 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con NaBH_4 en Etilenglicol como disolvente.

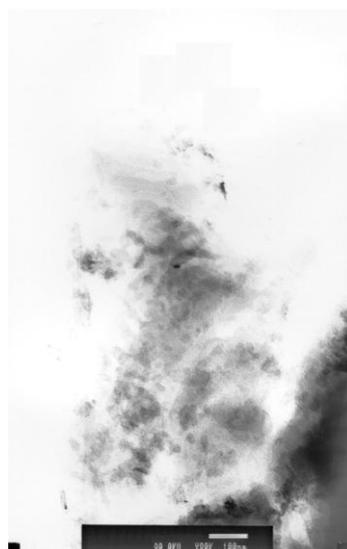
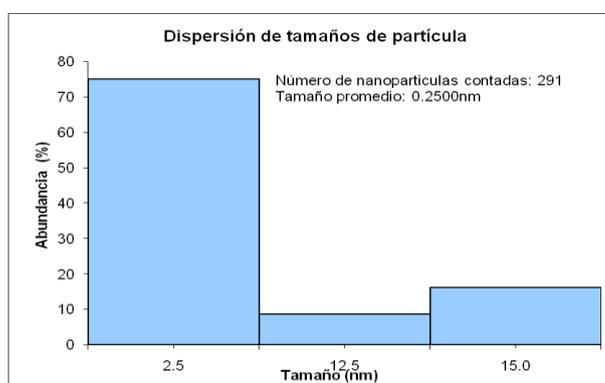


Imagen 36 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con NaBH_4 en Etilenglicol como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 35**



Imagen 37 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con NaBH_4 en Etilenglicol como disolvente.



De las imágenes **35**, **36** y **37**, es apreciable la formación de cúmulos amorfos, formados a su vez por nanopartículas más pequeñas de tamaño promedio de 2.5 nm.

A consecuencia de la formación de cúmulos muy grandes no es posible realizar una muestra óptima para realizar un análisis de HR-TEM, sin embargo el sólido obtenido es el adecuado para el análisis de rayos X de polvos, el resultado de este estudio se muestra a continuación.

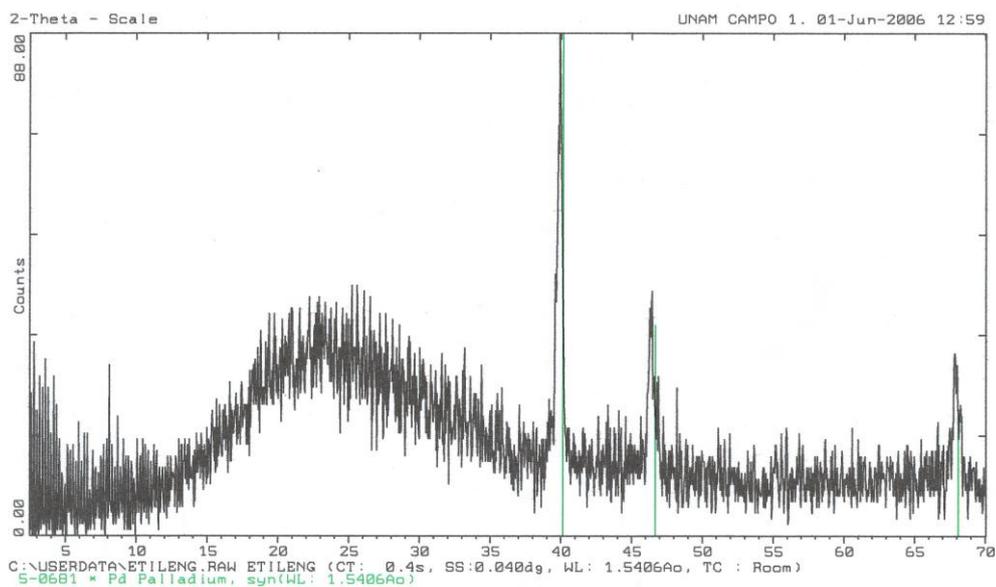
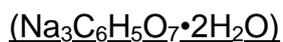


Imagen 38 Difractograma de Rayos X de polvos obtenido de la muestra tratada con NaBH_4 en etilenglicol como disolvente.

Es concluyente a partir de este análisis la obtención de nanopartículas de Pd(0) en etilenglicol utilizando NaBH_4 como agente reductor externo. Con un tamaño promedio de nanopartícula de 420 nm, que coincide o se aleja en un 15% de los valores obtenidos por microscopia electrónica.

Resultados obtenidos para el tratamiento con citrato de sodio dihidratado



Del Gráfico 26 se observa la desaparición de la señal (hombro) encontrado alrededor de 420 nm característica de la especie de Pd(II), paulatinamente se observa la aparición de una nueva señal alrededor de 370 nm asignable a los cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸.

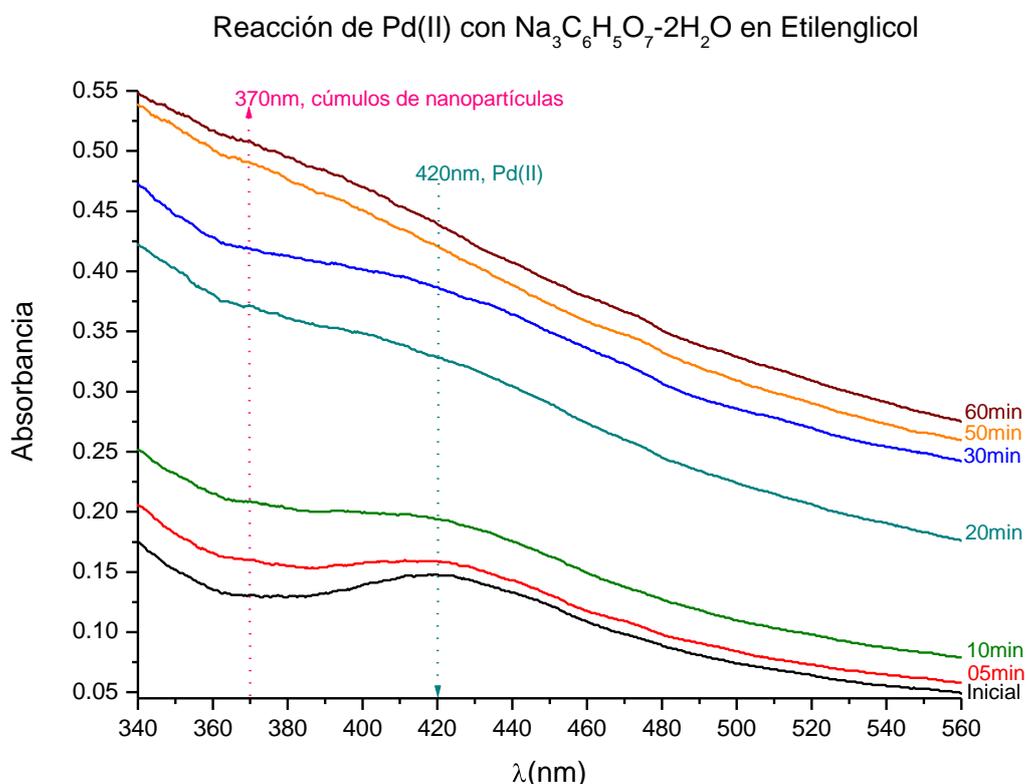


Gráfico 26. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con citrato de sodio dihidratado (Na₃C₆H₅O₇•2H₂O) en Etilenglicol como disolvente.

La coloración de la dispersión cambia de una amarillo paja a un amarillo oscuro, y al paso del tiempo de experimentación comienza a formar un precipitado negro.

