

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN
SUPERIOR DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA**



**Programa de Posgrado en Ciencias
en Física de Materiales**

Nanorreactores para química fina

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Viridiana Evangelista Hernández

Ensenada, Baja California, México
2015

Tesis defendida por
Viridiana Evangelista Hernández

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Andrey Simakov
Director del Comité

Dr. Sergio Fuentes Moyado
Miembro del Comité

Dra. Elena Tchaikina
Miembro del Comité

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza
Miembro del Comité

Dr. Vitali Petranovski
Miembro del Comité

Dr. Ever Arenas Berúmen
Miembro del Comité

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Coordinador
del Posgrado en Física de Materiales

Dr. Jesús Favela Vara

Director de Estudios de Posgrado

Abril 2015

Resumen de la tesis presentada por **Viridiana Evangelista Hernández** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales

Nanorreactores para química fina

Resumen elaborado por:

M.C. Viridiana Evangelista Hernández

Se propuso decorar núcleos de Au con CeO₂ en nanorreactores yolk-shell Au@SiO₂ y Au@ZrO₂ a través de la modificación de la ruta convencional bottom-up y los nanorreactores obtenidos se probaron en la reducción de nitrofenoles. Los núcleos de Au se decoraron a través de la inyección de un precursor de CeO₂ en un espacio vacío dentro de los nanorreactores Au@SiO₂ con posterior hidrólisis y tratamiento térmico. La estructura de los nanorreactores yolk-shell y la distribución de los elementos se determinaron por STEM-EDS. Las propiedades electrónicas de las muestras preparadas fueron estudiadas por espectroscopia de UV-Vis *in situ* y *ex situ*. La creación de la interfase Au-CeO₂ en nanorreactores Au-CeO₂@SiO₂ se confirmó por la presencia de Au y Ce cerca del núcleo y por cambios en el estado electrónico del Au. Los nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂ se prepararon siguiendo los pasos de la ruta convencional usando los nanorreactores Au-CeO₂@SiO₂ como precursores. La actividad catalítica de los nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂ en comparación con los no decorados en la reducción de 4-nitrofenol fue ~ 3 veces mayor, mientras que la actividad en la reducción de 2-nitrofenol, aparentemente, no se vio afectada por la presencia de CeO₂. La actividad mejorada en la reducción de 4-nitrofenol en presencia nanorreactores de Au decorados con CeO₂ fue explicada por: i) la afinidad del CeO₂ para la adsorción del 4-nitrofenol, que proporciona una alta densidad local del reactivo cerca de las nanopartículas de Au y ii) la transferencia de electrones entre el CeO₂ y las nanopartículas de Au, lo que facilita la absorción de electrones por las moléculas de nitrofenol. Al conjunto de espectros de UV-Vis *in situ* colectados durante la reducción de 4-nitrofenol se aplicó el método de análisis de componentes principales y se encontró la presencia y su evolución en el tiempo para 4-nitrofenolato, 4-aminofenol y el compuesto intermediario 4,4'-azobifenol. Se propuso un modelo matemático para la reacción de reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol. El análisis de las constantes resultantes en este modelo mostro que la decoración del núcleo de Au con CeO₂ aumento la actividad catalítica predominantemente por la ruta de condensación. La ruta propuesta para la decoración del núcleo del nanorreactor se puede aplicar para la síntesis de nanorreactores con núcleos modificados con diferentes materiales con el fin de hacerlos efectivos para diferentes reacciones catalíticas.

Palabras clave: **ceria; decoración; oro; nanorreactores; yolk-shell.**

Abstract of the thesis presented by **Viridiana Evangelista Hernández** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Physics of Materials.

Nanoreactors for Fine Chemistry

Abstract by:

M.C. Viridiana Evangelista Hernández

It was proposed to decorate Au nuclei with CeO₂ in Au@SiO₂ and Au@ZrO₂ yolk-shell nanoreactors via modification of the conventional bottom-up route and test obtained nanoreactors in the reduction of nitrophenols. Au nuclei were decorated via injection of ceria precursor into the void space of the nanoreactors with subsequent hydrolysis and thermal treatment. The structure of the yolk-shell nanoreactors and the distribution of elements were determined by STEM-EDS. The electronic properties of prepared samples were studied by *in situ* and *ex situ* UV-Vis spectroscopy. The creation of a gold-ceria interface in decorated Au-CeO₂@SiO₂ nanoreactors was confirmed by the presence of both elements near the nucleus and by the changes of the gold electronic state. The Au-CeO₂@ZrO₂ nanoreactors were prepared following the steps of the conventional route using the Au-CeO₂@SiO₂ nanoreactors as precursor. The catalytic activity of decorated Au-CeO₂@ZrO₂ compared to non-decorated nanoreactors in 4-nitrophenol reduction was ~3 times higher, while activity in 2-nitrophenol reduction apparently was not affected by the presence of ceria. The 2-nitrophenol molecule is characterized by a strong intramolecular interaction between the hydroxyl group and the nitro group, which diminishes its capacity to be adsorbed on CeO₂ surface, as compared with the 4-nitrophenol molecule. The improved activity of Au-CeO₂@ZrO₂ nanoreactors in comparison with non-decorated ones in the reduction of 4-nitrophenol was explained by: i) the affinity of the CeO₂ for adsorbing 4-nitrophenol, which provides a high local density of the reactive near gold nanoparticles and ii) the transfer of electrons between the CeO₂ and the gold nanoparticles, facilitating the absorption of electrons by molecules of nitrophenol. The method of principal component analysis was applied for the processing of absorption-wavelength-time surfaces collected during 4-nitrophenol reduction in order to resolve the individual spectral components (4-nitrophenolate, 4-aminophenol and an intermediate corresponding to 4, 4'-azobifenol) and their evolution in time. The mathematical model for 4-nitrophenol conversion into 4-aminophenol was proposed. The analysis of the reaction constants for individual steps manifests that the Au nuclei decoration by CeO₂ results in the activity enhancement via the condensation route predominantly. The proposed method for the decoration of nanoreactor nucleus may be applied for the synthesis of nanoreactors with nuclei modified with different materials in order to make them effective for different catalytic reactions.

Keywords: ceria; decoration; gold; nanoreactors; yolk-shell.

Dedicatorias

A mis padres

Ofelia y Rafael, pilares fundamentales en mi vida, con mucho amor y cariño, les dedico todo mi esfuerzo, en reconocimiento a todo el sacrificio puesto para realizar mis metas.

A mi hermana y cuñado

Yanet y Rafael por su apoyo incondicional y gran motivación, porque a pesar de la distancia siempre han estado al pendiente de mis proyectos.

A mis abuelos

Agustina [†] y Ángel como un testimonio de cariño y eterno agradecimiento por el apoyo moral y estímulos brindados con infinito amor y confianza.

A mi esposo e hijo

Luis por ser mi compañero de vida, por tu amor, apoyo, confianza y a ti *Diego* mi bebé por ser mi más grande motivación.

Al grupo de trabajo dirigido por el Dr. *Andrey*

Brenda, Eunice, Martin, Elena, Miguel, Mario porque su participación de análisis y discusión siempre constructiva ha enriquecido este trabajo. Además por los buenos momentos que hemos compartido. Creo que todos hemos aprendido continuamente de todos tanto profesional como personalmente.

A mis amigos y compañeros

Por su apoyo brindado, sus ánimos y consejos

Agradecimientos

Al director de Tesis

Dr. Andrey Simakov por su apoyo, dirección y entrega a lo largo de la tesis y por su estímulo para seguir creciendo intelectualmente al compartir su conocimiento conmigo.

Al comité

Dra. Elena Tchaikina, Dr. Sergio Fuentes, Dr. Vitali Petranovski, Dr. Felipe Francisco Castillón, Dr. Ever Arenas por su tiempo, disponibilidad, apoyo y sus valiosas aportaciones en la revisión de este trabajo.

A todo el personal técnico de CICESE y CNyN-UNAM

Dr. Serguei Miridonov (Depto. Óptica de CICESE), Dr. Eric Flores Aquino (Laboratorio de catálisis), Francisco Ruiz, J. Mendoza (TEM), Tec. Juan Antonio Peralta, Tec. Margot Sainz (Laboratorio de cómputo), Biól. María Isabel Pérez Montfort (revisión de artículo en inglés) por su amabilidad, disposición y buena voluntad.

A todos mis amigos y compañeros

por el ambiente de trabajo creado es simplemente perfecto, y su visión, motivación y optimismo me han ayudado en momentos muy críticos de la Tesis.

Al personal académico y administrativo del CICESE y CNyN-UNAM
por su trato cordial y amable.

Al CONACYT y PAPITT-UNAM

Por su apoyo económico a través de la beca de doctorado (CONACYT) y proyectos 179619 (CONACYT) y 203813 (PAPITT-UNAM)

Contenido

	Página
Resumen español	i
Resumen inglés	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tablas	vi
1. Introducción	1
1.1. Catálisis heterogénea.....	1
1.2. Catalizadores basados en nanopartículas metálicas soportadas.....	3
2. Antecedentes	9
2.1. Nanorreactores.....	9
2.1.1. Nanorreactores con estructura <i>core-shell</i> y <i>yolk-shell</i> ...	11
2.1.2. Síntesis de nanorreactores <i>core-shell</i>	13
2.1.2.1. Ruta <i>bottom-up</i>	15
2.1.2.1.1. Preparación de un núcleo metálico (core)....	15
2.1.2.1.2. Cápsula con óxidos inorgánicos (shell).....	17
2.1.2.2. Ruta <i>top-down</i>	19
2.1.3. Aplicaciones de los nanorreactores <i>core-shell</i>	21
2.1.3.1. Biomédicas.....	21
2.1.3.2. Catalíticas.....	23
3. Hipótesis	33
4. Objetivos	33
4.1. General.....	33
4.2. Particulares.....	33
5. Metodología	34
5.1. Reactivos.....	34
5.2. Síntesis de los nanorreactores no decorados.....	34
5.2.1. Nanorreactores Au@SiO ₂	35
5.2.2. Nanorreactores Au@ZrO ₂	40
5.3. Caracterización de las muestras.....	41
5.3.1. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	41
5.3.2. Adsorción de N ₂	42
5.3.3. Espectroscopia UV-Visible.....	42

Contenido (continuación)

5.3.4. Actividad catalítica en la reducción de nitrofenoles	43
5.3.5. Actividad catalítica en la oxidación de CO	43
6. Resultados y discusión	45
6.1. Decoración con CeO ₂ de los núcleos de oro de los nanorreactores.....	45
6.2. Síntesis y caracterización de nanorreactores Au-CeO ₂ @SiO ₂ ...	45
6.3. Síntesis y caracterización de nanorreactores Au-CeO ₂ @ZrO ₂ ..	50
6.4. Pruebas de actividad catalítica.....	52
6.4.1. Reducción de nitrofenoles.....	52
6.4.2. Oxidación de CO	68
7. Conclusiones	73
Lista de referencias	74
Anexos	86
Anexo A. Nanopartículas de oro: cinética de crecimiento por espectroscopia UV-Vis.....	86
Anexo B. Cálculos.....	89
Anexo C. Tratamientos térmicos de ceria en hidrógeno y oxígeno..	96
Anexo D. Análisis de los componentes principales.....	97
Anexo E. Determinación de los coeficientes de extinción.....	102

Lista de figuras

Figura		Página
1	Ciclo catalítico.....	1
2	Distribución de los procesos en los que se usaron catalizadores heterogéneos en 2013.....	3
3	Modelo conceptual de un catalizador soportado.....	4
4	Actividad catalítica en la oxidación de CO como función del diámetro de partícula de Au para diferentes soportes.....	7
5	Número de publicaciones por año en las que el concepto nanorreactor ha sido incluido.....	10
6	Estructuras hechas a partir del autoensamblaje de fosfolípidos: A)Tubo, B)Micela, C)Bicapa, D)Liposoma y E)Micela inversa.....	10
7	Ejemplos de nanorreactores.....	11
8	Nanorreactor <i>core-shell</i>	11
9	Ejemplos de nanorreactores con diferentes tipos de cápsula: a) Capa simple, b) Multicapa de 2 capas y c) Multicapa de 3 capas.....	12
10	Ilustración esquemática de nanorreactores <i>yolk-shell</i>	13
11	Representación esquemática de la ruta de síntesis <i>Bottom-up</i> ..	14
12	Representación esquemática de la ruta de síntesis <i>Top-down</i> ..	14
13	Esquema del concepto de grabado de superficie protegida para la transformación de esferas solidas de sílice a sílice porosa permeable.....	18
14	Proceso para la formación de Au@SiO ₂ a partir de esferas de sílice huecas.....	20
15	Representación esquemática de la preparación de Au@SiO ₂ <i>in situ</i>	21
16	Perfil de liberación de RG6 (Rodamina de 6a generación) in vitro desde estructuras de tipo <i>yolk-shell</i> SiO ₂ @SiO ₂ (izquierda). Imagen de TEM de la muestra SiO ₂ @SiO ₂ tras 60 minutos de tratamiento con NaOH (derecha).....	23
17	Actividad catalítica de nanopartículas Au@ZrO ₂ en la oxidación de CO.....	24
18	Oxidación de CO (a-d Au núcleo=14 nm) a) Au@ZrO ₂ , b)Au@ZrO ₂ @C, c)Au@C ruta sílice, d)Au@C ruta zirconia, e)Au@C ruta zirconio (Au núcleo=7 nm).....	25
19	Esquema de la estrategia de síntesis de los materiales Au@TiO ₂ (arriba) y Au-TiO ₂ @ZrO ₂ (abajo). 1: Au coloidal; 2a: Au@SiO ₂ ; 3a: Au@SiO ₂ @TiO ₂ ; 4a: Au@TiO ₂ ; 2b: Au@TiO ₂ ; 3b: Au@TiO ₂ @SiO ₂ ; 4b: Au@TiO ₂ @SiO ₂ @ZrO ₂ ; 5b: Au-TiO ₂ @ZrO ₂	26
20	a) Efecto de la temperatura de los tratamientos térmicos en la actividad catalítica de los nanorreactores Au@ZrO ₂ . b) Comportamiento en la actividad catalítica de los nanorreactores durante diferentes ciclos de uso.....	28

Lista de figuras (continuación)

21	Esquema de las etapas de preparación de catalizadores yolk-shell Au@ZrO ₂ con reducción del tamaño del núcleo de oro (I. coloide de oro, II. nanopartículas de oro cubiertas de sílice, III. núcleos de oro cubiertos con sílice con un tamaño reducido, IV. esferas cubierto zirconia, V. <i>Yolk-shell</i> Au@ZrO ₂).....	29
22	Oxidación de CO en catalizadores Au@ZrO ₂ con diferentes contenidos de TiO ₂ comparados con el catalizador Au@TiO ₂	30
23	Actividad de oxidación de CO como una función de la cantidad CeO ₂ en una película Au (4.5 nm), las muestras frescas se usan después de la decoración y las usadas fueron probadas durante 7h.....	31
24	Esquema general de la síntesis para nanorreactores Au@SiO ₂ , Au@ZrO ₂ , Au-CeO ₂ @SiO ₂ y Au-CeO ₂ @ZrO ₂	35
25	Esquema experimental de la síntesis de nanopartículas de oro.....	36
26	Imagen de TEM e histograma de las nanopartículas coloidales de Au.....	36
27	Imagen de TEM (parte superior) e histogramas de distribución del diámetro de las esferas de sílice (A) y numero de núcleos por capsula (B).....	37
28	Esquema del procedimiento de grabado de superficie protegida	38
29	Imágenes de TEM de la muestra Au@SiO ₂ : (A) antes del tratamiento de grabado; (B) después del grabado con agua caliente durante 180 minutos; y (C) después de la calcinación de la muestra ya grabada a 750 ° C.....	39
30	Isotermas de adsorción de N ₂ para muestras de Au@SiO ₂ antes (A) y después (B) del proceso de grabado, en las curvas insertadas se presentan las curvas de distribución de tamaño de poro y además imágenes típicas de TEM.....	39
31	Imágenes típicas de TEM de nanorreactores Au@SiO ₂ @Zr-B (A), Au@SiO ₂ @ZrO ₂ (B) y Au@ZrO ₂ (C).....	40
32	Histogramas de distribución de diámetro y espesor de las cápsulas de zirconia.....	41
33	Esquema del equipo utilizado para el estudio de la descomposición térmica de Ce(OH) ₄	42
34	Esquema del equipo utilizado en las mediciones de actividad catalítica en la oxidación de CO.....	43
35	Esquema del equipo utilizado en el estudio de la reducción de los nitrofenoles.....	44
36	Esquema del procedimiento de formación de CeO ₂ vía impregnación a humedad incipiente y calcinación.....	46

Lista de figuras (continuación)

37	Espectro UV-Vis de los nanorreactores Au@SiO ₂ medido antes de la impregnación a humedad incipiente, comparado con el espectro del oro coloidal.....	46
38	Espectro UV-Vis de los nanorreactores Au-Ce(OH) ₃ @SiO ₂ medido después de la impregnación a humedad incipiente e hidrolisis comparado con el espectro de Au@SiO ₂	47
39	Espectros UV-Vis medidos in situ durante la calcinación de Au-CeO ₂ @SiO ₂	47
40	Espectro UV-Vis de los nanorreactores Au-CeO ₂ @SiO ₂ después de la calcinación.....	49
41	Perfiles de distribución Au y Ce a través de nanorreactor Au-CeO ₂ @SiO ₂ según STEM-EDS técnica de exploración lineal.....	49
42	(A) Imagen típica de TEM para los nanorreactores Au-CeO ₂ @ZrO ₂ . (B) Perfiles de distribución de elementos: Au, Zr, Ce y Si a través de un nanorreactor Au-CeO ₂ @ZrO ₂ según la técnica de exploración lineal STEM-EDS.....	50
43	Espectros del contenido de metales de Au-CeO ₂ @ZrO ₂ en tres zonas núcleo, frontera del núcleo y esfera interna, por análisis puntual STEM-EDS.....	51
44	Espectros UV-Vis de nanorreactores Au@ZrO ₂ , Au-CeO ₂ @ZrO ₂ y su resta.....	52
45	Espectros UV-Vis del 4-nitrofenol (línea punteada) y del ion 4-nitrofenolato (línea solida).....	54
46	Reducción catalítica de 4-nitrofenol sobre nanorreactores Au-CeO ₂ @ ZrO ₂ monitoreada por espectroscopia UV-Vis <i>in situ</i> a temperatura ambiente (A). El cambio en la absorbancia a 400 nm correspondiente a la del 4-nitrofenolato en forma logarítmica contra el tiempo de reacción (B).....	54
47	Valores de las constantes de velocidad de reacción para la reducción de 4-nitrofenol en nanorreactores Au@ZrO ₂ y Au-CeO ₂ @ZrO ₂	55
48	Reducción catalítica de 4-nitrofenol sobre nanorreactores Au-CeO ₂ @ ZrO ₂ monitoreada por espectroscopia UV-Vis <i>in situ</i> a temperatura ambiente (A). Cambio en la absorbancia a 400 nm en forma logarítmica frente al tiempo de reacción (B).....	57
49	Cambios en la intensidad de las señales de 4-nitrofenolato (400 nm) y 4-aminofenol (300 nm) durante la reducción de 4-nitrofenol en la presencia de Au-CeO ₂ @ZrO ₂	57
50	Componentes principales de la reducción de 4-nitrofenol con NaBH ₄ en presencia de Au-CeO ₂ @ZrO ₂	58

Lista de figuras (continuación)

51	Espectros de absorción de trans-4,4'-bis(N,N,N-trimetilamonio)azobenceno (A) y trans-4-butil-4-metoxiazobenceno y cis-4-butil-4-metoxiazobenceno (B).....	59
52	Fórmula desarrollada del 4,4'-Azobifenol.....	60
53	Cambios en el contenido relativo de los componentes encontrados por PCA.....	60
54	Esquema de reacción propuesto por Haber para la reducción de nitrocompuestos (A). Esquema propuesto para la reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol en la presencia de nanorreactores Au@ZrO ₂ y Au-CeO ₂ @ZrO ₂ (B).....	61
55	Esquema de reacción propuesto por Haber para la reducción de nitrocompuestos (A). Esquema propuesto para la reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol en la presencia de nanorreactores Au@ZrO ₂ y Au-CeO ₂ @ZrO ₂ (B).....	63
56	Valores de las constantes de velocidad de reacción para las diferentes etapas en la reducción de 4-nitrofenol con NaBH ₄ en la presencia de nanorreactores Au@ZrO ₂ y Au-CeO ₂ @ZrO ₂	64
57	Espectros UV-Vis del 2-nitrofenol (línea punteada) y del ion 2-nitrofenolato (línea solida).....	67
58	Reducción catalítica de 2-nitrofenol sobre nanorreactores Au-CeO ₂ @ZrO ₂ monitoreada por espectroscopia UV-Vis in situ a temperatura ambiente (A). El cambio en la absorbancia a 415 nm correspondiente a la del 2-nitrofenolato en forma logarítmica contra el tiempo de reacción (B).....	67
59	Valores de las constantes de velocidad de reacción para la reducción de 4-nitrofenol y 2-nitrofenol en nanorreactores Au@ZrO ₂ y Au-CeO ₂ @ZrO ₂	68
60	Actividad catalítica en la oxidación de CO para nanorreactores no decorados y decoradas encapsulados en sílice (A) o en zirconia (B). Los porcentajes que se muestran a través de las barras corresponden a la conversión de CO a una temperatura seleccionada marcada por una línea no continua.....	69
61	Esquema del equipo utilizado en la síntesis de nanopartículas de oro por el método Turkevich.....	86
62	Espectros UV-Vis durante la formación de nanopartículas metálicas de oro.....	87
63	Cambios en intensidad y posición del pico del plasmon durante la formación de nanopartículas de oro.....	88
64	Esquema de las dimensiones de un nanorreactor Au@SiO ₂	91