Para este caso, se observa en el fondo del frasco una muy pequeña cantidad de citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) no disuelto, la dispersión mantiene un estado coloidal por un tiempo mayor que la muestra tratada con NaBH_4 lo que permite la obtención del gráfico correspondiente al monitoreo de la reacción de reducción de la especie de Pd(II) a Pd(0) en el espectro de UV-vis.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica

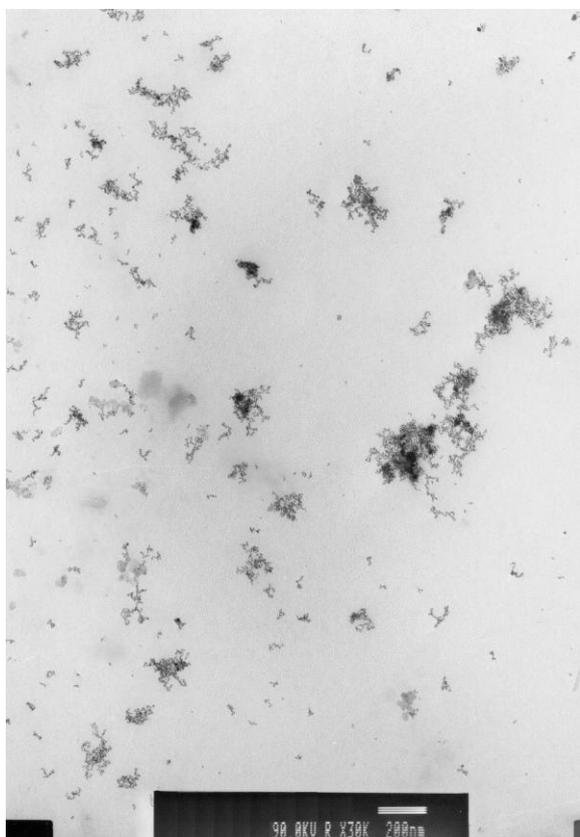


Imagen 39 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra de la reducción con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en Etilenglicol como disolvente.

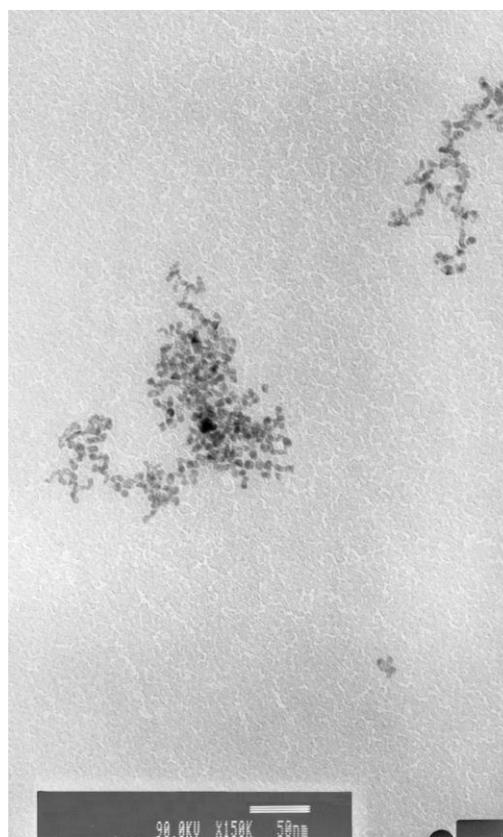


Imagen 40 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra de la reducción con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en Etilenglicol como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 39**.

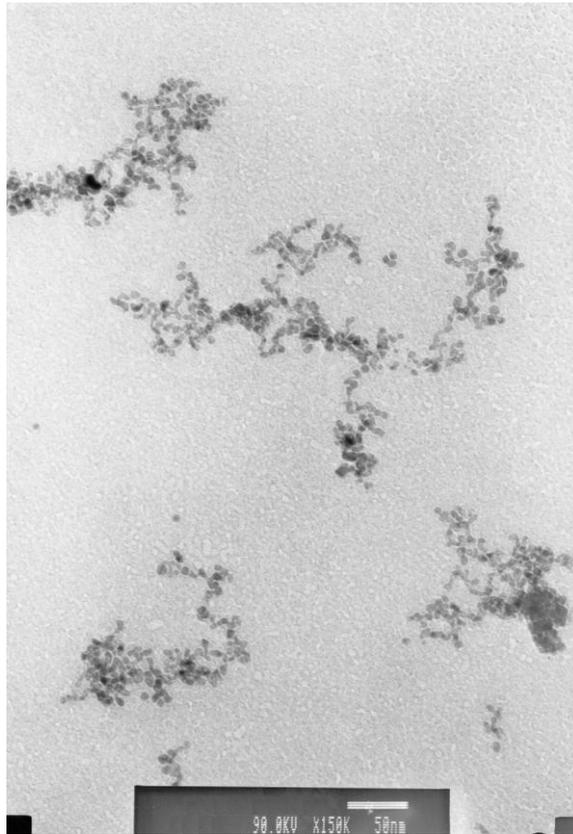
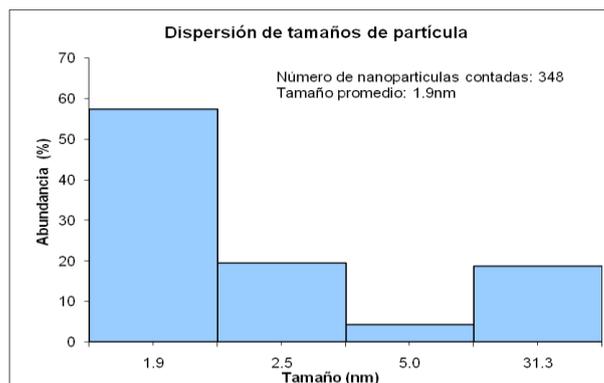


Imagen 41 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica, reducción con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en Etilenglicol como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 40**.



De la imagen 42, es apreciable la formación de cúmulos esféricos de nanopartículas de paladio de tamaño promedio 4.9 nm, debido a la baja velocidad de reducción, la dispersión coloidal se mantiene a lo largo de manera más estable a lo largo del tiempo de experimentación. Al tiempo de 60 minutos de monitoreo, la coloración es

ligeramente amarilla, de una intensidad menor a la coloración inicial lo que , sugiere que no es posible descartar la presencia de la especie de paladio(II) en la dispersión final.

Debido a la facilidad de manejo de la muestra y a que los cúmulos de nanopartículas formados no son gruesos como en el caso anterior, es posible obtener una muestra óptima para el análisis de HR-TEM.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica de alta resolución.

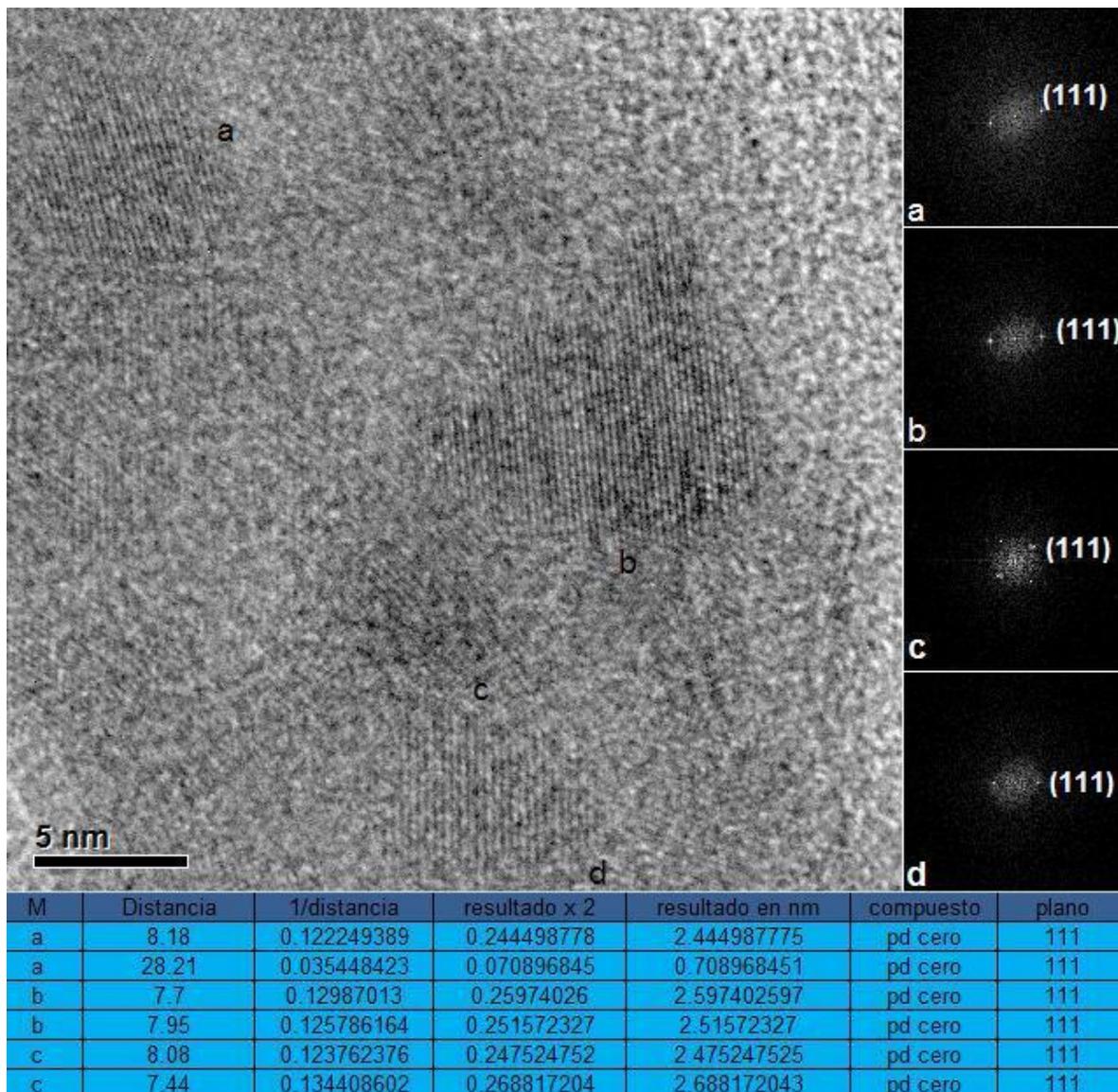


Imagen 42 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución de la muestra de reducción con citrato de sodio dihidratado($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en Etilenglicol como disolvente.

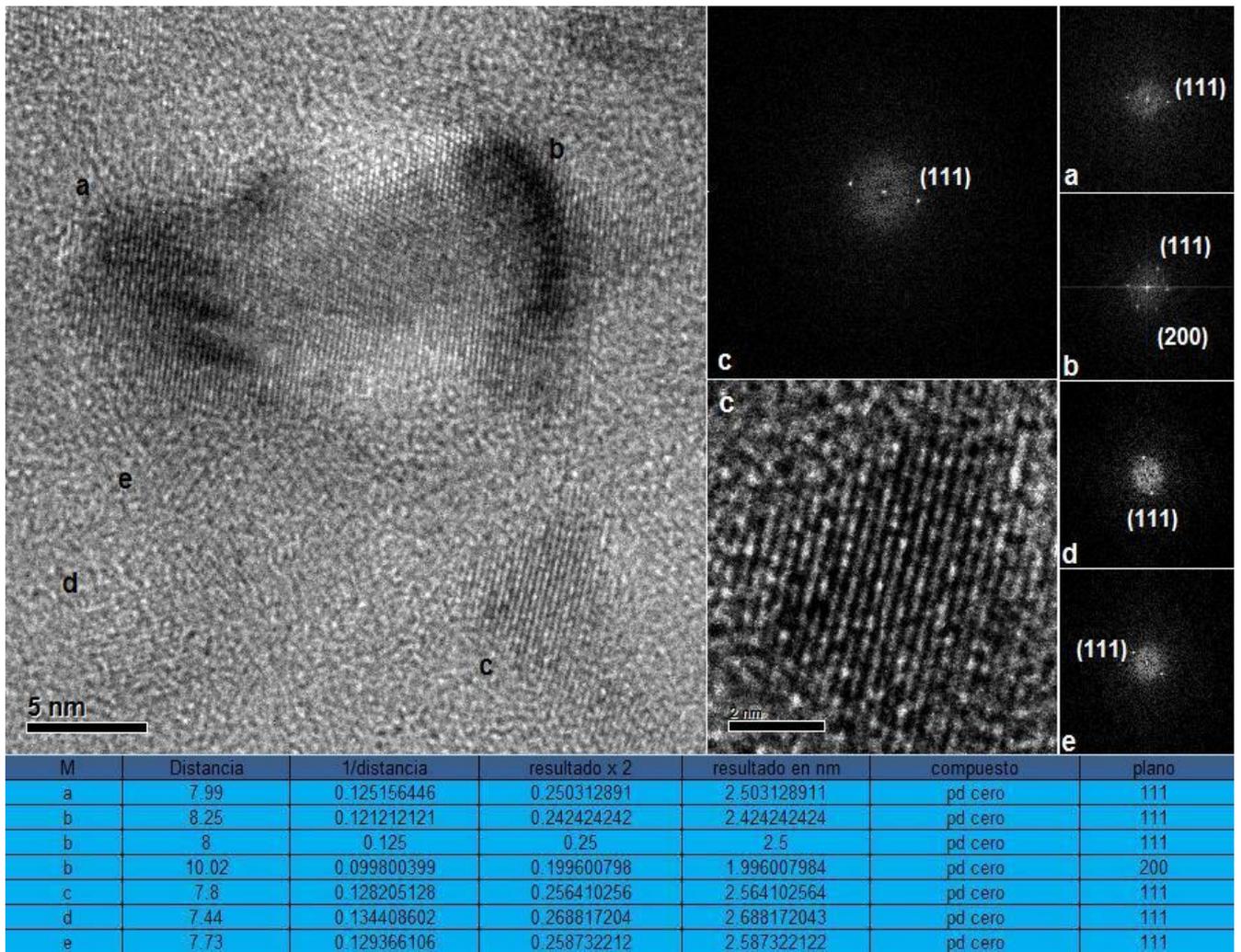


Imagen 43 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de alta resolución, reducción con citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en Etilenglicol como disolvente.

Del análisis de las refracciones obtenidas del análisis de Rayos X de polvos se comprueba la obtención de nanopartículas de Pd(0), el tamaño mayoritario de las nanopartículas observadas es de 4 nm. Sin embargo la aproximación realizada de las imágenes de TEM considera una muestra numérica mayor, razón por la cual se concluye la obtención de nanopartículas de tamaño principal de 6,0 nm.

Del sólido obtenido a partir de esta muestra se realiza el estudio de rayos X de polvos.

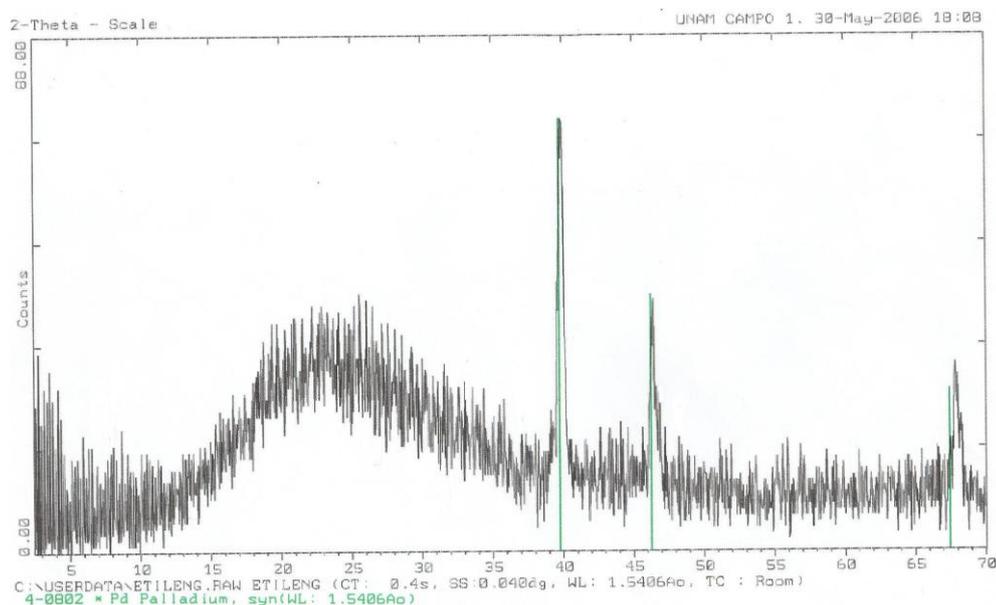


Imagen 44 Difractograma de Rayos X de polvos obtenidos de la muestra tratada con citrato de sodio dihidratado($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en etilenglicol como disolvente.

Del análisis de las difracciones presentes en el difractograma obtenido de rayos X de polvos se obtiene un tamaño promedio de nanopartículas de 5.0 nm, que coincide o está muy cercano al valor obtenido por TEM, HRTEM. Las difracciones obtenidas coinciden con las informadas para Pd(0), confirmando con ello, lo que se obtuvo de los análisis de absorción y microscopía electrónica; sin embargo la reducción no se lleva a cabo de manera completa, ya que la coloración de la dispersión final mantiene un tono amarillo paja poco intenso de manera constante.