Lista de figuras (continuación)

65	Espectros UV-Vis recolectados <i>in situ</i> durante el tratamiento térmico de óxido de cerio en flujo de O ₂ (A) o H ₂ (B). A los espectros se les resta el espectro de óxido de cerio registrado a temperatura ambiente.....	96
66	Representación gráfica de los 3 componentes obtenidos por PCA en 2D considerando su coeficiente de extinción.....	100
67	Superficie residual obtenida de sustraer los espectros UV-Vis <i>in situ</i> experimentales a los calculados por el análisis PCA.....	101
68	Espectros de UV-Vis del ion 4-nitrofenolato formados por la mezcla de 4-nitrofenol y citrato de sodio a diferentes relaciones (A) y de las diluciones del 4-nitrofenol en agua.....	103
69	Ajustes lineales de absorbancia en función de la concentración y coeficientes de extinción para 4-aminofenol (A), 4-nitrofenol (B) y 4-nitrofenolato.....	104

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Catalizadores heterogéneos, naturaleza y aplicación	5
2	Ventajas y desventajas de las rutas de síntesis de <i>core-shell</i>	14
3	Reactivos.....	34
4	Constantes de velocidad de reacción (K) y TOF para la reducción de 4-nitrofenol con un exceso de NaBH ₄ a temperatura ambiente en diferentes catalizadores basados en Au.....	65
5	Valores de TOF para la oxidación de CO a 140°C en nanorreactores basados en Au y catalizadores soportados de referencia.....	70
6	Valores del volumen y la masa del núcleo y las cápsulas de los nanorreactores Au@SiO ₂ y Au@ZrO ₂	89

1. Introducción

1.1. Catálisis heterogénea

La catálisis consiste en el aumento de la velocidad de una reacción química sin afectar la conversión en el equilibrio. La sustancia que hace posible la catálisis se denomina catalizador. Los catalizadores disminuyen la barrera energética, o energía de activación, que deben superar los reactivos para transformarse en productos. Cuando la energía de activación es grande la reacción ocurre lentamente. Un catalizador aumenta la velocidad porque hace que la reacción ocurra mediante un mecanismo que requiere una energía de activación menor. La función del catalizador es estar presente en la reacción química en contacto físico con los reactivos acelerando, induciendo o propiciando dicha reacción sin ser consumido en el proceso de tal manera que esté disponible para la siguiente reacción (Chorkendorff I. y Niemantsverdriet J.W., 2003; Hagen J., 2006). En términos simples, el ciclo catalítico puede ser descrito como se muestra en la Figura 1. El ciclo comienza con la unión de los reactivos (R) con el catalizador formando un complejo (Cat-R), entonces reaccionan para dar productos (P), que están unidos al catalizador. En el paso final, los productos (P) se separan del catalizador (Cat), dejando así el ciclo de reacción en su estado original.

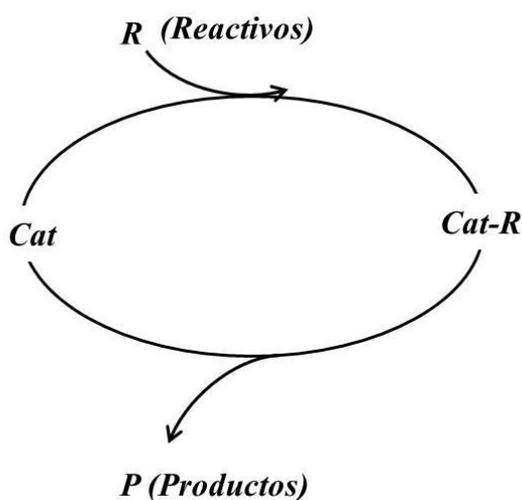


Figura 1. Ciclo catalítico (Hagen J., 2006)

Las propiedades que se buscan en un catalizador son:

1. Actividad: propiedad del catalizador de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador en las mismas condiciones, tales como, temperatura, presión y concentración,
2. Selectividad: propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de una reacción determinada, no afectando a las demás y
3. Estabilidad: capacidad del catalizador de mantener sus propiedades, especialmente su actividad y selectividad a través del tiempo (Carballo S. L., 2008).

La catálisis ofrece a la industria química la perspectiva de mayor rendimiento y mejoras importantes en la selectividad para reducir el consumo de energía, el uso de materias primas con mayor eficiencia a través de la economía atómica y síntesis directa, así como minimizar el impacto de la fabricación de productos químicos en el medio ambiente, a través de la disminución del uso de solventes (Armor J.N., 2011).

La catálisis puede ser dividida, según las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones, en tres ramas independientes. La primera de estas ramas es nombrada catálisis homogénea, donde todas las especies cinéticamente activas constituyen una misma fase, comúnmente en gas o líquido, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. La segunda rama es designada como catálisis enzimática, en el que las reacciones químicas son catalizadas por sustancias de naturaleza proteica. La tercera rama es la catálisis heterogénea donde existen por lo menos dos fases, y una superficie de contacto en la cual se lleva a cabo la reacción.

En la mayoría de los casos, un catalizador heterogéneo está formado por un sólido, y los reactivos son gases o líquidos. La separación más simple y completa del catalizador del producto provoca que la catálisis heterogénea sea más atractiva económicamente para la industria energética y química (Fuentes S. y Díaz G., 1995).

Los catalizadores heterogéneos son la base del 80% de las transformaciones químicas en la industria; el 20% restante es para los catalizadores homogéneos (17%) y los biocatalizadores (3%) (Krijn P. Jong., 2009). Los catalizadores heterogéneos tienen un impacto en una fracción del producto interno bruto de cualquier nación (Armor J.N.,

2011). El mercado mundial de los catalizadores sólidos se ha estimado en aproximadamente 2 mil millones de dólares anuales y el valor total de combustibles y productos químicos derivados de la catálisis es de cerca de 900 mil millones de dólares (Roth J.F., 1991). La demanda mundial de catalizadores tuvo un crecimiento de 16.3 mil millones de dólares para el año 2012 de acuerdo con el Grupo Freedonia (NIST, 1998). En la actualidad, la mayoría de los catalizadores heterogéneos se emplean en la producción de numerosos intermediarios orgánicos sintéticos, usados para obtener productos que mejoran la calidad de vida, como son: los plásticos, fibras, elastómeros, colorantes, pesticidas, resinas, pigmentos, medicamentos y otros. Su distribución por tipo de proceso en 2013 se muestra en la Figura 2.

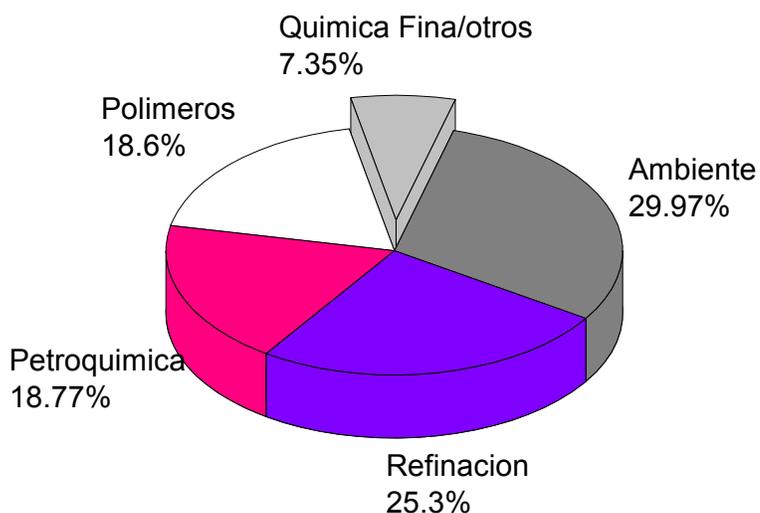


Figura 2. Distribución de los procesos en los que se usaron catalizadores heterogéneos en 2013 (Krijn P. Jong., 2009).

1.2. Catalizadores basados en nanopartículas metálicas soportadas

Los catalizadores heterogéneos empleados en aplicaciones prácticas están conformados por partículas de metales, típicamente con un diámetro de 1-10 nm, llamadas especies activas, dispersas sobre materiales porosos de gran superficie, llamados soportes, como en el modelo conceptual mostrado en la Figura 3. Estos catalizadores se conocen como catalizadores soportados. Los catalizadores soportados tienen características de actividad, selectividad y estabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas. Los soportes más

eficaces en la preparación de catalizadores soportados son los que poseen una elevada porosidad y, por tanto, una alta área superficial donde la relación de área activa por unidad de volumen es alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resultan favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos.

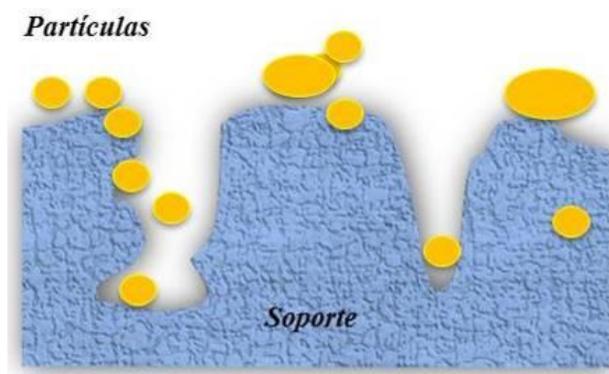


Figura 3. Modelo conceptual de un catalizador soportado

El interés industrial de los soportes se fundamenta en la combinación de porosidad con resistencia mecánica, así como la facilidad de separación y uso en procesos continuos. Los materiales más comúnmente empleados como soportes, sobre los que se dispersa el componente activo, son: los óxidos, los aluminosilicatos (naturales o sintéticos), las zeolitas, el carbón activo, los polímeros y los cerámicos, debido a que son económicamente accesibles además de ser estables química, térmica y mecánicamente. Además, estos soportes pueden ser adaptados a las necesidades de alguna reacción específica modificando en ellos determinadas características (acidez-basicidad, propiedades redox, tamaño de poros, etc.) (Chorkendorff I. y Niemantsverdriet J.W., 2003; Corma A. y García H., 2008).

La mayoría de las especies activas soportadas son metales, óxidos metálicos o ácidos. Entre los catalizadores metálicos más usuales se encuentran los metales de transición con orbitales *d* parcialmente desocupados como: Fe, Co, Ni, Pt, Cr, Mn, W, Ag y Cu. Los óxidos metálicos que se usan normalmente como catalizadores son Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , NiO y Fe_2O_2 . Los catalizadores ácidos más comunes son H_3PO_4 y H_2SO_4 (Chorkendorff I. y Niemantsverdriet J.W., 2003; Hagen J., 2006; Armor J.N.,

2011). En la Tabla 1 se presentan algunos ejemplos de catalizadores heterogéneos existentes, clasificados conforme a su naturaleza química y su aplicación en algunos de los procesos químicos industriales más importantes.

Tabla 1. Catalizadores heterogéneos, naturaleza y aplicación (Chorkendorff I. y Niemantsverdriet J.W., 2003).

Naturaleza química	Reacción	Catalizador
Óxidos metálicos	Craqueo catalítico del petróleo crudo	Zeolitas
Metales	Hidrotreamiento de petróleo crudo	Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W (forma sulfurada)
Metales	Reformado de la nafta (a gasolina)	Pt, Pt-Re, Pt-Ir
Ácidos	Alquilación	H ₂ SO ₄ , HF, ácidos sólidos
Metales	Polimerización de etileno, propileno	Cr, TiCl _x /MgCl ₂
Metales	Epoxidación de etileno a óxido de etileno	Ag
Metales	Cloruro de vinilo (etileno + Cl ₂)	Cu (como cloruro)
Metales	Reformado con vapor de metano a CO + H ₂	Ni
Óxidos metálicos	Reacción de desplazamiento del gas de agua	Fe (óxido), Cu-ZnO
Metales	Metanización	Ni
Metales	Síntesis de amoníaco	Fe
Metales	Oxidación de amoníaco en NO y HNO ₃	Pt-Rh
Metales, óxidos metálicos	Acrilonitrilo a partir de propileno y amoníaco	Bi-Mo, Fe-Sb (óxidos)
Metales	Hidrogenación de aceites vegetales	Ni
Óxidos metálicos	Ácido sulfúrico	V (óxido)
Metales	Oxidación de CO e hidrocarburos (escape de los automóviles)	Pt, Pd
Metales, óxidos metálicos	Reducción de NO _x (en el escape)	Rh, óxido de vanadio

La selección de un catalizador heterogéneo para una reacción no solo depende de que la conversión a un producto deseado sea alta, sino también que el catalizador permanezca activo durante un largo periodo bajo las condiciones particulares de operación en las que actúa. En muchos casos, un catalizador más activo o más selectivo que otro es rechazado debido a que la frecuencia con que debe ser reactivado, regenerado o reemplazado, es muy alta.

Las causas fundamentales de la desactivación están bien establecidas e involucran el envenenamiento, la deposición y el sinterizado. El *envenenamiento* consiste en la presencia de sustancias que disminuyen la velocidad de reacción (inhibidores, retardadores, antioxidantes, etc.). Su acción se produce interactuando con los intermediarios en la secuencia de etapas elementales en que se lleva a cabo la reacción. La *deposición* consiste en la acumulación por degradación de ciertas sustancias sobre el catalizador produciendo una serie de efectos que disminuyen la actividad del mismo. La deposición de carbón es la que más se conoce. El *sinterizado* térmico del catalizador es el fenómeno por el cual la superficie activa del catalizador se ve afectada, porque el revestimiento del metal al ser calentado puede agregarse para formar partículas más grandes y en consecuencia disminuir la dispersión del mismo, resultando en una menor superficie específica del material activo (Gonzo E., 2011). Por lo general, después de la sinterización térmica además de afectarse el comportamiento del catalizador, puede haber también disminución del flujo de salida si los canales se han deformado o restringido (Bartholomew C.H., 2001).

En el caso específico de las nanopartículas de oro el efecto de sinterizado o agregación de partículas resulta en cambios de tamaño y/o forma durante las reacciones catalíticas y el consecuente decaimiento de su actividad catalítica independientemente del soporte (ver en la Figura 4 un ejemplo de la actividad catalítica en la oxidación de CO como función del diámetro de partícula de Au para diferentes soportes) (Haruta M., Kobayashi T., Sano H. y Yamada N., 1987; Haruta M., 1997; Lopez N., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Xu Y., Mavrikakis M., Bligaard T. y Norskov J.K., 2004; Hvolbaek B., Janssens T. V.W., Clausen B.S., Falsig H., Christensen C.H. y

Norskov J.K., 2007). La agregación de las nanopartículas de oro en catalizadores soportados no es reversible por lo que los esfuerzos están enfocados en su prevención.

Las estrategias existentes para la estabilización de nanopartículas de oro pueden dividirse en dos categorías: física y química. En el enfoque de estabilización física, las nanopartículas se encuentran separadas unas de otras por una barrera física de modo que no pueden ponerse en contacto entre sí directamente como sucede en las nanopartículas coloidales estabilizadas por fuerzas electrostáticas o estabilizadores estéricos (Mandzy N., Grulke E. y Druffel T., 2005; Napper D.H., Netschey A., 1971; Wichner N. M., Beckers J., Rothenberg G. y Koller H., 2010), en las nanopartículas soportadas sobre materiales relativamente inertes (como sílice mesoporosa (Zhu J., Konya Z., Puentes V. F., Kiricsi I., Miao C. X., Ager J. W., Alivisatos A. P., Somorjai G. A., 2003), zeolitas (Tuzovskaya I., Bogdanchikova N., Simakov A., Gurin V., Pestryakov A., Avalos M., Farias M.H., 2007; Simakov A., Tuzovskaya I., Pestryakov A., Bogdanchikova N., Gurin V., Avalos M., Farias M.H., 2007)) y/o en las nanopartículas encapsuladas en esferas porosas (Huang X., Guo C., Zuo J., Zheng N. y Stucky G.D., 2009; Chaudhuri R. G. y Paria S., 2012).

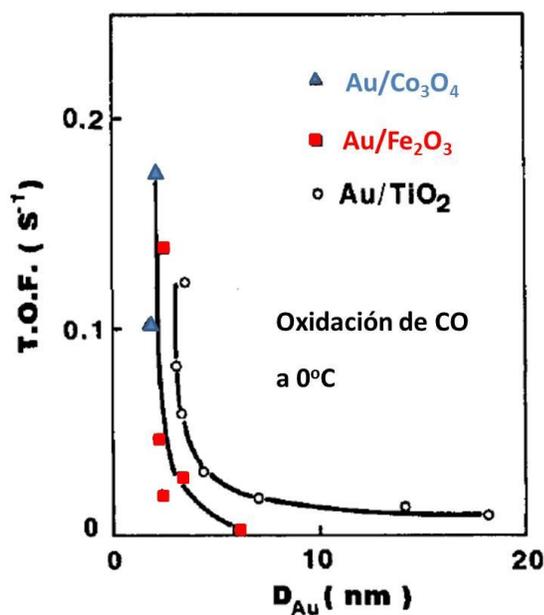


Figura 4. Actividad catalítica en la oxidación de CO como función del diámetro de partícula de Au para diferentes soportes (Haruta M., 1997).

En el enfoque de estabilización química se basa en efectos del sustrato o en la formación de aleaciones o materiales híbridos (nanopartículas soportados sobre óxidos químicamente activos (titania (Zanella R., Rodríguez-González V., Arzola Y., Moreno-Rodríguez A., 2012), ceria (Acosta B., Smolentseva E., Beloshapkin S., Rangel R., Estrada M., Fuentes S., Simakov A., 2012), aleación de Au-Ag (Sandoval A., Aguilar A., Louis C., Traverse A. y Zanella R., 2011), etc). Entre las técnicas mencionadas anteriormente la aplicación de materiales core-shell y yolk-shell con núcleos de nanopartículas de oro es una manera efectiva para evitar la sinterización de las nanopartículas de Au (Arnal P. M., Comotti M. y Schuth F., 2006; Zhang Q., Lee I., Ge J., Zaera F. y Yin Y., 2010).

2. Antecedentes

2.1. Nanorreactores

Un nanorreactor es un lugar con dimensiones del orden de nanómetros (1×10^{-9} m) dentro del cual se llevan a cabo reacciones químicas. El espacio de reacción dentro de un nanorreactor influye fuertemente en el movimiento y las interacciones entre las moléculas en el interior. Como resultado, el nanorreactor no es simplemente un contenedor, es una parte crítica del proceso químico (Chen Y-C., Wang Q. y Ostafin A., 2009). Los nanorreactores son sistemas que se benefician de los fenómenos de la nanoescala, como son: la elevada relación superficie/volumen, el confinamiento electrónico, la presencia de un elevado número de lugares de baja coordinación así como de la homogeneidad del sistema (Shi D., Hu G. y Li R., 2006).

El desarrollo de los nanorreactores comienza por la necesidad de imitar las funciones de las células. El primer acercamiento a esta simulación fue mediante sistemas artificiales, formados por micelas hechas a partir de surfactantes, dichos sistemas eran capaces de encapsular algunas soluciones. Sin embargo, el desarrollo de procedimientos sintéticos más accesibles exigió un enfoque más natural, es decir, el auto-ensamblaje de pequeños componentes moleculares, por ejemplo, los fosfolípidos que por agregación forman discretas cápsulas contenedoras y vesículas que fueron empleadas en la liberación controlada de fármacos (Vriezema D.M., Aragonés M.C., Elemans J.J., Cornelissen J.J., Rowan A.E. y Nolte R.J., 2005; Shchukin D.G. y Sukhorukov G.B., 2004).

El concepto de nanorreactor surgió por primera vez en la década de los 90's y su uso en la literatura científica ha tenido un notable incremento en el número de publicaciones que incluyen este concepto (ver el gráfico de la Figura 5).