Resultados obtenidos para el tratamiento con Radiación Ultrasónica

Del Gráfico 27 se observa la desaparición de la señal alrededor de 420 nm característica de la especie de Pd(II), de manera abrupta a partir de los 10 minutos de experimentación esta señal desaparece y se observa la aparición de un hombro alrededor de 370 nm característico de los cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸.

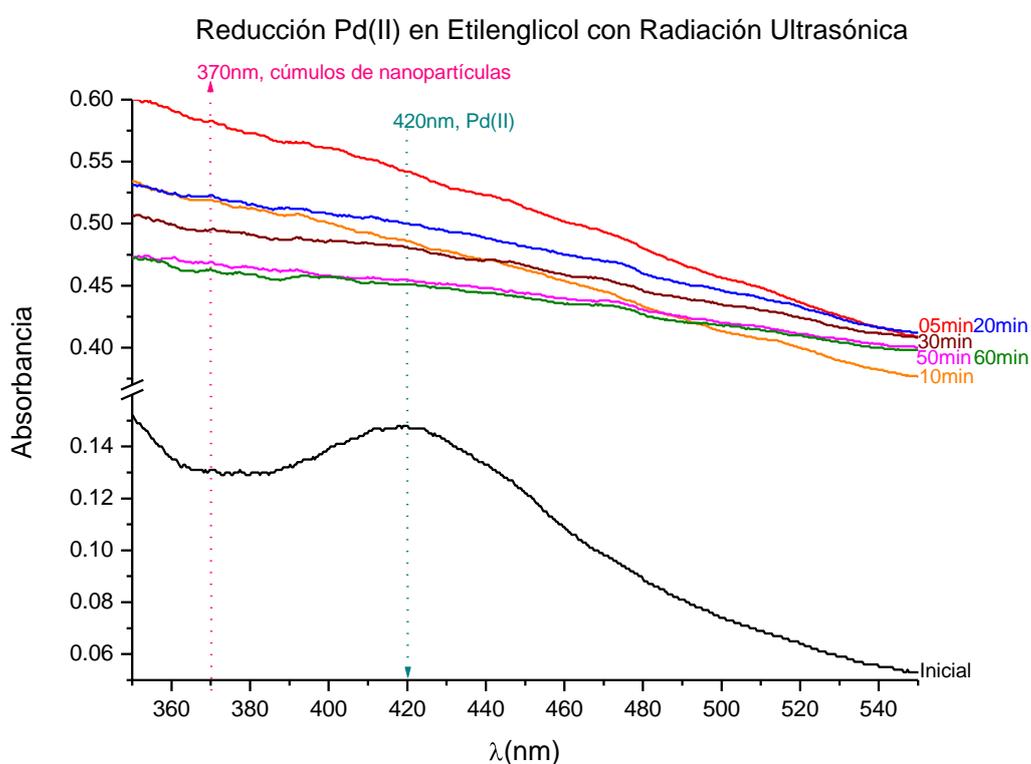


Gráfico 27. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reducción de Pd(II) asistida con Radiación Ultrasónica en Etilenglicol como disolvente.

La coloración de la dispersión pasa de un amarillo paja a una coloración grisácea homogénea, al tiempo de 60 minutos de la experimentación se observa la presencia de un precipitado de coloración negro y la señal en 370 nm en el espectro de absorción UV-vis deja de ser notoria.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica



Imagen 45 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra de reducción asistida con radiación ultrasónica en etilenglicol como disolvente.



Imagen 46 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra de reducción asistida con radiación ultrasónica en etilenglicol como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 45**.

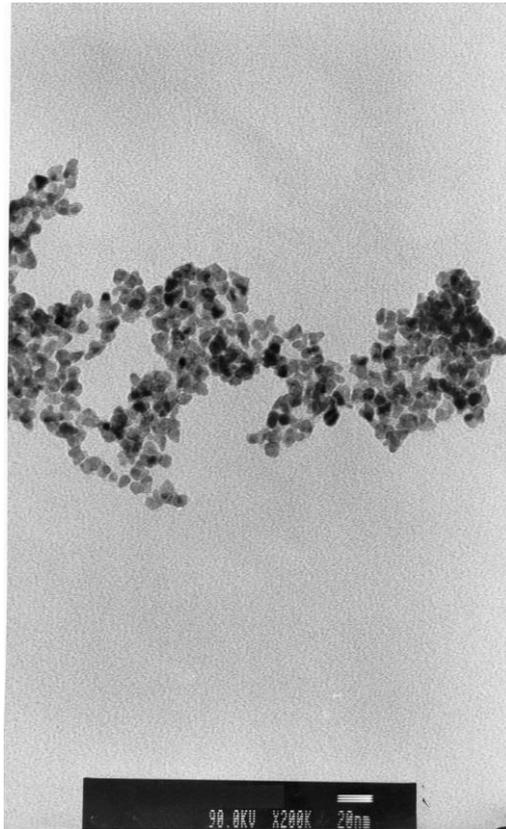
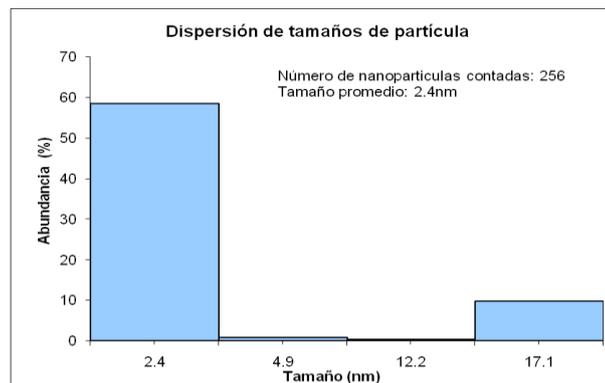


Imagen 47 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra de reducción asistida con radiación ultrasónica en etilenglicol como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 46**.



De la Imagen , es posible medir los diámetros de las nanopartículas y con ello obtener un Gráfico de dispersión de tamaño de partículas, donde se observa que el

tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas es de 2.5 nm las cuales se agregan para dar lugar a cúmulos relativamente esféricos de diversos tamaños siendo los de 12 nm los que cuentan con mayor presencia dentro de las imágenes de TEM obtenidas.

Del sólido obtenido se realiza el estudio de rayos X de polvos, que a pesar de la poca cantidad utilizada para el análisis, es posible observar las señales características de Pd(0).

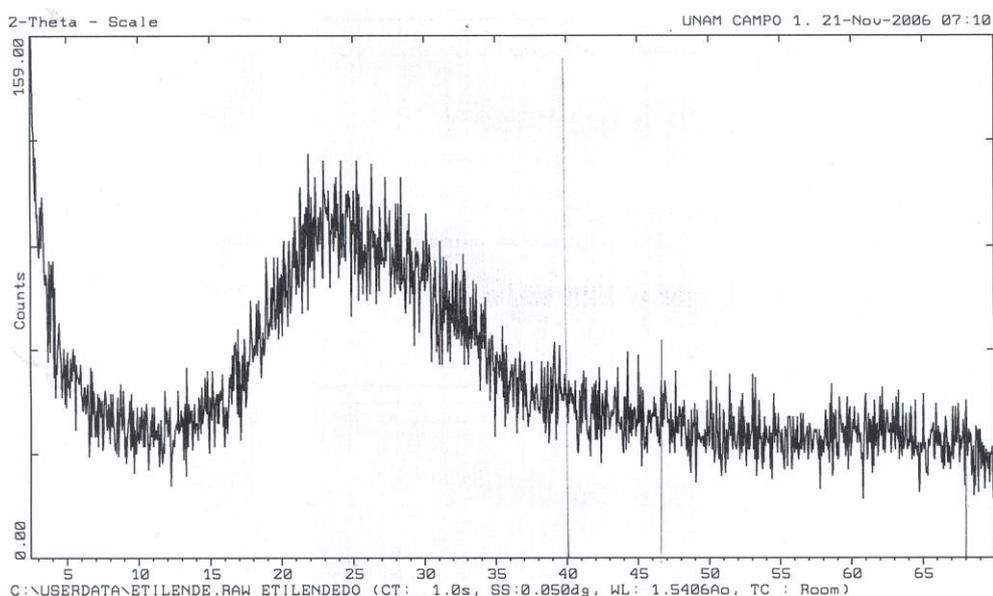


Imagen 48 Difractograma de Rayos X de polvos obtenidos de la muestra tratada con radiación ultrasónica como asistente de la reducción en etilenglicol como disolvente.

De acuerdo a estos resultados es posible concluir que es posible la obtención de nanopartículas de Pd(0) en etilenglicol utilizando radiación ultrasónica como asistente de la reducción de la especie de Pd(II) a Pd(0).

Resultados obtenidos para el tratamiento con Radiación Ultravioleta

Se aprecia del Gráfico 28 una muy pequeña variación en la absorción característica de Pd(II), además de que la coloración amarillo paja de la disolución cambia muy ligeramente hacia una coloración más oscura que se mantiene constante durante todo el tiempo de monitoreo. Al tiempo de 60 minutos es posible observar la disminución de la señal característica de Pd(II) así como la aparición no muy pronunciada de una señal a rededor de 380 nm característica de los cúmulos de nanopartículas Pd(0)⁸, para facilitar la observación se encuentra dentro del gráfico un recuadro que sólo muestra la dispersión inicial y la correspondiente a 60 minutos.

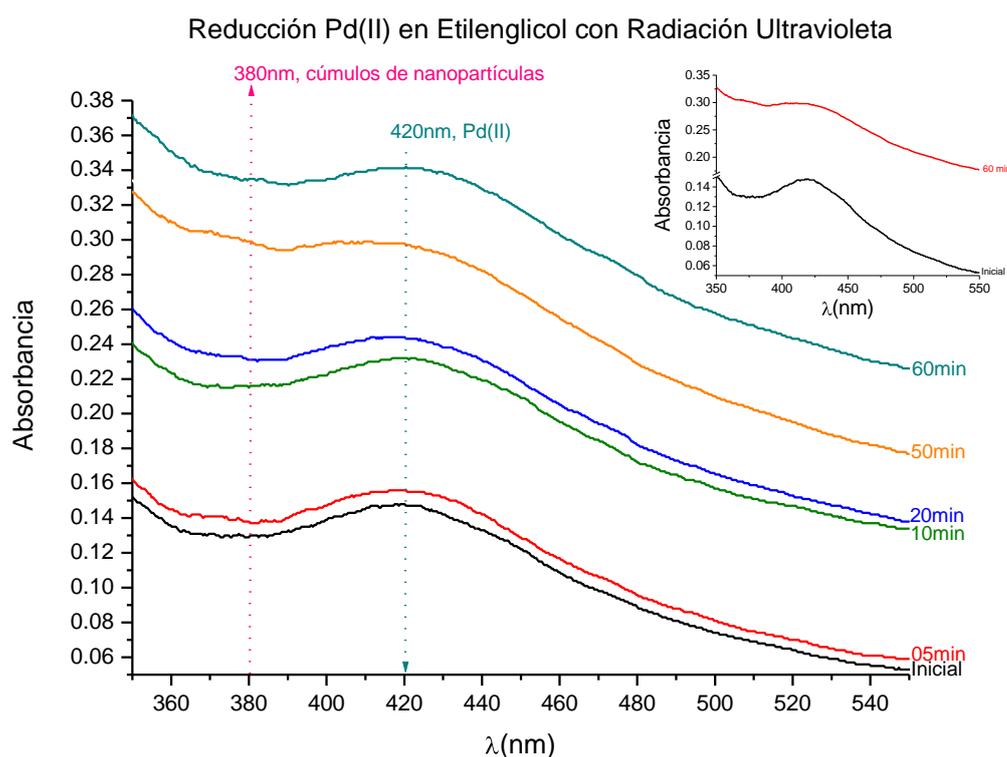


Gráfico 28. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reducción de Pd(II) asistida con Radiación Ultravioleta en Etilenglicol como disolvente.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica

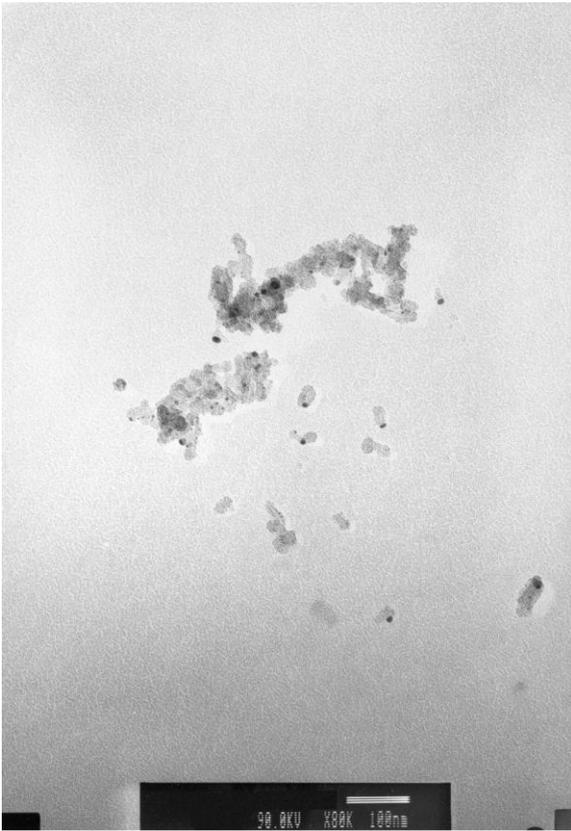


Imagen 49 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra de la reducción asistida con radiación ultravioleta en etilenglicol como disolvente.

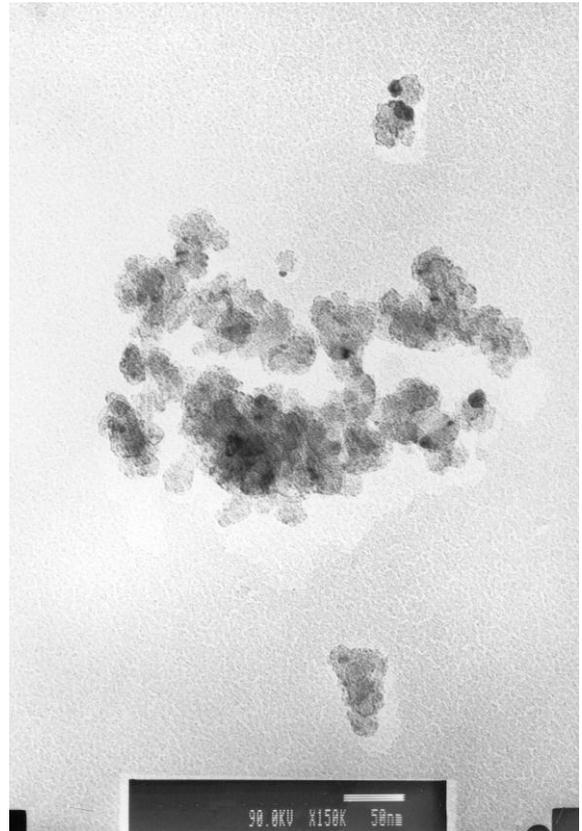


Imagen 50 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra de la reducción asistida con radiación ultravioleta en etilenglicol como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 49**.