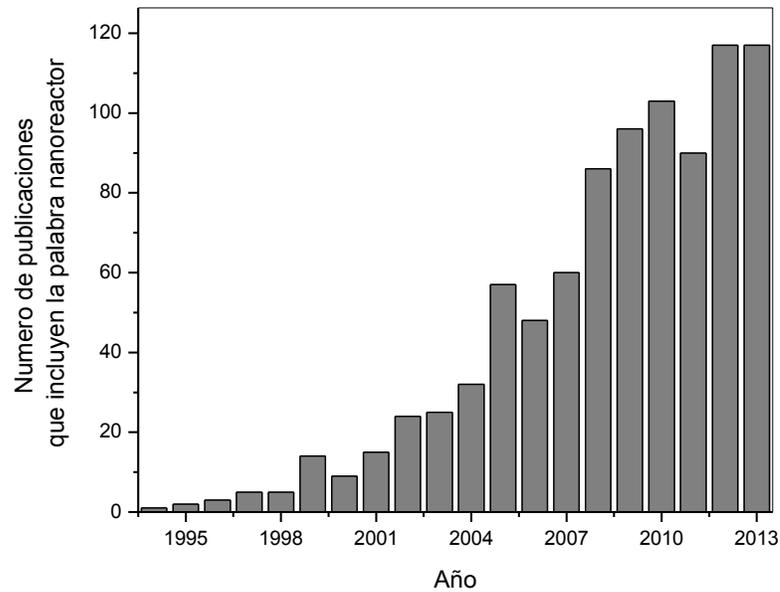


Figura 5. Número de publicaciones por año en las que el concepto nanorreactor ha sido incluido (*Scopus 2014*).

Una clasificación de los nanorreactores, basada en la naturaleza de su formación, establece que hay dos tipos principales:

- 1) Los derivados del auto-ensamblaje de moléculas, tales como micelas y vesículas (Figura 6).

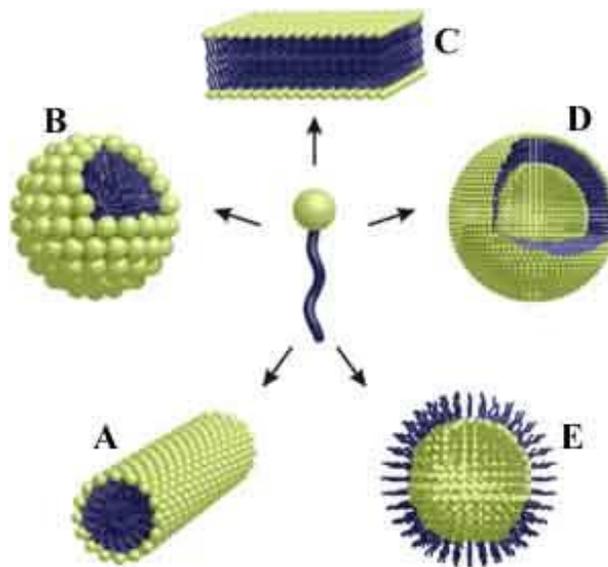


Figura 6. Estructuras hechas a partir del autoensamblaje de fosfolípidos: A) Tubo, B) Micela, C) Bicapa, D) Liposoma y E) Micela inversa (Vriezema D.M., Aragonés M.C., Elemans J.J., Cornelissen J.J., Rowan A.E. y Nolte R.J., 2005; Shchukin D.G. y Sukhorukov G.B., 2004).

- 2) Los que se forman a partir de sustancias naturales o sintéticas, por ejemplo: zeolitas, silicatos en capas, nanotubos, dendrímeros y/o estructuras con núcleo recubierto (*core-shell* o *yolk-shell*) ver Figura 7.

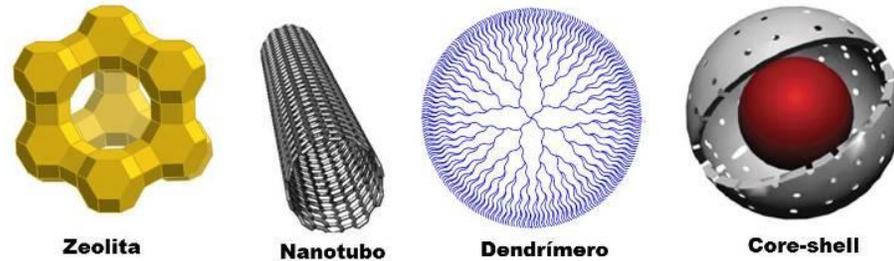


Figura 7. Ejemplos de nanorreactores

2.1.1. Nanorreactores con estructura *core-shell* y *yolk-shell*

Un nanorreactor con estructura *core-shell* consta de un núcleo y una cápsula (ver Figura 8). Las partículas que conforman el núcleo o *core* del sistema son encapsuladas en “esferas porosas”; dicha cápsula o *shell* impide que las partículas del núcleo migren y se aglomeren por efectos químicos y/o térmicos.

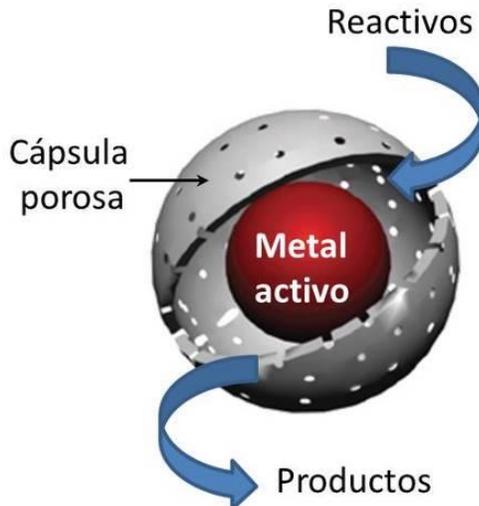


Figura 8. Nanorreactor *core-shell*.

Las propiedades, ópticas, magnéticas y/o catalíticas, de los nanorreactores *core-shell* dependen de la naturaleza tanto del núcleo, como de la cápsula. Son

nanorreactores inorgánicos cuando sus componentes (núcleo y cápsula) son de naturaleza inorgánica. En este grupo se encuentran las nanopartículas cubiertas con óxidos. Son poliméricos cuando el núcleo y la cápsula están formados por polímeros. Si alguno de sus componentes es orgánico y el otro inorgánico entonces se conocen como nanorreactores híbridos (Sounderya N. y Zhang Y., 2008). La cápsula promueve la interacción selectiva entre moléculas debido a la naturaleza de sus grupos funcionales, previene la oxidación del núcleo y su porosidad permite que las moléculas involucradas en las reacciones puedan fluir a través del nanorreactor (Sounderya N. y Zhang Y., 2008; Chan J. y Song H., 2011).

Existen diversos tipos de cápsulas (Huang C., Huang W. y Yeh C., 2011; Wu X. y Xu D., 2010), a saber (Figura 9):

- a) Capa simple: la cápsula está compuesta por una monocapa de un compuesto (óxido y/o polímero).
- b) Multicapas: la cápsula está integrada por múltiples monocapas de compuestos, que pueden estar separadas o en contacto entre ellas.
- c) Capas de óxidos mezclados: la cápsula está conformada por una monocapa de un óxido mezclado o mixto.

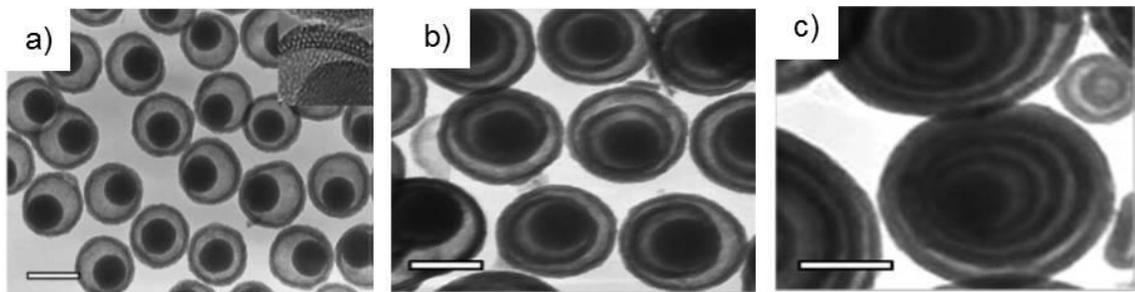


Figura 9. Ejemplos de nanorreactores con diferentes tipos de cápsula: a) Capa simple, b) Multicapa de 2 capas y c) Multicapa de 3 capas (Wu X. y Xu D., 2010).

Un tipo especial de nanorreactor *core-shell* es el denominado *yolk-shell* y/o *rattle-type* cuya característica principal consiste en la configuración núcleo@vacío@cápsula. El núcleo, que representa la fase activa y generalmente es una partícula sólida, está dentro de una cápsula porosa y entre el núcleo y la cápsula hay un espacio hueco y/o vacío. Este tipo de estructura aumenta el espacio disponible para la reacción

permitiendo mayor libertad de movimiento de los reactivos hacia el núcleo promoviendo las interacciones entre las moléculas (Chan J. y Song H., 2011; Zheng J., Wu B., Jiang Z., Kuang Q., Fang X., Xie Z., Huang R. y Zheng L., 2010)

Los nanorreactores *yolk-shell* pueden poseer diversas configuraciones variando el número de capas o núcleos tanto en su interior como en su exterior. Los núcleos al interior pueden ser uno solo (Figura 10a y b), varios más pequeños pero sin agregarse entre sí (Figura 10 c) o un núcleo de mayor tamaño rodeado o decorado por otros núcleos más pequeños (configuración de frambuesa) ver Figura 10.

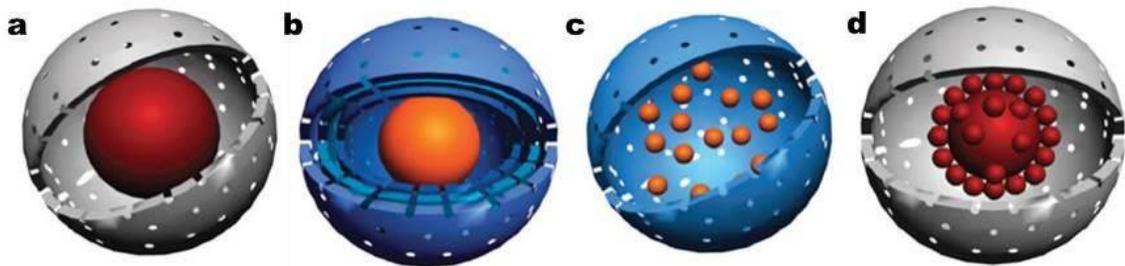


Figura 10. Ilustración esquemática de nanorreactores *yolk-shell*

2.1.2. Síntesis de nanorreactores *core-shell*

Las rutas de síntesis de nanorreactores *core-shell* o *yolk-shell* han sido arduamente estudiadas y actualmente se cuenta con múltiples esquemas para su entendimiento y desarrollo práctico (Zhang Q., Wang W., Goebel J. y Yin Y., 2009; Carbone L. y Cozzoli P., 2010; Wang Z., Luan D., Ming Li C., Su F., Madhavi S., Yin Chiang Boey F. y Wen Lou X., 2010). En términos generales pueden ser divididas en 4 categorías (Lou X.W., Archer L.A. y Yang Z., 2008): 1) síntesis convencional de plantilla dura, 2) síntesis de sacrificio de plantilla, 3) síntesis de plantilla suave y 4) métodos sin plantilla.

Al mismo tiempo estas 4 categorías pueden ser resumidas en 2 métodos generales según el punto de partida de su síntesis:

1. *Bottom-up* (de abajo hacia arriba, Figura 11): los *core-shell* se fabrican desde el núcleo hacia la cápsula, es decir, desde el interior hacia el exterior. Consiste en la formación del núcleo, su estabilización y posterior cobertura por una cápsula hecha a partir de algún material con diferente composición química. El sistema se forma capa por capa.

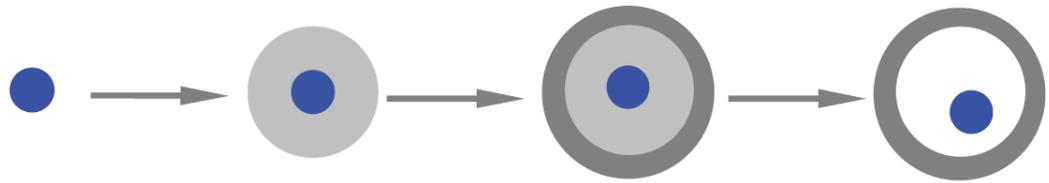


Figura 11. Representación esquemática de la ruta de síntesis *Bottom-up* (Lou X.W., Archer L.A. y Yang Z., 2008).

2. *Top-down* (de arriba hacia abajo, Figura 12): las cápsulas son formadas primero y a continuación se da la formación de los núcleos. Por lo general, para la síntesis de los núcleos dos tipos de reactivos se difunden de forma secuencial en una cavidad, dentro de las cápsulas, formada previamente para que reaccionen y formen los núcleos, por ejemplo, la formación de partículas metálicas por la reducción de sales.

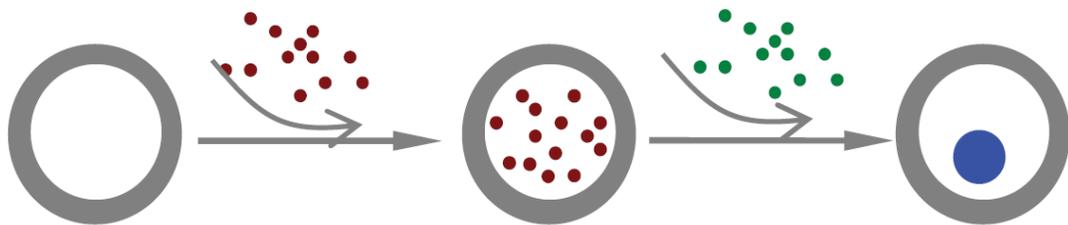


Figura 12. Representación esquemática de la ruta de síntesis *Top-down* (Lou X.W., Archer L.A. y Yang Z., 2008).

Ambas rutas de síntesis presentan ventajas y desventajas que deben ser evaluadas para elegir aquella que permita obtener el sistema con las propiedades deseadas (ver Tabla 2).

Tabla 2. Ventajas y desventajas de las rutas de síntesis de *core-shell*.

	<i>Bottom-up</i>	<i>Top-down</i>
Ventajas	Control de tamaño y forma de los núcleos	Monodispersión de núcleos
	No hay obstrucción de los poros de la cápsula	El núcleo permanecerá dentro de la cápsula, ya que su tamaño supera al de los poros

Desventajas	El núcleo puede salir de la cápsula si su tamaño es inferior al tamaño de poro.	Posible obstrucción de los poros por sales precursoras o reductores
	Síntesis larga	No hay control sobre el tamaño y forma de las partículas.
		Síntesis larga

2.1.2.1 Ruta *bottom-up*

La ruta *bottom-up* o síntesis convencional de plantilla dura para la obtención de estructuras *yolk-shell* incluye 4 etapas principales (Figura 9): 1) La preparación de un núcleo o *core*, 2) la formación de la cápsula de SiO₂ alrededor del núcleo, la cual será utilizada como plantilla, 3) la formación de una cápsula con el material deseado como material exterior o su precursor sobre la cápsula de SiO₂ y 4) la remoción selectiva del material de la plantilla para la obtención de estructuras huecas.

A continuación se describen individualmente los pasos, cuando se trata de nanorreactores constituidos por una nanopartícula metálica como núcleo y un óxido inorgánico en la cápsula.

2.1.2.1.1. Preparación de núcleos metálicos (*core*)

Los núcleos de los nanorreactores *yolk-shell* generalmente son nanopartículas mono o multimetálicas. Las nanopartículas metálicas coloidales, es decir sin soportes inorgánicos, pueden ser preparadas con tamaños de partícula uniforme bajo condiciones de alta concentración del metal y además con una fina dispersión en tamaños. En general, las nanopartículas coloidales son un conjunto de átomos rodeados de una cápsula protectora o estabilizadora que evita la aglomeración y tienen tamaños entre 1 y 50 nm (Mohanraj V-J., Chen Y., 2006; Rao C. N. R., Ramakrishna Matte H. S. S., Rakesh V. y Govindaraj A., 2012). Estas nanopartículas muestran propiedades físicas y químicas únicas; sus posibles aplicaciones son fuertemente influenciadas por su tamaño, forma y composición.

Se han desarrollado varios métodos para la preparación de nanopartículas coloidales con el fin de controlar sus características morfológicas; estos métodos pueden ser físicos y químicos. Hay cuatro categorías principales (Mohanraj V-J., Chen Y., 2006; Durán L. y Rothenberg G., 2010; Roldan B. 2010): 1) reducción química de una sal metálica, 2) síntesis electroquímica, 3) reducción de ligandos orgánicos con precursores organometálicos y 4) depósito del metal en fase de vapor. Sin embargo, el método más común para la preparación de las nanopartículas, por su reproducibilidad, es la reducción química de sales de metales. Fue iniciado por Turkevich y colaboradores en 1953. Este método generalmente, se utiliza para producir nanopartículas de metales esféricas, con tamaños entre los 10 y 20 nm de diámetro, las cuales están monodispersas y suspendidas en agua (Turkevich J., Stevenson P. C. y Hillier J., 1953).

La síntesis por el método de reducción química requiere de un precursor, un reductor y un agente estabilizador. La formación de nanopartículas se basa en la reducción de la sal de metal al correspondiente átomo cerovalente y, posteriormente, este átomo actúa como un centro de nucleación que da lugar a la agregación de los átomos, lo cual determina el tamaño y la forma final de la nanopartícula (esféricas o formas poliédricas más complejas). No obstante, es necesario estabilizar las partículas mediante la protección con moléculas o “agentes” estabilizadores (generalmente polímeros) que se adsorben en su superficie, inhibiendo de esta manera el proceso de aglomeración o sinterización (Durán L. y Rothenberg G., 2010).

A continuación se describe cada componente del sistema de reducción química:

1. El *precursor* cumple la función de ser fuente de la especie metálica, por ejemplo: PdCl_2 , H_2PtCl_6 , AgNO_3 , HAuCl_4 , RhCl_3 precursores de Pd, Pt, Ag, Au y Rh, respectivamente.
2. El agente *reductor* lleva al metal a su estado de oxidación cero, algunos ejemplos de reductores son: H_2 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, CH_3OH , CO , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.
3. El agente *estabilizador* es el material que previene la aglomeración de las partículas limitando el tamaño por la formación de una capa protectora sobre la

nanopartícula. La naturaleza del estabilizador es generalmente polimérica, por ejemplo: polivinilpirrolidona PVP, polivinilalcohol PVA, polietilenimina, polifosfato sódico, poliacrilato sódico, halogenuros tetraalquilamonio, y además se busca que sea químicamente inerte y ópticamente transparente (Jiang L., Sun G., Wang S., Xin Q., Zhou Z. y Zhou B., 2007; Rozenberg B. y Tenne R., (2008).

La combinación de un agente reductor fuerte y un estabilizador activo, favorece una reacción rápida y, por lo tanto, la formación de nanopartículas pequeñas. Por el contrario, la utilización de reductores fuertes con estabilizadores débiles, provoca la polidispersidad en el tamaño de las partículas formadas.

Debido al tamaño de los nanorreactores, su recuperación después de la reacción es complicada. Ge y colaboradores (Ge J., Zhang Q., Zhang T. y Yin Y., 2008) desarrollaron un sistema que incluye un núcleo con propiedades magnéticas como el Fe_3O_4 . La respuesta magnética del núcleo hace mucho más atractivo la estructura del nanoreactor, porque este puede ser fácilmente separado al término de la reacción con la aplicación de un campo magnético externo (Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M. y Basset J.-M., 2011; Fang Q., Xuan S., Jiang W. y Gong X., 2011; Pana O., Turcu R., Soran M., Leostean C., Gautron E., Payen C. y Chauvet O., 2010).

2.1.2.1.2 Cápsula con óxidos inorgánicos (shell)

Desde los inicios del desarrollo de cápsulas, el material más estudiado fue la sílice por su rica superficie química, alta biocompatibilidad, porosidad controlable y buena transparencia (Liu S. y Han M., 2010; Zhang T., Ge J., Hu Y., Zhang O., Aloni S. y Yin Y., 2008); sin embargo, paralelamente se han estudiado cápsulas de otros compuestos (CuO_2 , SnO_2 , Ni, TiO_2) (Zhang L. y Wang H., 2011; Ding S., Song J., Qi G., Duan X., Wang Z., Giannelis E., Archer L. y Wen X, 2011; Xu C., Hu Y., Rong J., Jiang S., Liu Y., 2007; Li H., Bian Z., Zhu J., Zhang D., Li G., Huo Y., Li H. y Lu Y., 2007). Kolbe fue el primero en encontrar la formación de partículas esféricas de SiO_2 (Kolbe, G., 1956). Algunos años más tarde Stöber y colaboradores prepararon partículas de sílice monodispersas bajo condiciones de crecimiento controladas en la escala micrométrica, mediante la policondensación del tetraetilortosilicato (TEOS) en un medio

alcohólico y catalizado por amoníaco (Stöber W., Fink A. y Bohn E., 1968). Este método ha sido la ruta más simple y eficaz para preparar esferas monodispersas de SiO_2 .