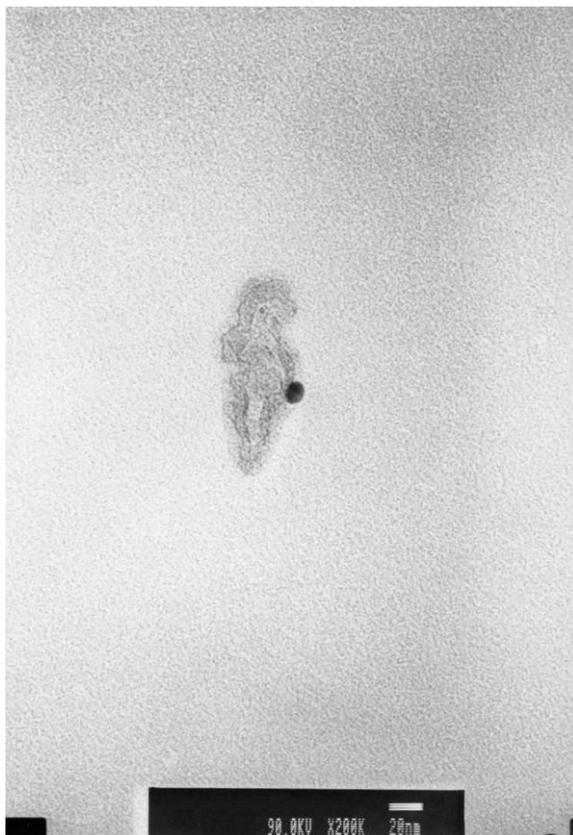
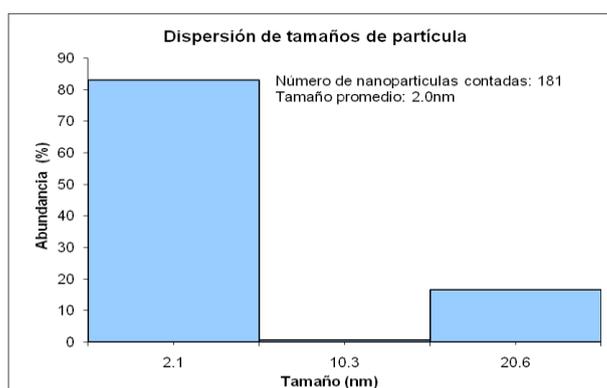


Imagen 51 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra de la reducción asistida con radiación ultravioleta en etilenglicol como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 50**.



De las imágenes **49** y **50** se realiza el Gráfico de dispersión de tamaño de partícula, de la cual se obtiene que el promedio de las nanopartículas presentes es 2.0 nm las cuales se agregan para formar cúmulos esféricos de mayor tamaño, de 10 nm, que a

su vez se agregan para formar cúmulos amorfos de 20 nm que a su vez presentan una agregación totalmente amorfa de alrededor de 200 nm.

Resultados obtenidos para la muestra Testigo.

Del Gráfico **29** se alcanza a observar la disminución de la señal encontrada en 420 nm, característica de la especie de Pd(II), de manera casi imperceptible se puede observar la aparición de una nueva señal alrededor de 370 nm característica de los cúmulos de nanopartículas de Pd(0)⁸.

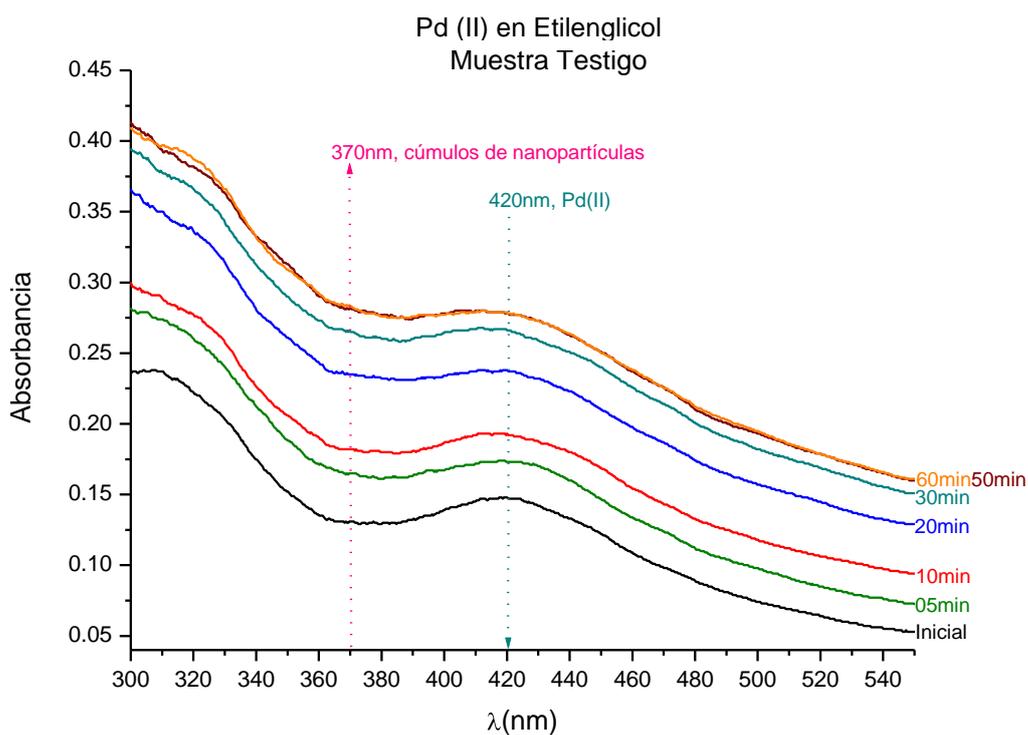


Gráfico 29. Monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la posible reacción de Pd(II) en Etilenglicol como disolvente. (Muestra Testigo).

La coloración de la dispersión cambia levemente de un amarillo paja a una amarillo un poco más oscuro, forma un precipitado de coloración negra, sin embargo, no es la cantidad necesaria para un estudio de rayos X de polvos.

La dispersión mantiene un estado coloidal firme a partir del tiempo de 10 minutos de experimentación hasta el tiempo de 60 minutos, a partir de ahí comienza la aglomeración de las nanopartículas y su precipitación, dando lugar a un sólido de aspecto poco compacto de coloración negra.

Imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica

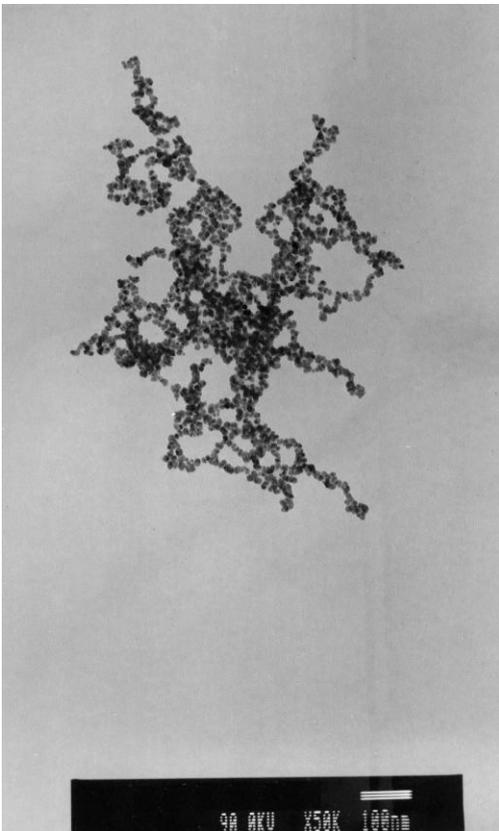


Imagen 52 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra testigo en Etilenglicol como disolvente.

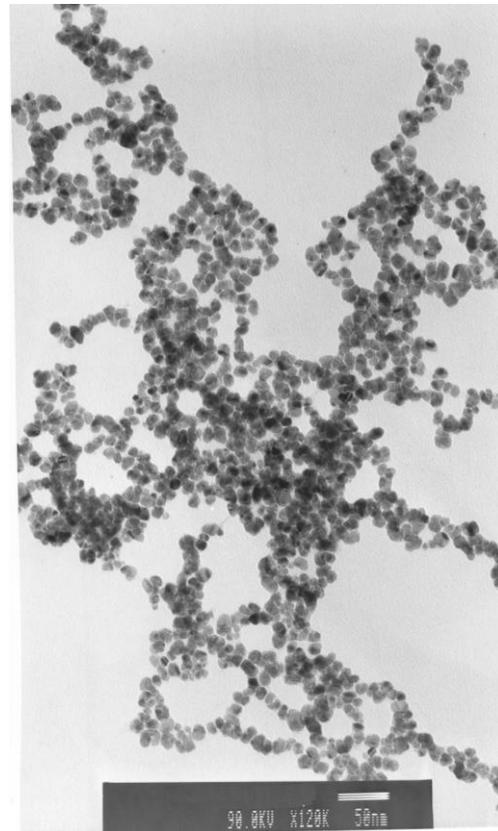


Imagen 53 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra testigo en Etilenglicol como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 52**.

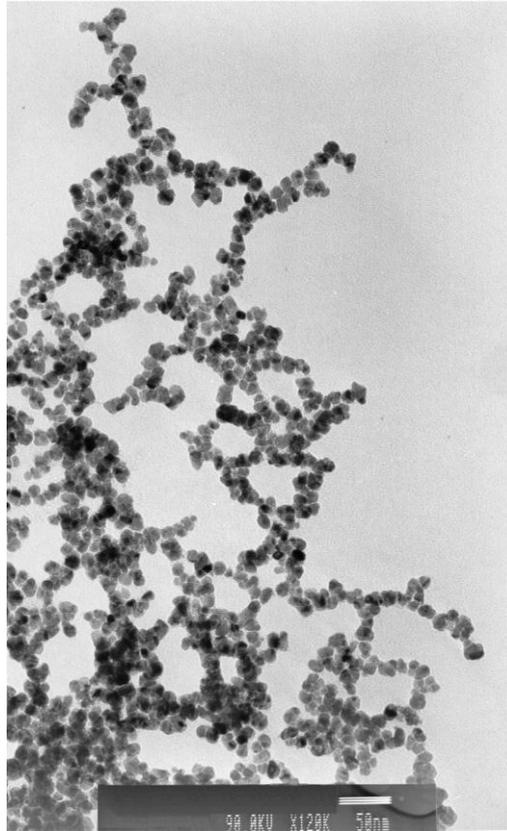
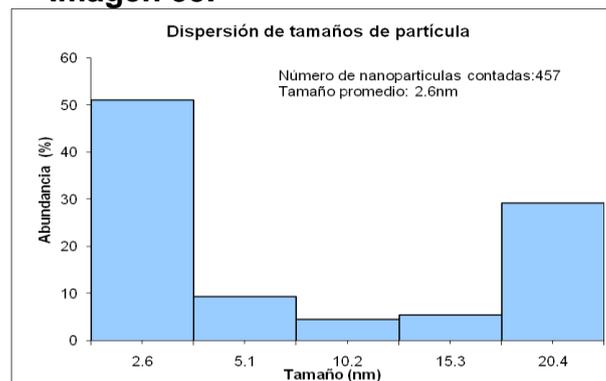


Imagen 54 Micrografía tomada del microscopio de transmisión electrónica de la muestra testigo en Etilenglicol como disolvente. Amplificación de un campo de la **Imagen 53**.



De manera similar al caso mostrado para la dispersión testigo donde se utilizó H_2O como disolvente, se observa un arreglo fibroso apreciable en las imágenes **52**, **53** y **54**, este arreglo fibroso se encuentra constituido de nanopartículas de alrededor 20 nm formadas a su vez de nanopartículas más pequeñas del orden de 0.5102 nm en

promedio; de igual forma que para la dispersión testigo de H₂O como disolvente, es posible que la reacción de reducción sea lo suficientemente lenta como para permitir el arreglo fibroso observado, así mismo el precipitado obtenido presenta una apariencia poco compacta posiblemente debida a la lentitud de agregación de las nanopartículas.

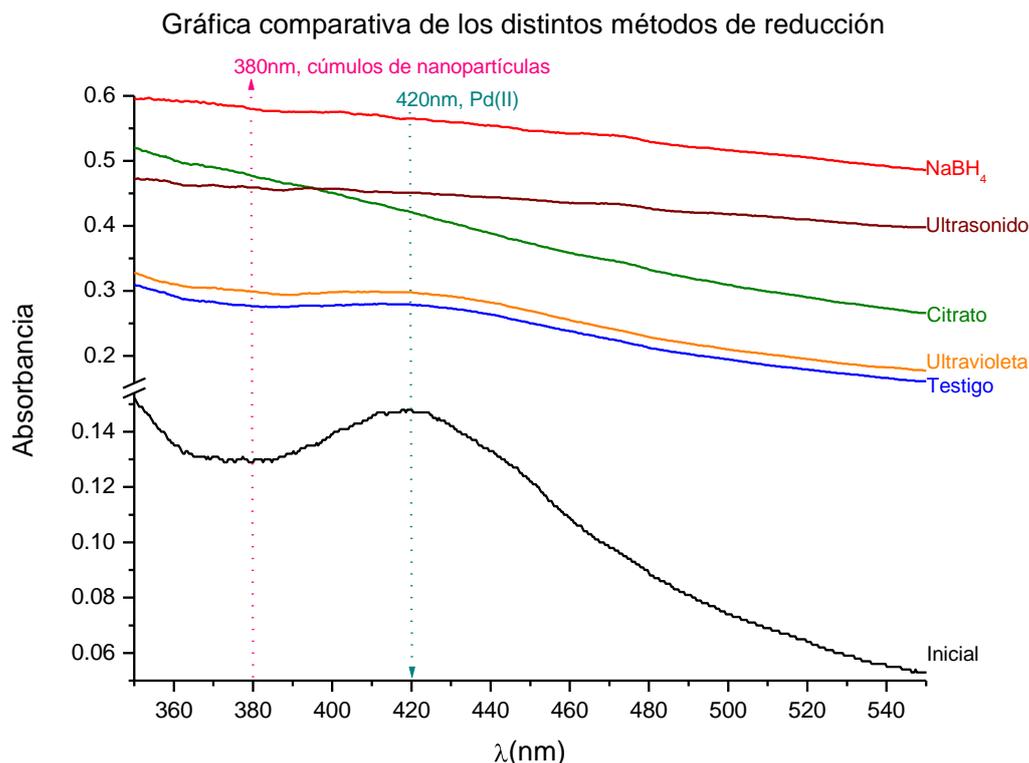


Gráfico 30. Comparación del monitoreo de la absorción electrónica en la región del ultravioleta visible de la reacción de Pd(II) con los distintos agentes reductores en Etilenglicol como disolvente.

Del Gráfico 30 se observa que la mejor apreciación de la absorción correspondiente a los cúmulos de nanopartículas de Pd(0) es en el que se emplea citrato de sodio dihidratado como agente reductor, que se comprueba con los análisis de HR-TEM y Rayos X, con un tamaño promedio de 6.0 nm las cuales se agregan para dar lugar a cúmulos de alrededor de 31 nm. Para el caso del NaBH₄ se observa experimentalmente la precipitación de los cúmulos de nanopartículas, lo que disminuye la intensidad de la señal esperada en 380 nm, el análisis del difractograma del sólido

obtenido de esta muestra nos permite confirmar la presencia de nanopartículas de Pd(0) en cúmulos grandes y poco homogéneos formados de nanopartículas del orden de 2.5 nm. Para el caso de ultrasonido no es posible descartar la presencia de la especie de Pd(II) en la dispersión coloidal, por lo que podemos decir que cuenta con ambas especies de Pd (Pd(II) y cúmulos de nanopartículas de Pd(0)), confirmado a través del análisis de rayos X de polvos el estado de oxidación del paladio. En el caso de la fotorreducción empleando luz ultravioleta, se observa la obtención de cúmulos de nanopartículas, sin embargo, nuevamente la presencia de Pd(II) en la dispersión coloidal no puede ser descartada, así mismo mantiene la coloración amarillo paja similar a la inicial pero de menor intensidad. Lo mismo se observa con la dispersión utilizada como testigo, no obstante la formación de cúmulos se ve más favorecida y éstos se agregan de manera fibrosa confiriéndole al sólido obtenido una apariencia poco compacta.

Conclusiones Generales:

- Con H₂O como disolvente, se obtiene principalmente PdO, excepto en el caso del uso de NaBH₄ como reductor, probablemente la reacción con éste es más rápida que con el agua y favorece la producción de Pd(0).
- De los disolventes empleados, el único que reduce por sí mismo al Pd(II) en las condiciones de reacción empleadas es el etilenglicol, aunque la reducción es parcial, quedando Pd(II) en dispersión.
- En general, la forma de las partículas obtenidas en los disolventes empleados y con los diferentes métodos de reducción tiende a la esférica, excepto en el caso del ultrasonido como método de reducción, en el que se encuentran las partículas más amorfas con numerosas aristas en su geometría, lo que potencia las propiedades catalíticas de las partículas obtenidas.
- Las nanopartículas más pequeñas (≥ 2 nm) se obtienen, empleando citrato de sodio como agente reductor, probablemente debido a una reacción de óxido-reducción más lenta que con el resto de los reductores empleados, aunque debido a este mismo efecto, también se obtiene PdO y queda materia prima de Pd(II) sin reaccionar.
- Las nanopartículas más grandes se obtienen cuando se utiliza al ultrasonido como método reductor, probablemente, el hecho de obtener partículas como muchas aristas y por ende muchos sitios de coordinación disponibles para reaccionar, generan el aglomeramiento de nuevas partículas en la superficie y con ello, aumento en el tamaño.
- El método de reducción con radiación ultravioleta es poco eficiente, dejando especies de Pd(II) en dispersión, excepto con etanol o etilenglicol como disolventes, pues en estos casos los disolventes, también participan en la reducción.