Uno de los primeros trabajos, orientado a encapsular nanopartículas metálicas con sílice, fue el de Liz-Marzan *et. al*, en el cual se describe cómo las partículas coloidales de oro se recubrieron homogéneamente con sílice utilizando un agente de acoplamiento de silano (3-aminopropiltrimetoxisilano) que formaba una capa delgada sobre la superficie de la nanopartícula de oro, esta capa permitió funcionalizar la superficie de la nanopartícula haciéndola afín a los óxidos metálicos. Después, las partículas se transfirieron a etanol, para ser cubiertas con sílice de diferentes espesores siguiendo el método Stöber, después de la modificación de la superficie, las partículas se pueden transferir a prácticamente todos los disolventes (Liz-Marzán L.M., Giersing M. y Mulvaney P., 1996). A partir del trabajo de Liz-Marzán se desarrollaron numerosos procedimientos para encapsular partículas en sílice.

La porosidad de la cápsula de sílice puede ser manipulada por la modificación de su superficie a través de procedimientos como el grabado de superficie protegida. Este método consiste en proteger o cubrir la superficie de la cápsula de sílice con un polímero (PVP, PVA), después se realiza un tratamiento en NaOH o en agua a alta temperatura, para disolver parcial o totalmente la cápsula de sílice. Como resultado se obtienen estructuras porosas y/o huecas (ver Figura 13).

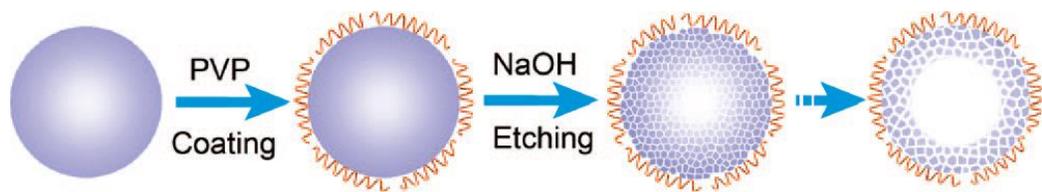


Figura 13. Esquema del concepto de grabado de superficie protegida para la transformación de esferas solidas de sílice a sílice porosa permeable (Zhang Q., Zhang T., Ge J. y Yin Y., 2008).

Este tratamiento de grabado de superficie protegida fue usado para la modificación de nanorreactores Au@SiO_2 . La porosidad de la cápsula formada permitió que las especies químicas llegaran al centro activo para participar en la reacción. La velocidad de penetración de las especies a través de las cápsulas se controló por la

cantidad de NaOH usado para el grabado (Zhang Q., Lee I., Ge J., Zaera F. y Yin Y., 2010; Zhang Q., Ge J., Goebel J., Hu Y., Lu Z. y Yin Y., 2009; Hu Y., Zhang Q., Goebel J., Zhang T. y Yin Y., 2010; Zhang Q., Zhang T., Ge J. y Yin Y., 2008).

A partir del año 2006, inició el estudio y la fabricación de los nanorreactores con cápsulas de diferente naturaleza sustituyendo la sílice por otros materiales (CeO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , C, ZrO_2 y silicato de níquel). En resumen, el proceso consiste en recubrir las nanopartículas (núcleos previamente estabilizados por polímeros) con una cápsula de sílice, después la cápsula de sílice servirá como plantilla para el recubrimiento con los precursores de otros materiales que, por su hidrólisis o descomposición térmica, producirán una nueva cápsula para finalmente eliminar la sílice con un tratamiento en una base fuerte. De esta manera, este proceso representa una estrategia general para la síntesis de nanorreactores térmica y químicamente estables con propiedades específicas (Arnal P. M., Comotti M. y Schuth F., 2006, Pana O., Turcu R., Soran M., Leostean C., Gautron E., Payen C. y Chauvet O., 2010; Qi J., Chen J., Li G., Li S., Gao Y. y Tang Z., 2012; Kong L., Duan G., Zuo G., Cai W. y Cheng Z., 2010; Yin H., Ma Z., Chi M. y Dai S., 2011; Yin Y., Zhou S., Min C. y Wu L., 2011;; Dangwal A., Güttel R., Leoni M., Schüth F. y Weidenthaler C., 2010; Deng Y., Cai Y., Sun Y., Liu J., Liu C., Wei J., Li W., Liu C., Wang Y. y Zhao D., 2010) .

2.1.2.2. Ruta Top-down

En la ruta *top-down* de síntesis de nanorreactores *core-shell* primero se forma la cápsula y después el núcleo en su interior (ver Figura 12). Este método permite controlar el tamaño de los núcleos metálicos dentro de las cápsulas y en algunos sistemas el intercambio o sustitución de núcleos con un desplazamiento del metal (Scott R., Wilson O., Oh S., Kenik E., Crooks R., 2004).

Un ejemplo de síntesis de nanorreactores por este método, es la síntesis de un nanorreactor de Cu@SiO_2 . Comenzando por la introducción a través de los poros de una solución del precursor de Cu al interior de la esfera hueca de sílice (hecha previamente) y posteriormente por un tratamiento de reducción química en hidracina, se

formó la partícula de Cu en el interior. Adicionalmente se realizó un desplazamiento de Cu metálico por Ag como núcleo (Hah H.J., Um J.I., Han S.H. y Koo S.M., 2004).

En el año 2007, se sintetizó un nanorreactor de Au@SiO₂ por difusión del precursor metálico HAuCl₄ a través de los poros de las esferas huecas de sílice. Después el precursor de oro fue reducido con NaBH₄. La formación de las nanopartículas de metal tuvo lugar por nucleación y crecimiento de átomos de Au⁰. En este sistema la cápsula de sílice evitó un mayor crecimiento de las nanopartículas, actuando como una plantilla (factor de confinamiento) y estabilizador. El producto final es una partícula de oro nanométrico rodeado por sílice (Cavaliere-Jaricot S., Darbandia M. y Nann T., 2007). El proceso químico propuesto está representado en el esquema de la Figura 14.

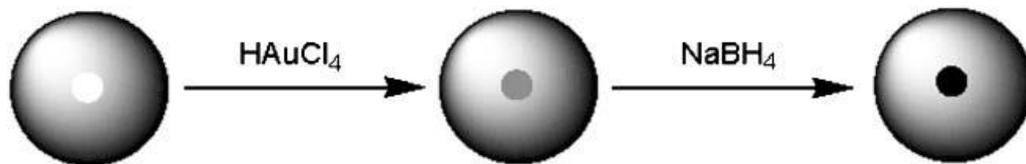


Figura 14. Proceso para la formación de Au@SiO₂ a partir de esferas de sílice huecas (Cavaliere-Jaricot S., Darbandia M. y Nann T., 2007).

El método *top-down* tiene algunas variantes entre las cuales se destaca el número y la naturaleza de las capas formadas alrededor del núcleo. Por ejemplo Tan y colaboradores (Tan L., Chen D., Liu H., y Tang F., 2010) proponen una estructura tipo *sandwich* con núcleo de sílice mesoporosa, una primera capa de N-[3-(trimetoxisilil)propil] etilendiamina (TSD) y como segunda capa tetraetilortosilano (TEOS).

Este sistema genera entonces, esferas de sílice con capas híbridas orgánicas-inorgánicas. El sistema recibe un grabado selectivo en la parte orgánica de la capa media, generando al interior de la esfera residuos de grupos alquilamino que pueden actuar tanto como un agente reductor *in situ* como un estabilizador para el crecimiento del núcleo de metal. Debido a la presencia de estos grupos alquilamino dentro de las esferas huecas se garantiza que el precursor de metal solo reaccionará en el interior (Figura 15).

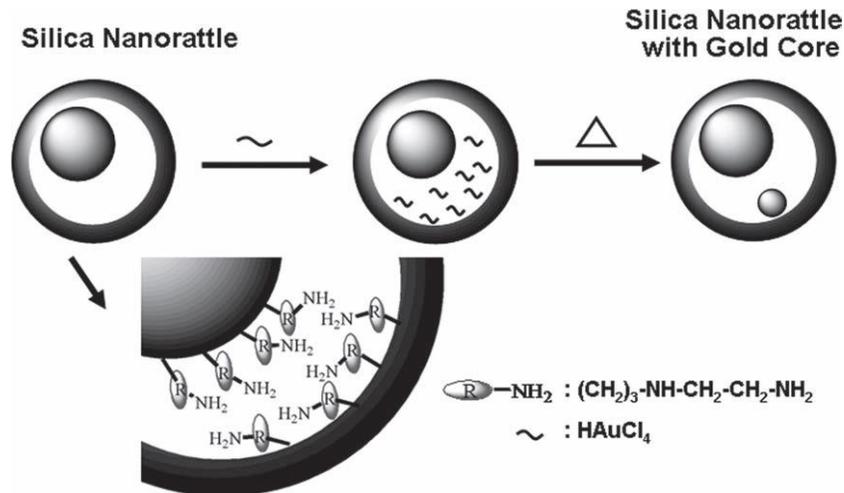


Figura 15. Representación esquemática de la preparación de Au@SiO₂ *in situ* (Tan L., Chen D., Liu H., y Tang F., 2010).

2.1.3. Aplicaciones de los nanorreactores *core-shell*

Recientemente, debido a su estructura simple y definida, las principales aplicaciones de los nanorreactores *core-shell* se han enfocado en las áreas de ingeniería biomédica y catálisis. Sin menospreciar a otras áreas de interés científico, se presentan a continuación algunas aplicaciones que por su impacto han sobresalido en las áreas de biomedicina y catálisis. En el área de biomedicina se pueden mencionar como ejemplos la liberación controlada de fármacos, los sensores colorimétricos, la terapia fototérmica, entre otros (Hu M., Chen J., Li Z-H, Au L, Hartland G.V., Li X., Marquez M y Xia Y., 2006). En la catálisis el diseño de una nueva generación de catalizadores heterogéneos con excelente estabilidad catalítica.

2.1.3.1. Biomédicas

Las estructuras *core-shell* son utilizadas como sistemas de transporte de medicamentos hacia el lugar de aplicación con alta especificidad y actividad, sin efectos tóxicos secundarios. Se utilizan para transportar fármacos que no pueden administrarse con garantía por vía oral debido a que son degradados fácilmente por las enzimas del tracto gastrointestinal entre ellos se encuentran medicamentos, proteínas, péptidos, hormonas o enzimas. Además, se han descrito y ensayado clínicamente sistemas microparticulados poliméricos que incorporan anticancerígenos, inmunosupresores,

vitaminas, antibióticos, antibacterianos, antiinflamatorios y vacunas (Sounderya N. y Zhang Y., 2008; Haag R., 2004; Sáez V., Hernáez E., Sanz L. y Katime I., 2004; An K. y Hyeon T., 2009; Liu J., Harrison R., Zhi J., Liu T., Yu C., Qing G., Zhang S. y Ping Z., 2011; Wang K., Tan W. y He X., 2005).

Los *core-shell* son utilizados también como sondas de sensores colorimétricos de ADN y proteínas, esto es posible, por la funcionalización de la cubierta de SiO₂ con grupos amino, carboxilo o aldehídos con el fin de anclar, en estos grupos, oligonucleótidos o proteínas que forman parte de la secuencia específica del ADN o son afines a las proteínas de la superficie detectando entonces su presencia. La superficie de SiO₂ es biocompatible y además la sílice es transparente a las respuestas ópticas de las nanopartículas del núcleo, lo que las hace detectables en imágenes *in-vivo* o *in-vitro* (Huang C., Huang W. y Yeh C., 2011; Liu S. y Han M., 2010; Liu S. y Han M., 2005).

Otro ejemplo de usos biomédicos de los *core-shell* es cuando su núcleo posee un material dieléctrico cubierto por una fina capa metálica el cual por variaciones en la relación de las dimensiones del núcleo y la cápsula permite la detección y/o tratamiento térmico de los tumores cancerígenos, procedimiento conocido como terapia térmica (Loo C., Lin A., Hirsch L., Lee M-H., Barton J., Halas N., West J. y Drezek R., 2004).

En 2009, con el auge de las estructuras *core-shell*, Zhang *et al* (Zhang Q., Ge J., Goebel J., Hu Y., Lu Z. y Yin Y., 2009) propusieron la síntesis de estructuras huecas (yolk-shell) basadas en sílice con aplicación en la liberación controlada de fármacos. Las estructuras huecas mostraron un perfil de liberación de la rodamina RG6 de dos pasos asociado a la porosidad de la cápsula, de tal manera que era posible modular la cantidad y el tiempo de liberación cambiando el espesor relativo de la cápsula y/o su porosidad(ver Figura 16).

Además se propuso la posibilidad de incluir dos o más fármacos diferentes entre el núcleo y la cápsula y que su entrega secuencial pudiera ser programada coincidiendo con los requisitos fisiológicos del cuerpo, minimizando así el total de dosis de los

medicamentos. Esto a su vez puede prevenir el desarrollo de la tolerancia y los efectos secundarios biológicos que surgen cuando los fármacos están presentes en sus lugares de destino un tiempo excesivamente largo.

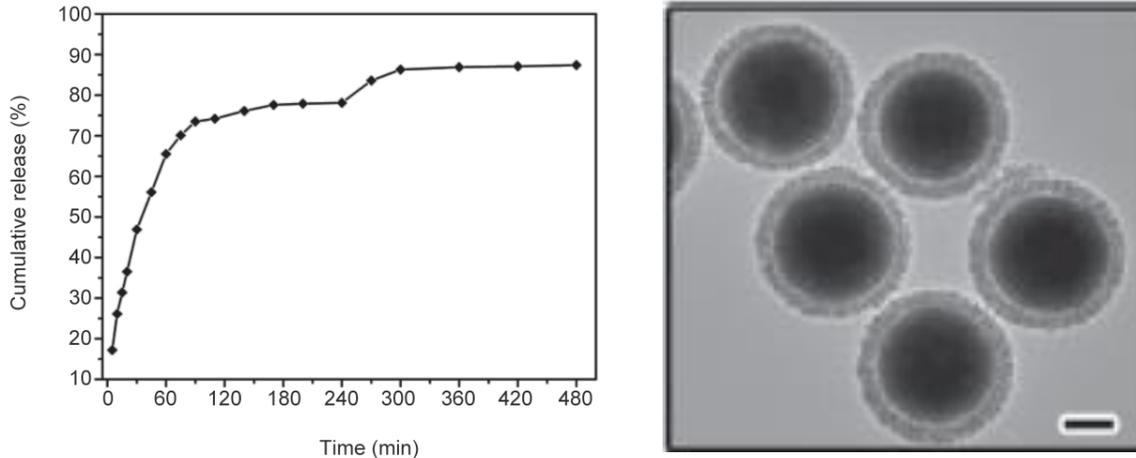


Figura 16. Perfil de liberación de RG6 (Rodamina de 6^a generación) *in vitro* desde estructuras de tipo *yolk-shell* SiO₂@SiO₂ (izquierda). Imagen de TEM de la muestra SiO₂@SiO₂ tras 60 minutos de tratamiento con NaOH (derecha) (Zhang Q., Ge J., Goebel J., Hu Y., Lu Z. y Yin Y., 2009).

2.1.3.2. Catalíticas

Los nanorreactores con estructura *core-shell* son atractivos para aplicaciones catalíticas, ya que poseen varias ventajas, sobre los catalizadores soportados entre las que se pueden mencionar:

- 1) previenen la sinterización de las nanopartículas que residen en su interior, es decir las mantienen aisladas,
- 2) la porosidad de la cápsula permite la difusión controlada de reactivos y productos, sin presentar una resistencia considerable a la transferencia de masa,
- 3) mantienen la integridad del sistema ante tratamientos térmicos a altas temperaturas, haciéndolos sistemas estables.

La estabilidad de los nanorreactores *core-shell* ha sido estudiada en sistemas como: Pd@CeO₂ (Cargnello M., Wieder N.L., Montini T., Gorte R.J. y Fornasiero P., 2010), Au@ZrO₂ (Arnal P. M., Comotti M. y Schuth F., 2006; Dangwal A., Güttel R., Leoni M., Schüth F. y Weidenthaler C., 2010), Au@TiO₂ y Au@Fe₂O₃ (Yin H., Ma Z.,

Chi M. y Dai S., 2011) En general, los resultados mostraron que la cápsula permite la dispersión efectiva y uniforme de los núcleos, evitando su aglomeración después de realizar tratamientos térmicos. Un ejemplo de la estabilidad de estos sistemas es la mostrada por los nanorreactores de Au@ZrO₂ los cuales fueron calcinados hasta 800° C, conservando su actividad catalítica casi inalterada en la reacción de oxidación de CO esto al compararse con el mismo tipo de sistema pero con la cápsula dañada (ver Figura 17).

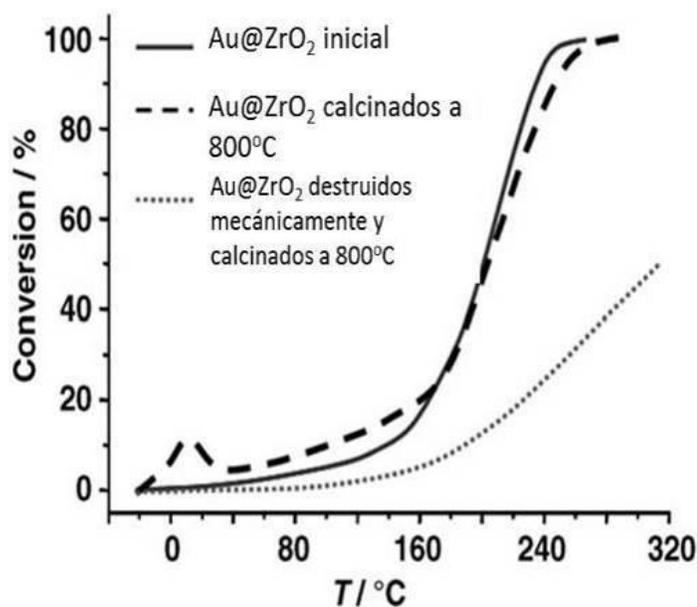


Figura 17. Actividad catalítica de nanopartículas Au@ZrO₂ en la oxidación de CO (Arnal P. M., Comotti M. y Schuth F., 2006).

Se ha demostrado que tanto la naturaleza de la cápsula como la del núcleo tienen influencia en la actividad catalítica del nanorreactor debido a efectos sinérgicos relacionados a la interfase. El efecto que tiene la naturaleza de la cápsula fue estudiado en la reacción de oxidación de CO en nanorreactores de Au con cápsulas catalíticamente inertes (carbón), cápsulas de óxidos reducibles (TiO₂) y no reducibles (ZrO₂). El orden de actividad que presentaron estos nanorreactores fue Au@TiO₂ > Au@ZrO₂ > Au@C (ver Figura 18), mostrando que la interacción del oro con su cápsula influye en las propiedades catalíticas de los nanorreactores (Huang X., Guo C., Zuo J., Zheng N. y Stucky G.D., 2009; Arnal P. M., Comotti M. y Schuth F., 2006; Galeano C., Güttel R., Paul M., Arnal P., Lu A. y Schüth F., 2011). Otra forma en que la cápsula puede afectar la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO, es debida a su

permeabilidad (Yin H., Ma Z., Chi M. y Dai S., 2011), la cual puede controlarse por variaciones en su espesor.