- El dimetilsulfóxido como disolvente para obtener nanopartículas de Pd(0) a temperatura y presión ambientales, es el disolvente menos adecuado, ya que independientemente del método de reducción empleado, siempre se encuentran especies de Pd(II) en dispersión además de las nanopartículas deseadas o simplemente, no se lleva a cabo ninguna reacción como es el caso de la radiación ultravioleta o el disolvente en sí mismo.
- Por el contrario, etanol y etilenglicol que participan en la reacción de reducción del paladio, son los disolventes en los que (excepto en el caso de etanol por sí mismo) se obtienen nanopartículas de Pd(0), con variación en el tamaño dependiendo del método adicional de reducción que se emplee.
- La utilización de radiación ultrasónica genera la descomposición del DMSO en $(\text{CH}_3)_2\text{S} + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$. La dimetilsulfona se detecta como una banda muy intensa en 294 nm, en el espectro de absorción electrónica.
- La descomposición de la membrana de colodión por DMSO dificulta ampliamente la obtención de imágenes a través de TEM y HR-TEM, para las dispersiones obtenidas con este disolvente.
- Las condiciones ideales para obtener imágenes claras de nanopartículas de Pd(0) en HR-TEM son con EtOH como disolvente y NaBH_4 como agente reductor adicional.
- La utilización de citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como agente externo reductor en EtOH como disolvente produce una mezcla de nanopartículas de Pd(0) y PdO.
- Al utilizar H_2O como disolvente se obtienen nanopartículas de PdO en la muestra testigo, así como en muestras tratadas con radiación UV y ultrasonido.
- Al utilizar H_2O como disolvente se obtienen nanopartículas de Pd(0) en la muestra tratada con NaBH_4 como agente reductor adicional.

- El citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) no logra realizar una reducción de la sal de paladio agregada en H_2O como disolvente.
- Con DMF como disolvente, se puede sugerir la obtención de nanopartículas de Pd(0) cuando se emplea NaBH_4 como reductor externo por la apariencia del sólido y el color de la dispersión obtenidos, sin embargo, no se cuenta con pruebas más contundentes para confirmar esta asignación. En el caso del resto de los métodos de reducción empleados para este disolvente, se obtiene: a) nanopartículas de PdO, cuando se emplea citrato de sodio; b) utilizando radiación ultrasónica una mezcla de NP's de Pd(0) y materia prima disuelta en la disolución y, c) con radiación UV como agente reductor, se obtiene una mezcla de materia prima y NP's de PdO y Pd(0).

Bibliografía:

- ⁱ Cárdenas-Triviño, Galo; Segura, Rodrigo A.; Reyes-Gasca, José. Palladium nanoparticles form solvated-stability an HRTEM characterization. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 1206-1212.
- ⁱⁱ Choo, Hwaipeng; He, Baolin; Liew, Kong Yong; Liu, Hanfan; Li, Jinlin. Morphology and control of Pd nanoparticles. *J. Mol. Cat. A.* **2005**, 244, 217-228.
- ⁱⁱⁱ Devi, G. Sarala; Rao, V.J. Room temperature synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* **2000**, 23, 476-470.
- ^{iv} Choo, Hwaipeng; He, Baolin; Liew, Kong Yong; Liu, Hanfan; Li, Jinlin. Morphology and control of Pd nanoparticles. *J. Mol. Cat. A.* **2005**, 244, 217-228.
- ^v Didier A. Palladium nanoparticles as efficient green homogeneous and heterogeneous carbon-carbon coupling precatalysts: A unifying view. *Inorganica Chemestry.* **2007**, 46, 1884-1889
- ^{vi} Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Herrera Urbina, R.; Silvert, P-Y.; Tekaiia-Elhsissen, K. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru, and Ir nanoparticles in ethylene glycol. *Nano. Mat.* **1999**, 11, 1277-1284.
- ^{vii} Cárdenas, G.; Segura, R; Reyes, José. Palladium nanoparticles from solvated atoms-stability and HRTEM characterization. *Colloid Polym Sci.* **2004**, 282, 1206-1212.

-
- ^{viii} Yagi, S.; Sumida, H.; Miura, K.; Nomoto, T.; Fabrication and characterization of Pd Nanoparticles. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*.**2006**, 4, 258-262
- ^{ix} Devi, G. Sarala; Rao, V.J. Room temperature synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* **2000**, 23, 476-470.
- ^x Navarro, M.; Pena, N. Prieto; Colmenares A. et all Synthesis and characterization of new palladium-clotrimazole and palladium-chloroquine complexes showing cytotoxicity for tumor cell lines in Vitro. *J Inorg Biochem.* **2006** 100(1):152-7.
- ^{xi} Narayan, R.; El-Sayed, M A. Catalysis with metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 12663-12676.
- ^{xii} Cárdenas, G.; Segura, R; Reyes, J. Palladium nanoparticles from solvated atoms-stability and HRTEM characterization. *Colloid Polym Sci.* **2004**, 282, 1206-1212.
- ^{xiii} Pollmann, K.; Merroun, M.; Raff, J. Manufacturing and characterization of Pd nanoparticles formed on immobilized bacterial cells. *Letters in Applied Microbiology ISSN.* **2006**, 10, 1-7
- ^{xiv} G. K. Anderson, M. Lin, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 60-63.
- ^{xv} Devi, G. Sarala; Rao, V.J. Room temperature synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* **2000**, 23, 476-470.
- ^{xvi} Devi, G. Sarala; Rao, V.J. Room temperature synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* **2000**, 23, 476-470.
- ^{xvii} I. Pastoriza, L. Marzán, Synthesis of silver nanoprisms in DMF. *Nano Letters*, **2002**, Vol. 2 No. 8 pp. 903-905.

^{xviii} Devi, G. Sarala; Rao, V.J. Room temperature synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* **2000**, 23, 476-470.

^{xix} M.V. Gavrilin , G.V. Sen'chukova, Method for the synthesis and analysis of dimethyl sulfoxide (a review). *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **2000**, 34, 35-38.

^{xx} H. Idriss, Ethanol Reactions over the Surfaces of Noble Metal/Cerium Oxide Catalysts. *Platinum Metals Rev.* **2004**, 48(3), 105-115.

^{xxi} Pil K: Ji Bong J.; Wooyoung K.; et all. NaBH₄- assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources* **2006**, 160, 987-990.

Referencias

Anexo 1. Fichas de patrón de difracción para Pd(0) y PdO.

88-2335	Quality: C	Pd														
CAS Number:		Palladium														
Molecular Weight: 106.40		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++														
Volume[CD]: 59.32		Ref: Haglund, J et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 11685 (1993)														
Dx: 11.914 Dm:																
Sys: Cubic																
Lattice: Face-centered																
S.G.: Fm3m [225]																
Cell Parameters:																
a 3.90 b c																
α β γ																
I/Icor: 16.43																
Rad: CuK α 1																
Lambda: 1.54060																
Filter:																
d-sp: calculated																
ICSD #: 041517																
		d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
		2.2516	999 *	1	1	1	1.3788	209	2	2	0	1.1258	57	2	2	2
		1.9500	439	2	0	0	1.1758	209	3	1	1					

88-2434	Quality: C	PdO														
CAS Number:		Palladium Oxide														
Molecular Weight: 122.40		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++														
Volume[CD]: 47.87		Ref: Christy, A.G., Clark, S.M., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 52, 9259 (1995)														
Dx: 8.492 Dm:																
Sys: Tetragonal																
Lattice: Body-centered																
S.G.: I4/mmm (139)																
Cell Parameters:																
a 2.982 b c 5.383																
α β γ																
I/Icor: 10.08																
Rad: CuK α 1																
Lambda: 1.54060																
Filter:																
d-sp: calculated																
ICSD #: 041617																
Non-Ambient Pressure																
		d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
		2.6915	514	0	0	2	1.5374	147	1	0	3	1.2944	143	2	1	1
		2.6084	999 *	1	0	1	1.4910	107	2	0	0	1.1344	62	1	1	4
		2.1085	437	1	1	0	1.3457	33	0	0	4					
		1.6598	341	1	1	2	1.3042	117	2	0	2					