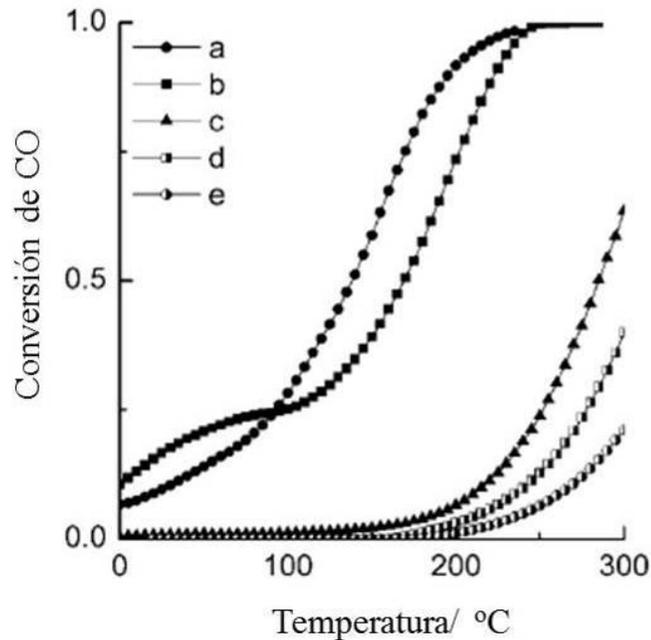


Figura 18. Oxidación de CO(a-d Au núcleo=14 nm) a) Au@ZrO₂, b) Au@ZrO₂@C, c) Au@C ruta sílice, d) Au@C ruta zirconia, e) Au@C ruta zirconio (Au núcleo=7 nm) (Galeano C., Güttel R., Paul M., Arnal P., Lu A. y Schüth F., 2011)

Los núcleos de los nanorreactores pueden ser modificados para mejorar sus propiedades ya sea por decoración o aleación de metales. Por ejemplo, cuando el núcleo del nanorreactor Au@ZrO₂ se decoró con un óxido reducible como el TiO₂ (esquema de preparación en la Figura 19), el nanorreactor Au-TiO₂@ZrO₂, presentó un mejor desempeño en la reacción de oxidación de CO en comparación con el sistema de Au encapsulado en titania (Au@TiO₂). Sin embargo, el nanorreactor Au-TiO₂@ZrO₂ perdió la actividad tras un tratamiento térmico a 800° C, debido a la presencia de sílice (como resultado de la síntesis) en la superficie del núcleo lo que provocó que se perdiera la interacción entre las nanopartículas de oro y su decorado (Güttel R., Paul M. y Schüth F., 2011).

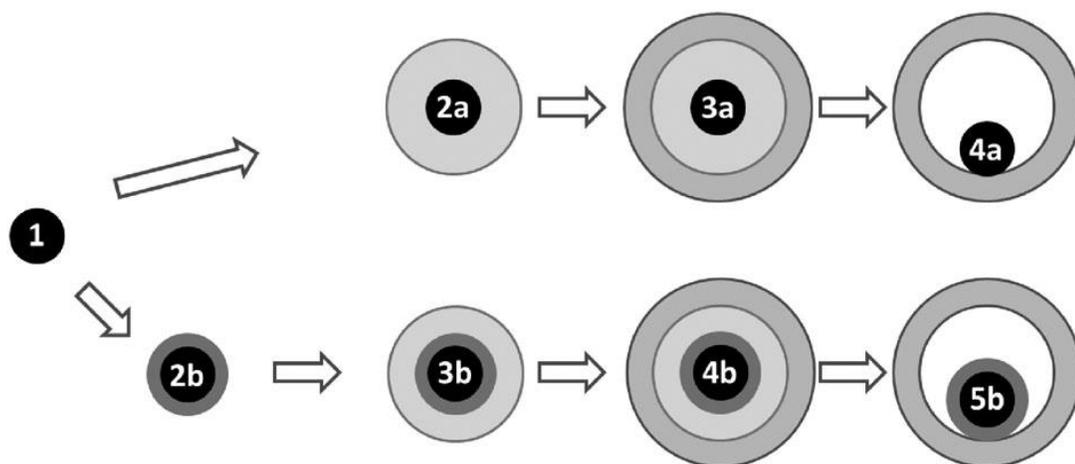


Figura 19. Esquema de la estrategia de síntesis de los materiales Au@TiO₂ (arriba) y Au-TiO₂@ZrO₂ (abajo). 1: Au coloidal; 2a: Au@SiO₂; 3a: Au@SiO₂@TiO₂; 4a: Au@TiO₂; 2b: Au@TiO₂; 3b: Au@TiO₂@SiO₂; 4b: Au@TiO₂@SiO₂@ZrO₂; 5b: Au-TiO₂@ZrO₂ (Güttel R., Paul M. y Schüth F., 2011).

El núcleo, como ya se ha mencionado, también puede modificarse por la formación de nanopartículas bimetalicas, dicha modificación ha resultado en la mejora de la actividad catalítica por un efecto de sinergia entre sus componentes. Un ejemplo de este efecto es el nanorreactor con la aleación Au-Ni como núcleo y una cápsula de sílice. En la hidrólisis de amonía borano, se generó una cantidad de hidrógeno cercana a la estequiométrica y se presentó una mayor estabilidad al compararse con los nanorreactores Au@SiO₂ y Ni@SiO₂. En este caso, la presencia de Ni favoreció la estabilidad de las nanopartículas de Au y esto a su vez ayudó a mejorar tanto la actividad catalítica como la estabilidad de las nanopartículas de Ni, siendo el nanorreactor Au-Ni@SiO₂ altamente efectivo inclusive después de 10 ciclos de reacción (Jiang H., Umegaki T., Akita T., Zhang X., Haruta M. y Xu Q., 2010).

Por otra parte, los nanorreactores con estructura *core-shell* o *yolk-shell* han sido ampliamente estudiados para aplicaciones en química fina. Los nanorreactores están formados principalmente con núcleos de metales nobles como Au y Ag, con cápsulas de SiO₂, ZrO₂ y/o poliméricas, en las reacciones de reducción de *o*-nitroanilina (Lee J., Park J.C., Bang J.U., y Song H., 2008; Yang Y., Liu J., Li X., Liu X. y Yang Q., 2011), *p*-nitrofenol (Huang X., Guo C., Zuo J., Zheng N. y Stucky G.D., 2009; Chan J. y Song H., 2011; Kong L., Duan G., Zuo G., Cai W. y Cheng Z., 2010, Deng Y., Cai Y., Sun Y., Liu J., Liu C., Wei J., Li W., Liu C., Wang Y. y Zhao D., 2010, Xia Y. y Xu L., 2010; Li G., Tai

C., Neoh K., Kang E. y Yang X., 2011; Jiang H., Akita T., Ishida T., Haruta M. y Xu Q., 2011).y epoxidación de estireno (Deng Y., Cai Y., Sun Y., Liu J., Liu C., Wei J., Li W., Liu C., Wang Y. y Zhao D., 2010). La reducción de *o*-nitroanilina por NaBH_4 se puede mejorar por el uso de nanorreactores de Au@SiO_2 , ya sea por funcionalización del núcleo con un grupo carboxilato o por modulación del espacio disponible entre el núcleo y la cápsula. Se comprobó que las estructuras tipo *yolk-shell* facilitan la movilidad del núcleo y su interacción con los reactivos, superando la actividad catalítica de las *core-shell* (Lee J., Park J.C., Bang J.U., y Song H., 2008).

El desempeño catalítico de diferentes nanorreactores ha sido probado en la reacción modelo de la reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Esta reacción se lleva a cabo en un exceso de NaBH_4 y a temperatura ambiente. Los nanorreactores Au@ZrO_2 presentaron buen desempeño en la reducción de 4-nitrofenol. Su actividad catalítica permaneció inalterada con el transcurso de los ciclos de reacción (ver Figura 20), las cápsulas no colapsaron y protegieron totalmente la integridad de las nanopartículas (Huang X., Guo C., Zuo J., Zheng N. y Stucky G.D., 2009).

Además, se ha encontrado que nanorodillos de óxido de cerio que contienen un plano {110} pueden catalizar la reducción de compuestos nitroaromáticos mientras que cristales de nanocería con un plano {100} o {111} muestran bajo rendimiento en esta reacción (Zhu H-Z., Lu Y-M., Fan F-J. y Yu S-H, 2013). Nanopartículas de Au depositadas en nanotubos óxido de cerio o esferas de óxido de cerio da como resultado la aparición de cationes de Au, estos cationes aparentemente provocan una mejora drástica de la reducción de 4-nitrofenol (Zhang J., Chen G., Chaker M., Rosei F. y Ma D., 2013). Adicionalmente, la alta eficiencia del óxido de cerio para adsorber moléculas nitroaromáticas conduce a la aparición de una segunda ruta de reducción de compuestos nitroaromáticos sobre nanopartículas de Au soportadas en óxido de cerio a través de la condensación de algunos intermedios resultando en la formación de los productos de aminos (Combita D., Concepcion P. y Corma A., 2014; Makosch M., Sa J., Kartusch C., Richner G., van Bokhoven J. A. y Hungerbuhler K., 2012).

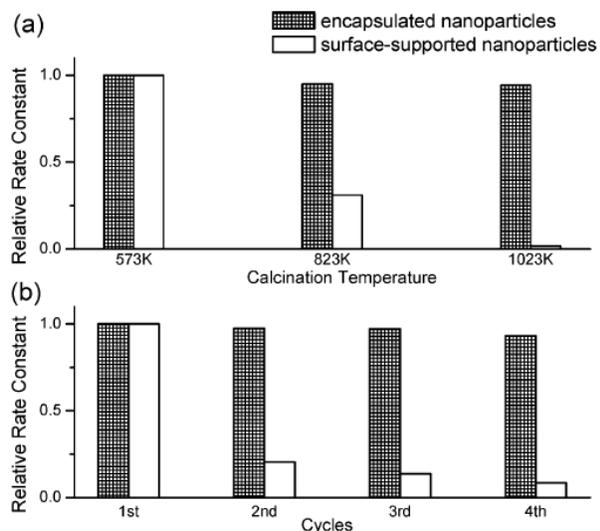


Figura 20. a) Efecto de la temperatura de los tratamientos térmicos en la actividad catalítica de los nanorreactores Au@ZrO₂. b) Comportamiento en la actividad catalítica de los nanorreactores durante diferentes ciclos de uso (Huang X., Guo C., Zuo J., Zheng N. y Stucky G.D., 2009).

El tamaño de los poros de las cápsulas de los nanorreactores ha sido reportado alrededor de 2.5 y 5 nm (Huang X., Guo C., Zuo J., Zheng N. y Stucky G.D., 2009; Galeano C., Güttel R., Paul M., Arnal P., Lu A. y Schüth F., 2011; Lee I., Albiter M., Zhang Q., Ge J., Yin Y. y Zaera F., 2011; Lee J., Chan J., y Song H., 2008). En consecuencia, el tamaño de los núcleos metálicos debe estar por encima de estos valores para evitar su liberación. Si se optara por la disminución del tamaño de poro esto provocaría problemas de difusión. Por esta razón, se busca un equilibrio entre el tamaño de poro y la resistencia a la transferencia de masa (Galeano C., Güttel R., Paul M., Arnal P., Lu A. y Schüth F., 2011; Lee J., Park J.C., Bang J.U., y Song H., 2008; Lee I., Albiter M., Zhang Q., Ge J., Yin Y. y Zaera F., 2011; Horvath A., Beck A., Stefler G., Benko T., Safran G., Varga Z., Gubicza J., y Gucci L., 2011).

Como ya se ha mencionado, la actividad catalítica de las nanopartículas de Au depende de su tamaño (Corma A. y García H., 2008; Haruta M., Kobayashi T., Sano H. y Yamada N., 1987). Como ejemplo de esta dependencia, se encontró que existe una diferencia significativa entre nanopartículas de Au con tamaño dentro del intervalo entre 1-5 nm en la reacción de oxidación de CO (Haruta M., Kobayashi T., Sano H. y Yamada N., 1987; Haruta M., 1997, Haruta M., Yamada N., Kobayashi T. y Iijima S., 1989), y que

la actividad para nanopartículas grandes de Au con tamaño entre 5 y 15 nm fue muy similar (Güttel R., Paul M., Galeano C. y Schuth F., 2012).

Una de las técnicas más utilizadas para disminuir el tamaño de los núcleos de oro es la disolución parcial de los mismos. Por ejemplo, en nanorreactores yolk-shell Au@ZrO₂ el proceso de disolución se llevó a cabo con soluciones acuosas de NaCN (ver Figura 21) resultando 2 grupos de nanorreactores cuyos núcleos presentaron tamaño promedio de 17 nm, sin disolución y 10 nm con disolución.

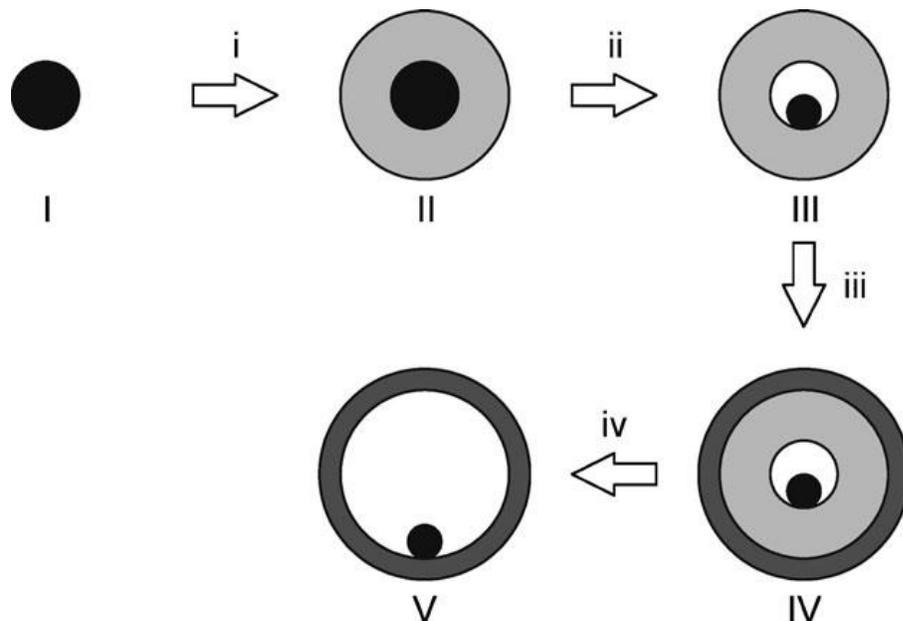


Figura 21. Esquema de las etapas de preparación de catalizadores yolk-shell Au@ZrO₂ con reducción del tamaño del núcleo de oro (I. coloide de oro, II. nanopartículas de oro cubiertas de sílice, III. núcleos de oro cubiertos con sílice con un tamaño reducido, IV. esferas cubierto zirconia, V. Yolk-shell Au@ZrO₂)(Güttel R., Paul M. y Schüth F., 2010).

Los cambios en los tamaños de los núcleos no afectaron significativamente la actividad en la reacción de oxidación de CO. Esta conclusión se atribuyó a que las nanopartículas aún presentan un tamaño relativamente grande (Güttel R., Paul M. y Schüth F., 2010). De manera que, para algunas reacciones, donde el tamaño de las moléculas que participan es lo suficientemente pequeño (por ejemplo, la oxidación de CO), es posible diseñar nanorreactores altamente activos donde las cápsulas tienen poros pequeños. En tal caso, primero es necesario fabricar cápsulas porosas, a continuación, modificar su porosidad (si es necesario) y finalmente formar núcleos a

través de la ruta top-down llenando su interior con un precursor de oro y posteriormente reducirlo para formar el núcleo.

Otra manera de mejorar el rendimiento catalítico de los nanorreactores con núcleos de Au mayores a 10 nm es a través de la decoración y/o el dopaje de sus núcleos relativamente grandes con óxidos y/o un segundo metal. Esta decoración promueve la formación de nuevos sitios altamente activos en la interfase entre el Au y el óxido (y/o metal) decorativo (Güttel R., Paul M. y Schuth F., 2011; Horvath A., Beck A., Stefler G., Benko T., Safran G., Varga Z., Gubicza J., y Gucci L., 2011; Zhou Z., Flytzani-Stephanopoulos M. y Saltsburg H., 2011; Zhou Z., Kooi S., Flytzani-Stephanopoulos M., y Saltsburg H., 2008; Cargnello M., Gentilini C., Montini T., Fonda E., Mehraeen S., Chi M., Herrera-Collado M., Browning N. D., Polizzi S., Pasquato L., y Fornasiero P., 2010). Como un ejemplo, se encontró que catalizadores yolk-shell con núcleos de Au de 15 nm encapsulados en ZrO_2 , exhiben una alta actividad en la oxidación de CO cuando los núcleos están en contacto con óxido de titanio, se observó también que el incremento en la actividad es proporcional al contenido de TiO_2 (ver Figura 22). Además, si se comparan con el catalizador no decorado pero encapsulado en TiO_2 los sistemas decorados son mejores (Güttel R., Paul M. y Schuth F., 2011).

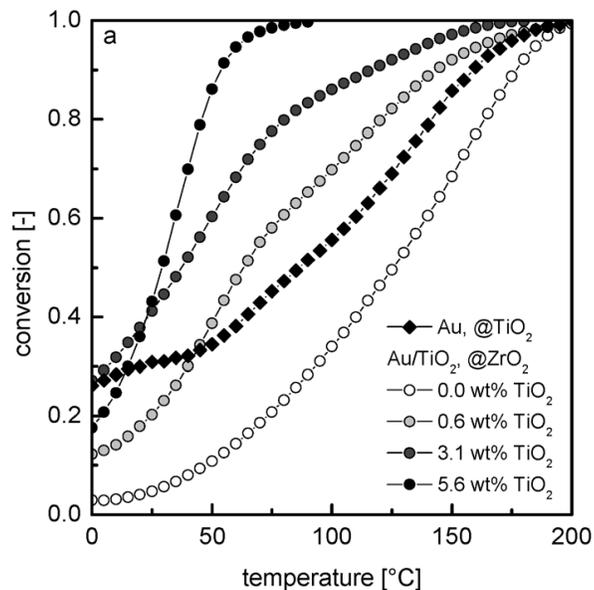


Figura 22. Oxidación de CO en catalizadores $Au@ZrO_2$ con diferentes contenidos de TiO_2 comparados con el catalizador $Au@TiO_2$ (Güttel R., Paul M. y Schuth F., 2011).

Un material prometedor para la decoración de los núcleos de Au es el óxido de cerio. Recientemente, se encontró que la decoración con CeO_2 de nanopartículas de oro soportadas en sílice aumenta la actividad en la oxidación de CO (Horvath A., Beck A., Stefler G., Benko T., Safran G., Varga Z., Gubicza J., y Gucci L., 2011).

Del mismo modo cuando se depositan nanopartículas de óxido de cerio (<5 nm) sobre una película de oro policristalino casi inerte (soportado sobre un sustrato SiO_2/Si), la decoración produce una mejora de la actividad de tres órdenes de magnitud. Esta activación inducida de los átomos de la superficie de oro en la interfase con las nanopartículas de ceria es independiente del tamaño de grano de la película de oro, pero proporcional a la cantidad de CeO_2 (ver Figura 23).

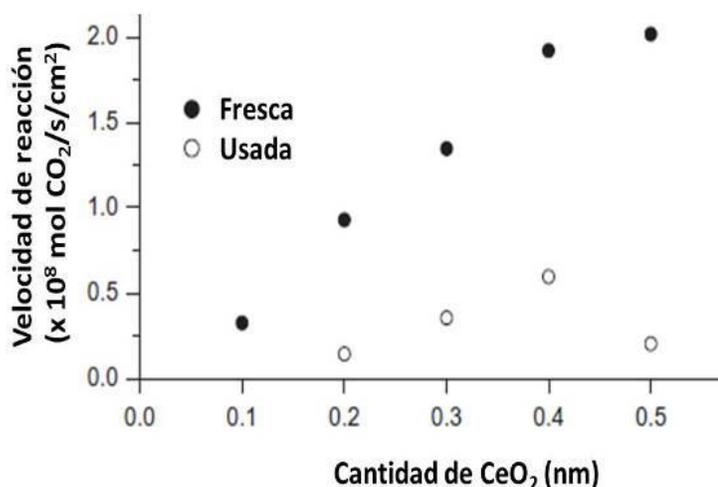


Figura 23. Actividad de oxidación de CO como una función de la cantidad CeO_2 en una película Au (4.5 nm), las muestras frescas se usan después de la decoración y las usadas fueron probadas durante 7 h.

El nivel de actividad observada fue comparable a la reportada para pequeñas nanopartículas de Au soportadas sobre titanio o ceria. También se encontró que la desactivación fue acompañada por una disminución en la concentración de iones Ce^{3+} (Zhou Z., Flytzani-Stephanopoulos M. y Saltsburg H., 2011).

En consecuencia, la actividad catalítica de nanopartículas de Au relativamente grandes puede ser mejorada a través de la cobertura o decoración con óxidos de cerio o titanio; debido a que esto promueve la formación de nuevos sitios altamente activos

en la interfase de Au-óxido (Güttel R., Paul M. y Schüth F., 2011; Zhou Z., Flytzani-Stephanopoulos M. y Saltsburg H., 2011).

Se ha demostrado un efecto positivo de la interfase de Au-CeO₂ sobre la oxidación de CO para nanorreactores basados en oro (Qi J., Chen J., Li G., Li S., Gao Y. y Tang Z., 2012; Cargnello M., Wieder N.L., Montini T., Gorte R.J. y Fornasiero P., 2010) y la reducción de 4-nitrofenol en nanorreactores yolk-shell de Au/CeO₂@CeO₂ (numerosas nanopartículas de oro están soportadas en la superficie externa de una esfera de ceria y son cubiertas con una segunda capa porosa de óxido de cerio) y @Au/CeO₂ (nanopartículas relativamente pequeñas de oro están soportadas sobre la superficie interna de una esfera porosa de ceria) (Fan C., Zhang L., Wang S., Wang D., Lu L. y Xu A., 2012; Liu B., Yu S., Wang Q., Hu W., Jing P., Liu Y., Jia W., Liu Y., Liu L., Zhang J., 2013) .

3. Hipótesis

Las propiedades catalíticas de los nanorreactores *yolk-shell* Au@SiO₂ y Au@ZrO₂ mejorarán por la presencia de CeO₂.

4. Objetivos

4.1. General

Decorar con óxido de cerio los núcleos de Au de los nanorreactores *yolk-shell* Au@SiO₂ y Au@ZrO₂.

4.2. Particulares

- ⌘ Sintetizar nanorreactores Au@SiO₂ y Au@ZrO₂ por la ruta convencional *bottom-up*.
- ⌘ Desarrollar una ruta de síntesis que permita la decoración de los núcleos de Au con CeO₂ en nanorreactores *yolk-shell*.
- ⌘ Sintetizar nanorreactores *yolk-shell* Au-CeO₂@SiO₂ y Au-CeO₂@ZrO₂ por la ruta desarrollada.
- ⌘ Caracterizar a los nanorreactores durante su síntesis mediante las técnicas de TEM, STEM-EDS, adsorción de N₂ y UV-Vis.
- ⌘ Evaluar la actividad catalítica de los nanorreactores sintetizados en reacciones de reducción de 4- y 2- nitrofenol y oxidación de CO.

5. Metodología

5.1 Reactivos

Los reactivos y el proceso en el cual fueron utilizados se resumen a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Reactivos

Proceso	Reactivos
Preparación de los núcleos.	Ácido tetracloroaurico (HAuCl_4 , Alfa-Aesar), Ácido cítrico trisódico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, Sigma Aldrich) Polivinilpirrolidona (PVP-Mw \approx 10000, Sigma Aldrich)
Formación de la cápsula de sílice.	Tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich), Etanol grado reactivo Solución de amoniaco (28–30% NH_3 en H_2O , Sigma-Aldrich)
Decoración de Au con CeO_2.	Nitrato hexahidratado de cerio III ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar) Urea (NH_2CONH_2 , Faga Lab)
Formación de la cápsula final de zirconia.	Butóxido de zirconio (80 wt% en butanol, Aldrich), Pentaetilen-glicol-monododecil éter (Sigma).
Eliminación de sílice y lavados finales.	Hidróxido de sodio (NaOH, Jalmek) Agua desionizada Tert-butil-etil éter para los lavados

5.2 Síntesis de los nanorreactores no decorados

Los nanorreactores Au@ZrO_2 fueron sintetizados siguiendo el esquema de la ruta *bottom-up* convencional presentada en la primera línea de la Figura 24 denominada como ruta convencional.

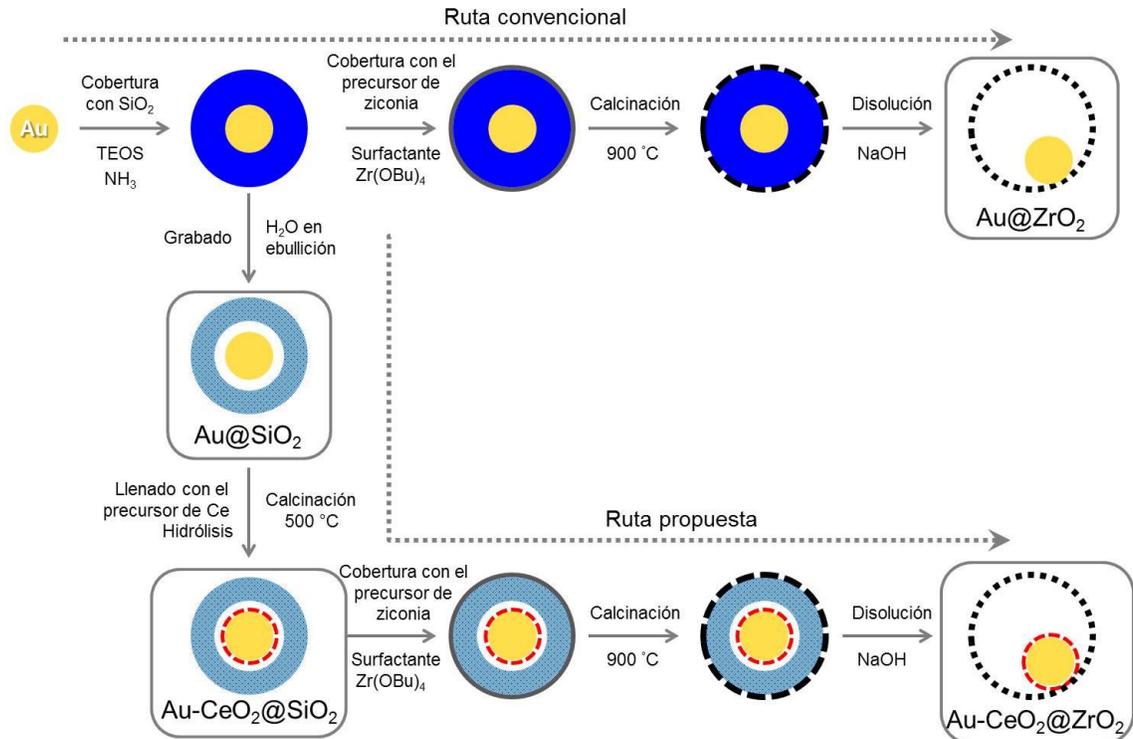


Figura 24. Esquema general de la síntesis para nanorreactores Au@SiO_2 , Au@ZrO_2 , $\text{Au-CeO}_2\text{@SiO}_2$ y $\text{Au-CeO}_2\text{@ZrO}_2$.

5.2.1 Nanorreactores Au@SiO_2

Los núcleos de oro se prepararon por un método coloidal en un sistema a reflujo y bajo agitación vigorosa (ver Figura 25) tal como ha sido reportado en (Arnal P. M., Comotti M. y Schuth F., 2006; Turkevich J., Stevenson P. C. y Hillier J., 1953; Kimling J., Maier M., Okenve B., Kotaidis V., Ballot H. y Plech A., 2006). Primero, se mezclaron 125 mL de agua desionizada y 25 mL de una solución de HAuCl_4 (2.54 mM) y esta mezcla se calentó hasta el punto de ebullición. Posteriormente se agregaron 12.5 mL de una solución de $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ (10 mg/mL). Durante el proceso de formación de las nanopartículas se realizó un seguimiento con espectroscopia UV-Vis que permitió detectar cambios en la posición del plasmón y determinar las etapas de crecimiento de las nanopartículas (ver Anexo A). Después de 30 minutos el coloide obtenido fue enfriado hasta temperatura ambiente y entonces se mezcló con una solución recién preparada de polivinilpirrolidona PVP-10 (0.325 mL de (12.8 mg/mL) manteniéndose en agitación magnética por 5 días.

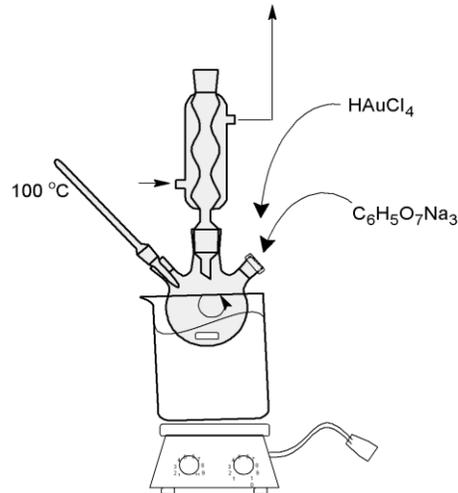


Figura 25. Esquema experimental de la síntesis de nanopartículas de oro

Las partículas ya estabilizadas en PVP presentaron en su mayoría formas esféricas como se muestra en la imagen de TEM presentada en la Figura 26 con un diámetro promedio de partícula de 15 ± 5 nm (para garantizar la validez de este valor fueron medidas más de 100 partículas).

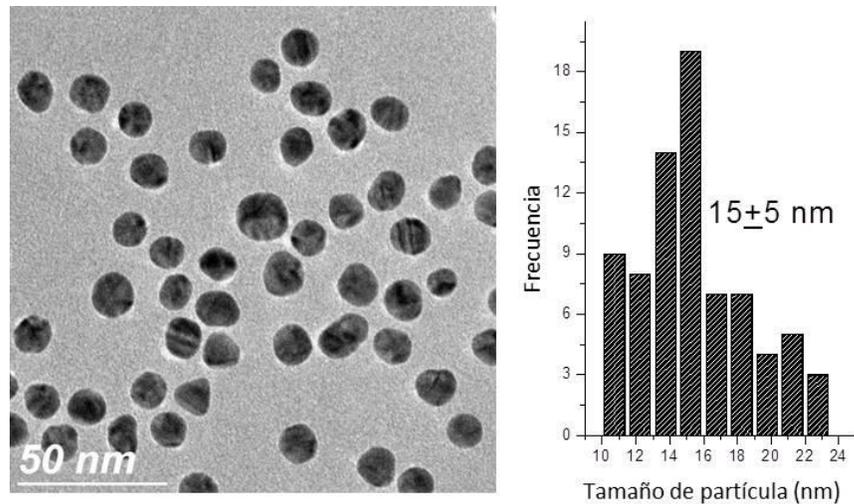


Figura 26. Imagen de TEM e histograma de las nanopartículas coloidales de Au.

Para encapsular las partículas de oro dentro de una capa de sílice se utilizó un método modificado de Stöber (Stöber W., Fink A. y Bohn E., 1968; Nozawa K., Gailhanou H., Raison L., Panizza P., Ushiki H., E. Sellier, Delville J. P. y Delville M. H., 2005). Las nanopartículas de oro estabilizadas con PVP-10 se separaron por centrifugación y su volumen se ajusta a 6 mL con agua desionizada posteriormente son

dispersadas en ultrasonido. Entonces, se agrega una mezcla de etanol absoluto (18.90 mL) y amoniaco concentrado (0.84 mL) bajo agitación magnética. Inmediatamente después se adiciona gota a gota una mezcla de 1.19 mL de una solución de tetraetilortosilicato (TEOS) y 12.80 mL de etanol absoluto. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética por 12 horas a temperatura ambiente. Después, las nanopartículas de oro encapsuladas en sílice fueron centrifugadas y la muestra solida fue separada y lavada varias veces con agua. La cápsula de sílice presenta una forma esférica (ver Figura 27) con un diámetro medio de 72 ± 13 nm (véase la distribución en la Figura 27A). Las nanopartículas de Au se sitúan en la posición central de las esferas de sílice. El contenido relativo de Au núcleos por cápsula se presentan en la Figura 27 B y muestra que el 52% de esferas tienen solo un núcleo, el 35% presentan 2 núcleos y el 13% restante tienen 3 o más núcleos.

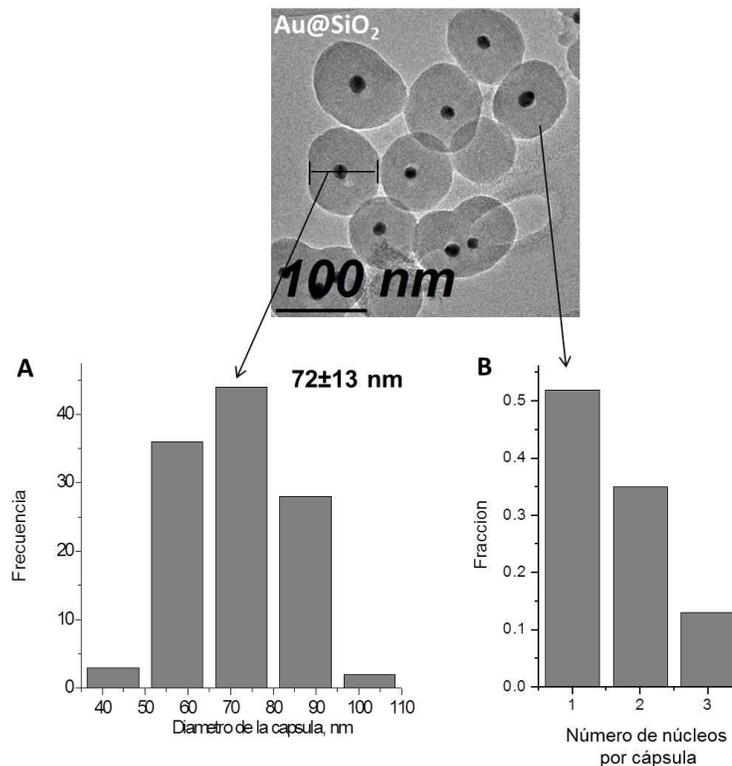


Figura 27. Imagen de TEM (parte superior) e histogramas de distribución del diámetro de las esferas de sílice (A) y número de núcleos por cápsula (B)

Finalmente, para modificar la porosidad de la capa de sílice se aplicó un procedimiento de grabado de superficie protegida (Zhang Q., Lee I., Ge J., Zaera F. y Yin Y., 2010; Zhang Q., Ge J., Goebel J., Hu Y., Lu Z. y Yin Y., 2009; Hu Y., Zhang Q.,

Goebel J., Zhang T. y Yin Y., 2010; Zhang Q., Zhang T., Ge J. y Yin Y., 2008) con agua caliente. El esquema de este procedimiento es mostrado en la Figura 28 La muestra recién preparada de Au@SiO₂ se dispersó en 24 ml de agua, bajo agitación magnética vigorosa y entonces se añadió una solución de PVP-10 (0.325 ml, 12.8 mg/ml) y se deja en contacto por 1 hora.

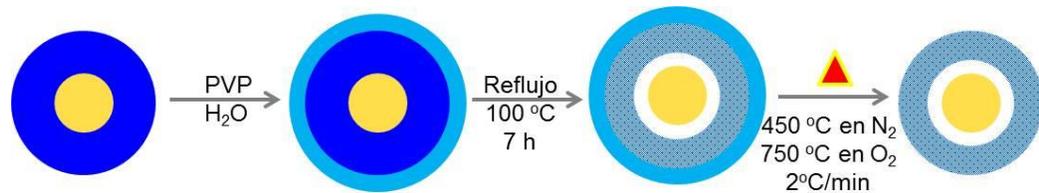


Figura 28. Esquema del procedimiento de grabado de superficie protegida

Posteriormente la mezcla fue calentada hasta el punto de ebullición en un sistema a reflujo por 7 horas, se enfrió a temperatura ambiente y finalmente se centrifugó. La muestra sólida obtenida se lavó varias veces con agua y se secó a 120 °C durante 2 h. Finalmente la muestra se trató térmicamente a 450 °C en corriente de N₂ y luego a 750 °C en flujo de O₂ con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min para la descomposición de compuestos orgánicos residuales.

La evolución de la estructura de la cápsula debido al proceso de grabado fue analizado por TEM, la muestra antes del grabado se muestra en la Figura 29A, después de 180 min de tratamiento (Figura. 29 B) la muestra de sílice presenta cambios en el contraste correspondiente a su superficie (se vuelve más claro) por lo que es posible proponer que el tratamiento con agua caliente dio lugar a la disminución de la densidad de la cápsula de sílice y la aparición de los poros. Después del grabado la muestra Au@SiO₂ fue tratada térmicamente a 450 °C en corriente de N₂ y después a 750 °C en flujo de O₂. El tratamiento térmico permitió la reconstrucción de las esferas de sílice por la condensación de sus especies. Esta reconstrucción dio lugar nuevamente a cambios en el contraste de la imagen de TEM (Figura 29 C) en la cápsula de sílice (se vuelve más uniforme, sin apariencia de poros). Además, ahora se pueden notar algunas zonas claras o espacio vacío cerca de los núcleos de Au, este espacio vacío tiene dimensiones comparables a las nanopartículas de Au.

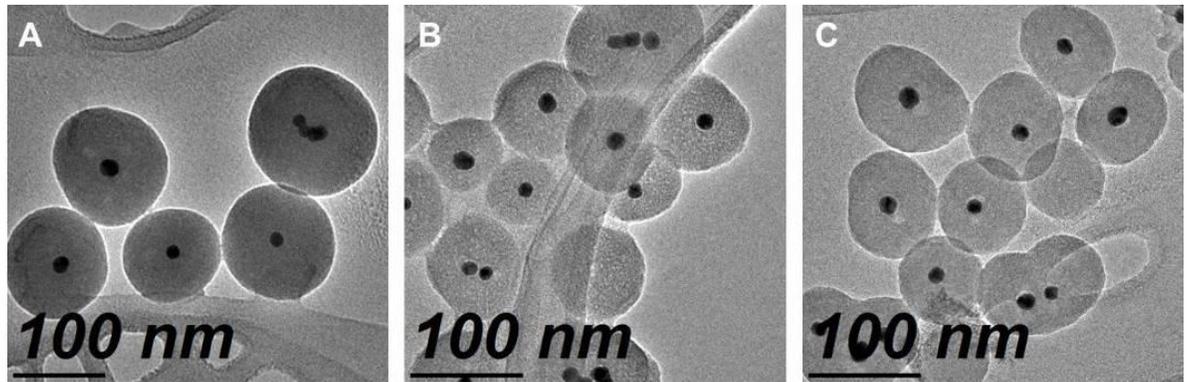


Figura 29. Imágenes de TEM de la muestra Au@SiO₂: (A) antes del tratamiento de grabado; (B) después del grabado con agua caliente durante 180 minutos; y (C) después de la calcinación de la muestra ya grabada a 750 ° C.

Los cambios en la porosidad de la cápsula de sílice antes y después del grabado fueron confirmados por mediciones de adsorción de N₂ (Figura 30). Los nanorreactores Au@SiO₂ antes del grabado mostraron una isoterma tipo IV con un discreto lazo de histéresis con un volumen absorbido de ~90 cm³/g, un área BET de 19.24 m²/g y un diámetro de poro de 34.6 nm.

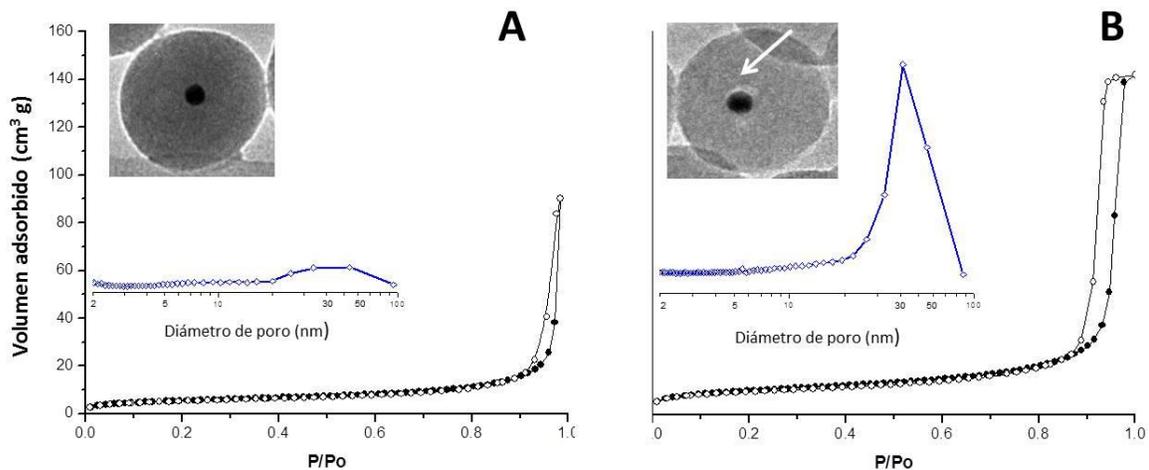


Figura 30. Isothermas de adsorción de N₂ para muestras de Au@SiO₂ antes (A) y después (B) del proceso de grabado, en las curvas insertadas se presentan las curvas de distribución de tamaño de poro y además imágenes típicas de TEM.

Los nanorreactores Au@SiO₂ después del grabado presentan una isoterma característica para materiales mesoporosos también de tipo IV pero con un lazo de histéresis más amplio, un volumen absorbido de ~140 cm³/g y un área BET de 34.67

m^2/g , es decir, 1.8 veces más área en comparación a la de la muestra no grabada y un diámetro de poro de 29 nm, pero con un contenido considerablemente mayor.

5.2.2 Nanorreactores $\text{Au}@ZrO_2$

La muestra $\text{Au}@SiO_2$ fue redispersada en una mezcla de etanol puro (31.7 mL) y una solución acuosa de pentaeten-glicol-monododecil éter (0.15 mL, 96 mM) a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Después de una hora de agitación magnética vigorosa, se agregó el butóxido de zirconio (0.45 mL) y la solución formada ($\text{Au}@SiO_2@Zr\text{-B}$ ver Figura 31A) se dejó en contacto por 12 horas bajo agitación constante. Entonces, la muestra sólida recuperada por centrifugación se lavó varias veces con agua desionizada y se dejó envejecer en agua, a temperatura ambiente por tres días. Después la muestra fue secada a $110\text{ }^\circ\text{C}$ y calcinada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de N_2 y hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de O_2 con rampa de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para formar $\text{Au}@SiO_2@ZrO_2$ (ver Figura 31B).

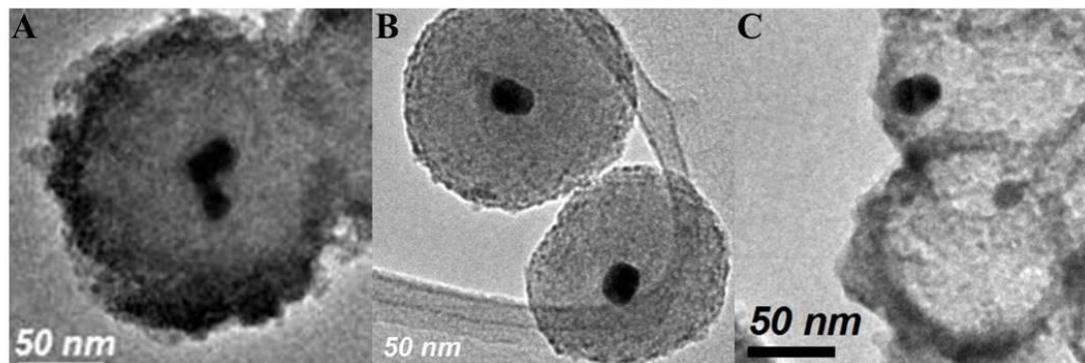


Figura 31. Imágenes típicas de TEM de nanorreactores $\text{Au}@SiO_2@Zr\text{-B}$ (A), $\text{Au}@SiO_2@ZrO_2$ (B) y $\text{Au}@ZrO_2$ (C).

Finalmente, la sílice fue removida tratando la muestra $\text{Au}@SiO_2@ZrO_2$ con una solución de NaOH. Primero, la muestra se mantuvo en NaOH (1N) a $30\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas bajo agitación magnética. Después, la solución alcalina fue reemplazada por solución recién preparada y se mantuvo en contacto por 12 horas más a $50\text{ }^\circ\text{C}$. La muestra de nanorreactores *yolk-shell* $\text{Au}@ZrO_2$ fue lavada cinco veces con agua desionizada y una vez con etil-*tert*-butil éter. En la muestra $\text{Au}@ZrO_2$ obtenida (Figura 31C) ahora los núcleos de Au se ubican aleatoriamente dentro de la cápsula de zirconia.

El análisis estadístico de las imágenes de TEM establece que el diámetro medio de estas esferas es 110 ± 18 nm y el espesor de la cápsula de óxido de zirconio de 11 ± 2.5 nm (ver Figura 32).

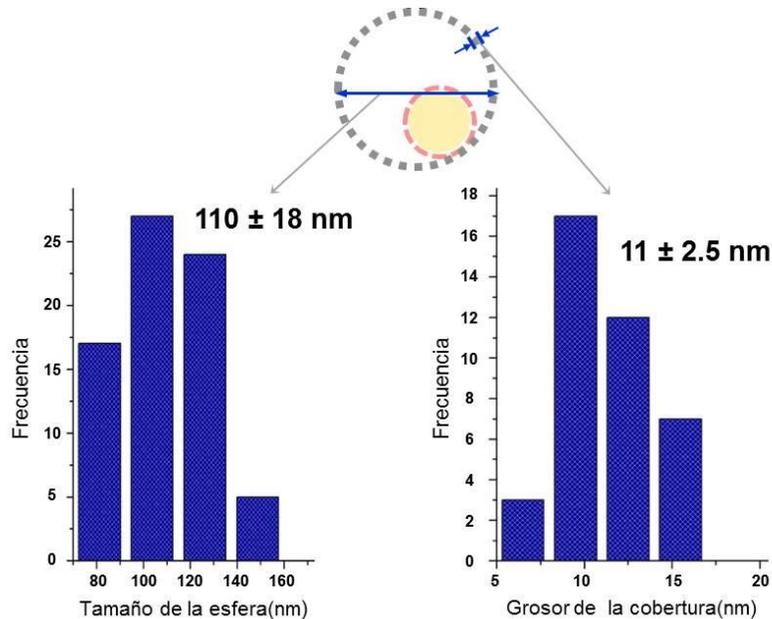


Figura 32. Histogramas de distribución de diámetro y espesor de las cápsulas de zirconia.

5.3 Caracterización de las muestras

5.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

La estructura, la distribución elemental y la distribución de tamaño de núcleo de los nanorreactores fueron determinadas por STEM usando un microscopio JEOL JEM-2100F con un detector XMAX OXFORD. Los análisis lineales para los elementos seleccionados se obtuvieron mediante el software INCA. Para los análisis de EDS el tamaño de la sonda utilizada fue de 1.7 nm con una corriente de 130 mA. Antes del análisis, las muestras se dispersaron en alcohol isopropílico y se depositó por goteo en una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono. Para determinar el diámetro medio de los núcleos, se midieron más de 100 partículas.

5.3.2 Adsorción de N₂

La estructura porosa de los nanorreactores se determinó usando el método BET, a través de medidas de adsorción de nitrógeno en un dispositivo Micromeritics TriStar II-3020. Antes del análisis, las muestras fueron tratadas en vacío (10^{-3} torr) a una temperatura de 200°C durante 4 horas utilizando un sistema de desgasificación 061-Sample Micromeritics VacPrep.

5.3.3 Espectroscopia UV-Visible

Los cambios electrónicos tanto en el oro como en el cerio fueron seguidos mediante espectroscopia UV-Vis. Los espectros se obtuvieron con un espectrómetro de UV-Visible Avantes Ava-Spec-2048, equipado con una fuente de luz AvaLight-DHS. Los espectros *ex-situ* se midieron a temperatura ambiente. Las mediciones de UV-Vis *in-situ* a altas temperaturas como la transformación del hidróxido de cerio a ceria, se realizaron utilizando un diseño hecho en el laboratorio con una fibra óptica de alta temperatura como sonda de reflexión localizada cerca de la pared externa de un reactor de flujo continuo de cuarzo (6 mm) en forma de U (ver Figura 33). Los espectros UV-Vis se registraron cada 15 s (con un tiempo de grabación de espectros de alrededor de 5 ms). La temperatura de tratamiento fue desde la temperatura ambiente hasta los 500°C con una rampa de calentamiento de 2°C/min en flujo de Ar con un flujo total de 80 mL/min. Los espectros presentados se obtuvieron por la sustracción del espectro inicial registrado a temperatura ambiente. El óxido de magnesio fue utilizado como referencia en todos los casos.

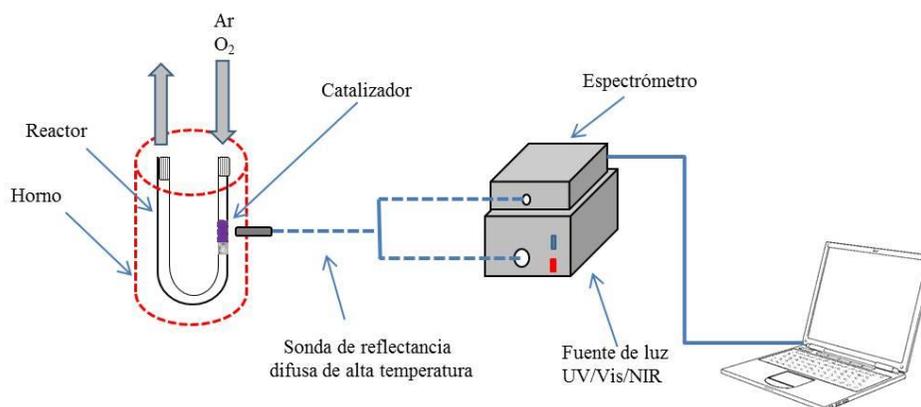


Figura 33. Esquema del equipo utilizado para el estudio de la descomposición térmica de Ce(OH)₄

5.3.4 Actividad catalítica en la reducción de nitrofenoles

Los nanorreactores obtenidos fueron probados en la reacción de reducción de 2- y 4-nitrofenol con un exceso de NaBH_4 , a temperatura ambiente. En un experimento representativo las soluciones recién preparadas de nitrofenol (0.3 mL, 1 mM) y NaBH_4 (3.7 mL 0.1 M) fueron mezcladas en una celda de cuarzo (de 1 cm de paso de la luz) por 15 minutos con agitación magnética. Después, con una micropipeta se inyectaron a la mezcla 0.1 mL de una suspensión acuosa de nanorreactores (1.4 mg/mL). La suspensión fue dispersada por ultrasonido 30 minutos antes de cada medición. El progreso de la reacción se monitoreo *in situ* por espectroscopia UV -Vis en modo transmitancia usando el espectrómetro descrito arriba en la configuración ilustrada en la Figura 34. Los espectros fueron colectados cada 2 segundos hasta el consumo total del nitrofenol correspondiente. Para confirmar la reproducibilidad del nivel de actividad los experimentos fueron repetidos tres veces. Los reactivos utilizados durante las pruebas de actividad son grado reactivo (Sigma-Aldrich).

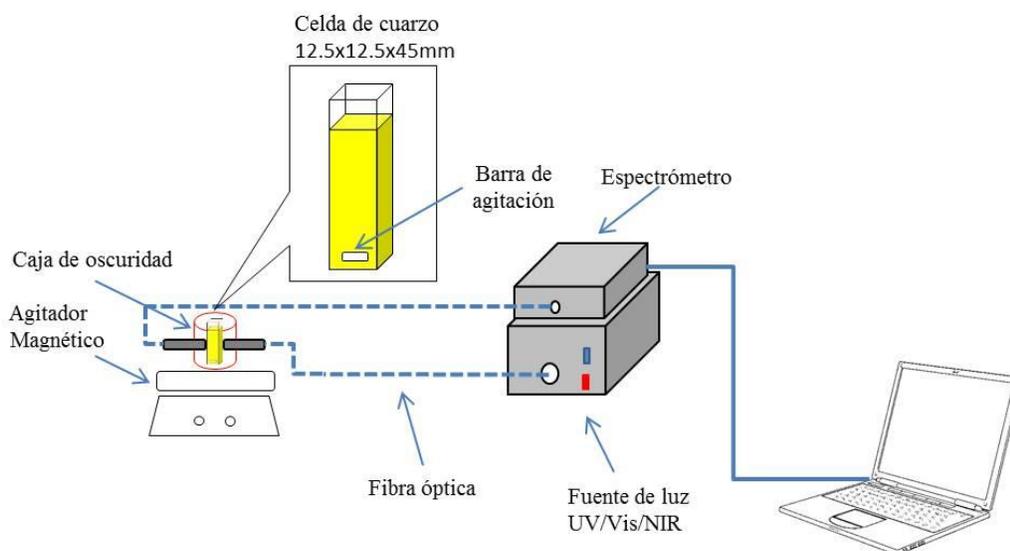


Figura34. Esquema del equipo utilizado en el estudio de la reducción de los nitrofenoles

5.3.5 Actividad catalítica en la Oxidación de CO

Las mediciones de actividad catalítica se llevaron a cabo a presión atmosférica en un reactor de flujo de cuarzo en forma de U con un diámetro interno de 4 mm y de

diámetro externo 6 mm. Antes de la medición catalítica, las muestras (0.03 g) se tratan en un flujo de oxígeno con un aumento gradual de la temperatura hasta 350°C utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min, una vez alcanzada la temperatura se suspendió el calentamiento y se hizo pasar un flujo de nitrógeno hasta que la temperatura disminuyó a 25°C. Las mediciones catalíticas se realizaron con un aumento de temperatura dentro del intervalo de 25-500 °C y una velocidad de rampa de 2 °C/min. La temperatura del catalizador se midió a través de un termopar muy fino que se coloca dentro del reactor en contacto con el lecho de catalizador (ver Figura 35). El gas reactivo consistió en una mezcla de gases de alto grado de pureza 1%vol. de CO y 0.5 % vol. de O₂ en nitrógeno con un flujo total de 80 ml/min. Tanto los reactivos como los productos se analizaron mediante un analizador de gases de CAI ZRE. La actividad catalítica de las muestras se reportó con los valores de conversión de CO con respecto a la temperatura.

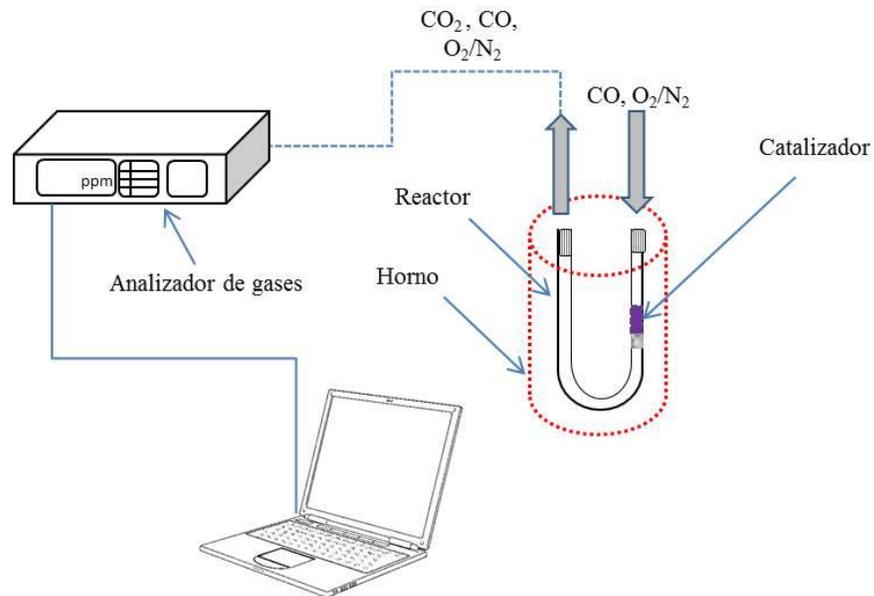


Figura 35. Esquema del equipo utilizado en las mediciones de actividad catalítica en la oxidación de CO.

6. Resultados y discusión

6.1 Decoración con CeO_2 de los núcleos de oro de los nanorreactores

Con el fin de modificar las propiedades del núcleo de Au de los nanorreactores se propuso una ruta de decoración de los núcleos de oro con CeO_2 . La idea de cómo introducir el óxido de cerio se basó en el método que se usa en la ruta top-down donde se forman previamente las esferas huecas y después se llenan con precursores para formar y/o modificar el núcleo del nanorreactor (Zhang Q., Wang W., Goebel J. y Yin Y., 2009; Carbone L. y Cozzoli P., 2010; Wang Z., Luan D., Ming Li C., Su F., Madhavi S., Yin Chiang Boey F. y Wen Lou X., 2010; Lou X.W., Archer L.A. y Yang Z., 2008). De acuerdo al esquema de la Figura 24 (siguiendo la flecha etiquetada como ruta propuesta), el espacio vacío de los nanorreactores Au@SiO_2 , formado a partir de un proceso de grabado, es llenado con una mezcla de soluciones acuosas del precursor de ceria ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) y urea. La sal de cerio es hidrolizada a hidróxido de cerio vía la descomposición térmica de la urea resultando en el cambio de pH de la solución. La eficiencia de la urea para hidrolizar la sal de cerio es mostrada en (Hirano M. e Inagaki M., 2000). El hidróxido de cerio formado es transformado a ceria por calcinación. Los nanorreactores $\text{Au-CeO}_2\text{@SiO}_2$ son convertidos a nanorreactores $\text{Au-CeO}_2\text{@ZrO}_2$ siguiendo los pasos convencionales.

6.2 Síntesis y caracterización de nanorreactores $\text{Au-CeO}_2\text{@SiO}_2$

Para formar las especies de ceria en el espacio vacío (Figura 30 marcado con una flecha) alrededor de los núcleos de Au en los nanorreactores Au@SiO_2 , se realizó el procedimiento ilustrado en la Figura 36, primero el espacio se llenó con una mezcla acuosa del precursor de ceria (nitrato hexahidratado de cerio III, 3.5M) y urea (21 M) vía impregnación a humedad incipiente. Entonces la muestra fue tratada térmicamente a 85 °C por 15 horas y a 120 °C por 2 horas.

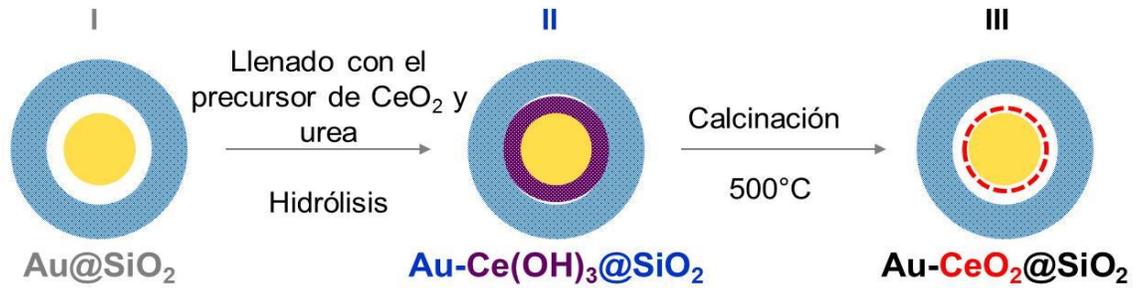


Figura 36. Esquema del procedimiento de formación de CeO_2 vía impregnación a humedad incipiente y calcinación.

El espectro UV-Vis de la muestra Au@SiO_2 se muestra en la Figura 37 y corresponde a la muestra antes de la impregnación a humedad incipiente, muestra marcada con I en la Figura 36. Presenta un pico característico centrado a 518 nm atribuido a la señal del plasmón del núcleo libre de oro tal como se describe en (Feldheim D.L. y Foss C.A., 2002).

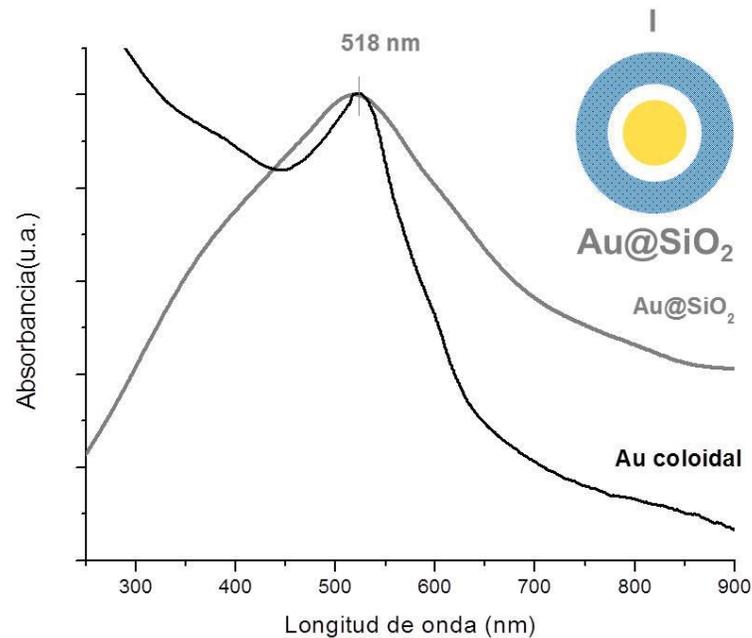


Figura 37. Espectro UV-Vis de los nanorreactores Au@SiO_2 medido antes de la impregnación a humedad incipiente, comparado con el espectro del oro coloidal.

Después de la impregnación e hidrólisis del nitrato de cerio, el pico del plasmón se desplazó hasta los 640 nm (Figura 38). Este desplazamiento puede estar relacionado con una fuerte interacción entre el núcleo de oro y las especies de

hidróxido de cerio recién formadas (Smolentseva E., Kusema.B.T., Beloshapkin S., Estrada M., Vargas E., Murzin D. Y., Castillon F., Fuentes S. y Simakov A., 2011).

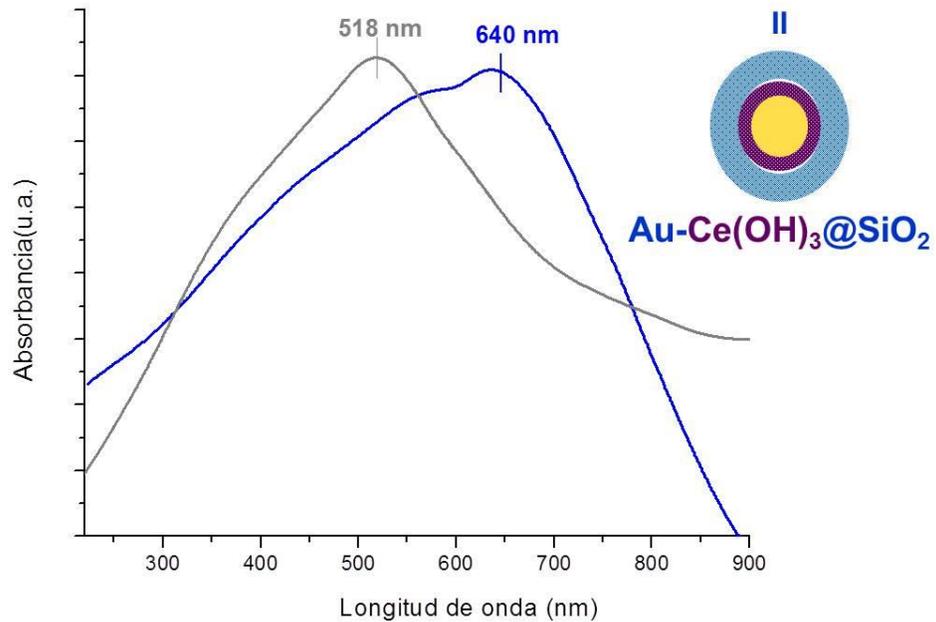


Figura 38. Espectro UV-Vis de los nanorreactores $\text{Au-Ce(OH)}_3\text{@SiO}_2$ medido después de la impregnación a humedad incipiente e hidrólisis, comparado con el espectro de Au@SiO_2 .

La formación de la ceria (por descomposición térmica) y su interacción con el núcleo de oro fue monitoreada *in situ* por espectroscopia UV-Vis (Figura 39).

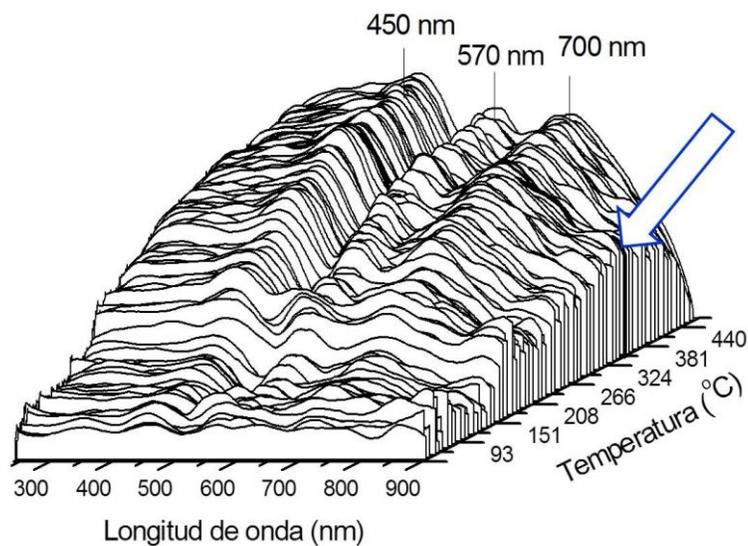


Figura 39. Espectros UV-Vis medidos *in situ* durante la calcinación de $\text{Au-CeO}_2\text{@SiO}_2$

Es bien sabido que la descomposición térmica del $\text{Ce}(\text{OH})_3$ conduce a ceria deshidratada (Tok A. I. Y., Boey F. Y. C., Dong Z. y Sun X. L., 2007). El contenido total de CeO_2 formado al interior de los nanorreactores fue estimado como se muestra en el Anexo B2. Los primeros cambios detectables en el espectro de UV-Vis fueron observados a temperaturas por encima de los $100\text{ }^\circ\text{C}$. Con un aumento en la temperatura, los picos de alrededor de 450, 570 y 700 nm aparecieron y crecieron en intensidad. El primer pico fue asignado a la adsorción en el borde de la ceria (Pérez G., Fuentes S., Petranovskii V. y Simakov A., 2006) mientras que los otros dos al plasmón de los núcleos de Au en contacto con ceria y con los defectos superficiales de las especies de ceria amorfa, respectivamente.

La asignación del pico a 700 nm se realizó a partir de los datos obtenidos durante el tratamiento térmico de la ceria en hidrógeno o en flujo de oxígeno (véase Anexo C). El pico relacionado con la ceria amorfa disminuyó drásticamente en intensidad a temperaturas superiores a los 350°C (marcados por la flecha en la Figura 39). Se observó que en el perfil de TGA reportado por Tok en 2007 (Tok A. I. Y., Boey F. Y. C., Dong Z. y Sun X. L., 2007) a la misma temperatura se da la rápida conversión del hidróxido de cerio a óxido de cerio. Se concluyó que el tratamiento térmico de la muestra $\text{Au-Ce}(\text{OH})_4@\text{SiO}_2$ resultó en la formación de nanorreactores $\text{Au-CeO}_2@\text{SiO}_2$. El espectro UV-Vis de los nanorreactores $\text{Au-CeO}_2@\text{SiO}_2$ (Figura 40) se caracteriza por la presencia de la banda de transferencia de carga a 240 nm y el pico del plasmón de los núcleos de Au a 550 nm.

El desplazamiento de la posición del pico del plasmón hacia el rojo indica que los núcleos de Au todavía están interactuando con la ceria formada (Smolentseva E., Simakov A., Beloshapkin S., Estrada M., Vargas E., Sobolev V., Kenzhin R. y Fuentes S., 2012).

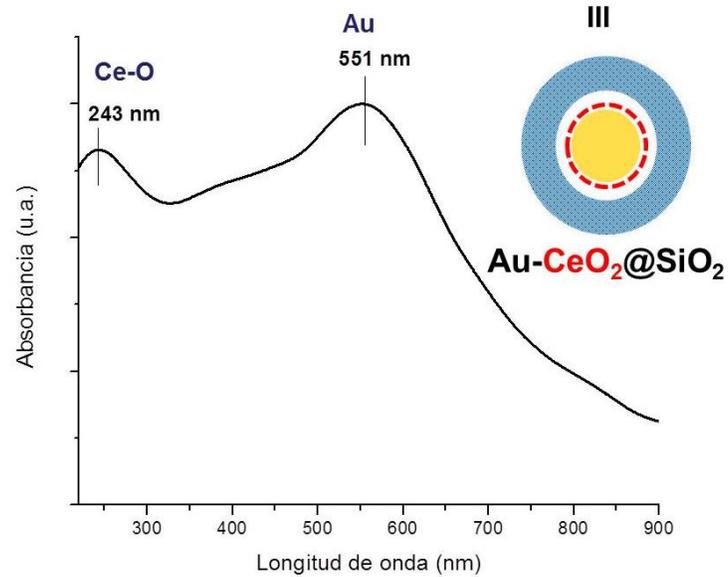


Figura 40. Espectro UV-Vis de los nanorreactores Au-CeO₂@SiO₂ después de la calcinación.

El análisis de la distribución de Ce y Au a través del nanorreactor Au-CeO₂@SiO₂ con la técnica de exploración lineal de STEM-EDS confirmó la formación preferencial de ceria alrededor del núcleo de Au (Figura 41) esto debido a que la intensidad de perfil Ce tiene un máximo en la zona del núcleo de Au.

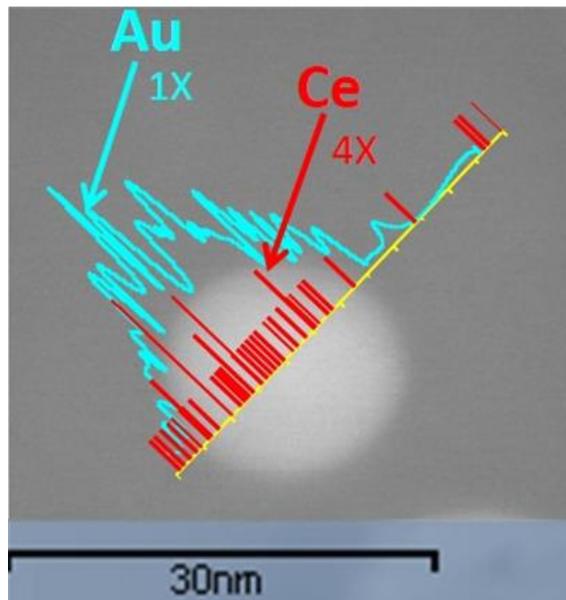


Figura 41. Perfiles de distribución Au y Ce a través de nanorreactor Au-CeO₂@SiO₂ según STEM-EDS técnica de exploración lineal.

6.3. Síntesis y caracterización de nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂

El nanorreactor Au-CeO₂@ZrO₂ se preparó siguiendo los pasos de la ruta propuesta (ilustrado en la Figura 24) usando el nanorreactor Au-CeO₂@SiO₂ como precursor. Los procedimientos sintéticos se describen en detalle en la sección experimental. Los datos de TEM para los nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂ obtenidos se presentan en la Figura 42. La estructura de los nanorreactores obtenidos Au-CeO₂@ZrO₂ y Au@ZrO₂ fue prácticamente la misma (Figuras 31 y 42). Sin embargo, se encontró que la intensidad del perfil de Ce se redujo drásticamente en comparación con la presentada en los nanorreactores Au-CeO₂@SiO₂ (Figura 41 y 42). El tamaño del espacio vacío en el nanorreactor Au-CeO₂@ZrO₂ es mucho mayor que el presentado en el nanorreactor Au-CeO₂@SiO₂. La eliminación de la cápsula de sílice en la síntesis de los nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂ provoca la redistribución de las partículas de óxido de cerio. Dicha redistribución de la ceria dentro de los nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂ como resultado de su síntesis provoca la disminución parcial del contenido de Ce cerca del núcleo de oro.

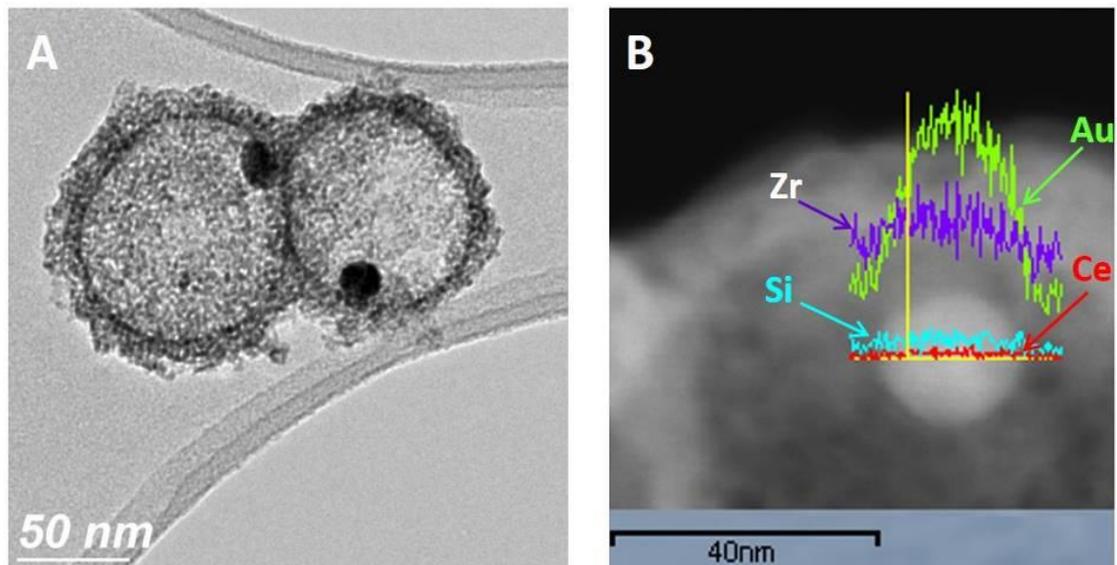


Figura 42. (A) Imagen típica de TEM para los nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂. (B) Perfiles de distribución de elementos: Au, Zr, Ce y Si a través de un nanorreactor Au-CeO₂@ZrO₂ según la técnica de exploración lineal STEM-EDS.

En un análisis puntual por EDS en tres zonas (1.núcleo, 2.frontera núcleo-espacio vacío y 3. esfera interna de zirconia) del nanorreactor Au-CeO₂@ZrO₂ (Figura

43) se encontró que en el núcleo del nanorreactor los elementos presentes en mayor cantidad son Au, Ce y en menor cantidad Si.

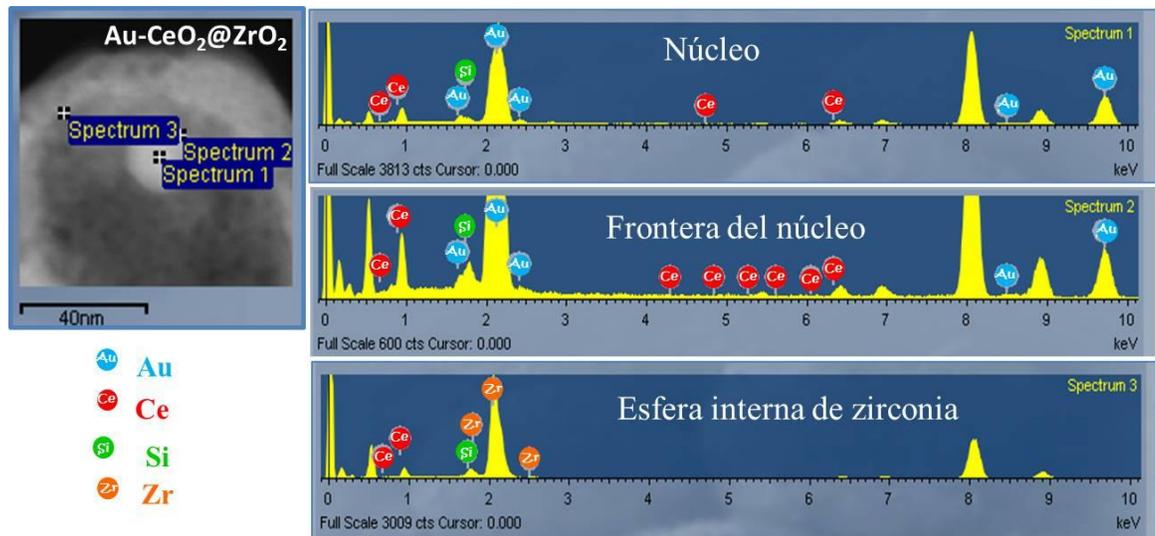


Figura 43. Espectros del contenido de metales de Au-CeO₂@ZrO₂ en tres zonas núcleo, frontera del núcleo y esfera interna, por análisis puntual STEM-EDS.

Cuando el análisis se realiza en la frontera del núcleo-espacio vacío (superficie de la partícula) la presencia de Ce se ve favorecida apareciendo un mayor número de señales atribuidas a este elemento, todavía es posible detectar Au y un poco de Si. Cuando el análisis se realiza en la frontera de la cápsula (por la parte interna) el análisis puntual indica la presencia predominante de Zr, pequeñas cantidades de Ce y Si.

Además, tanto en el análisis lineal como en el puntual por EDS se encontró la presencia de sílice residual (Figuras 42 y 43). Un efecto similar de la estabilización de sílice sobre una capa de zirconia es descrito en (Arnal P., Weidenthaler C., Schuth F., 2006) y es debido a una fuerte interacción entre ambos óxidos, dicha interacción resultó en la formación de un nuevo compuesto de Zr-Si-O en la superficie interna de la cápsula de zirconia. La disminución de la intensidad del perfil de Ce alrededor del núcleo de Au puede ser también explicada por la migración de ceria desde el núcleo hasta la superficie interna de la cápsula de zirconia visto también en el análisis puntual de EDS. Esta disminución en el contenido de Ce alrededor del núcleo de Au puede afectar el número de puntos de contacto de oro-ceria.

Se encontró que la posición del pico del plasmón de Au en los espectros UV-Vis para los nanorreactores $\text{Au-CeO}_2@ZrO_2$ y $\text{Au}@ZrO_2$ era prácticamente la misma (Figura 44).

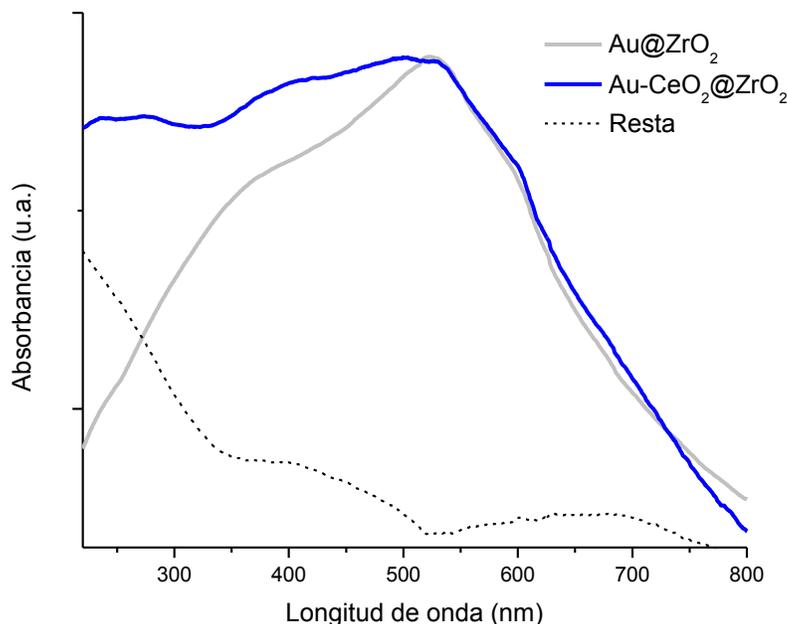


Figura 44. Espectros UV-Vis de nanorreactores $\text{Au}@ZrO_2$, $\text{Au-CeO}_2@ZrO_2$ y su resta.

Sin embargo, los espectros eran diferentes en la región entre 200 y 500 nm. La resta de los espectros manifiesta la presencia de óxido de cerio en los nanorreactores $\text{Au-CeO}_2@ZrO_2$ porque se observa un espectro similar para ceria en (Acosta B., Smolentseva E., Beloshapkin S., Rangel R., Estrada M., Fuentes S. y Simakov A., 2012).

6.4 Pruebas de actividad catalítica

6.4.1 Reducción de nitrofenoles

Los compuestos nitro-aromáticos como el 2- y 4-nitrofenol producidos comúnmente durante la fabricación industrial de productos agroquímicos, colorantes y productos farmacéuticos se pueden reducir efectivamente en sus aminas aromáticas correspondientes (2- y 4-aminofenol) en la presencia de nanopartículas de Au (Boronat M., Concepción P., Corma A., González S., Illas F. y Serna P., 2007; Shimizu K., Miyamoto Y., Kawasaki T., Tanji T., Tai Y. y Satsuma A., 2009).

El 4-aminofenol es un importante intermediario en la preparación de varios fármacos analgésicos y antipiréticos tales como el paracetamol, la acetanilida, fenacetina, etc. Es un agente reductor fuerte y se utiliza como un revelador fotográfico. También se utiliza como un inhibidor de la corrosión en pinturas y un agente anticorrosión-lubricante en combustibles para motores de dos tiempos. En la industria de los colorantes, el 4-aminofenol se utiliza como tinte para madera, dando un color rosáceo a la madera, y como agente de teñido de pieles y plumas.

Debido a la importancia de los aminofenoles hay una demanda por la reducción catalítica directa de nitrofenoles. Incluso, varios grupos de investigación estudian la reducción catalítica de nitrofenoles con NaBH_4 a aminofenol usando nanopartículas de diversos metales nobles entre ellos el Au (Shin K. S., Cho Y. K., Choi J-Y y Kim K., 2012).

Los nanorreactores obtenidos se probaron catalíticamente en la reacción de reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol con un exceso de NaBH_4 a temperatura ambiente. El 4-nitrofenol en contacto con NaBH_4 se transforma a su ion 4-nitrofenolato (ver Figura 45) el cual se caracteriza por un pico muy marcado con absorbancia a los 400 nm. El pico característico del ion 4-nitrofenolato disminuyó con el tiempo de reacción, y después de un tiempo apareció un nuevo pico atribuido al 4-aminofenol, tal como ha sido reportado en (Liu H. y Yang Q., 2011; Nurettin S. y Ozgur O., 2012; Shin K. S., Cho Y. K., Choi J-Y y Kim K., 2012; Pozun Z.D., Rodenbusch S.E., Keller E., Tran K., Tang W., Stevenson K.J. y Henkelman G., 2013; El-Sheikh S. M., Ismail Adel A. y Al-Sharab Jafar F., 2013).

La evolución típica de los espectros UV -Vis recolectados durante la reducción del 4-nitrofenol en presencia de los nanorreactores $\text{Au-CeO}_2@ZrO_2$ se presentan en la Figura 46. Los espectros fueron guardados cada 60 segundos.

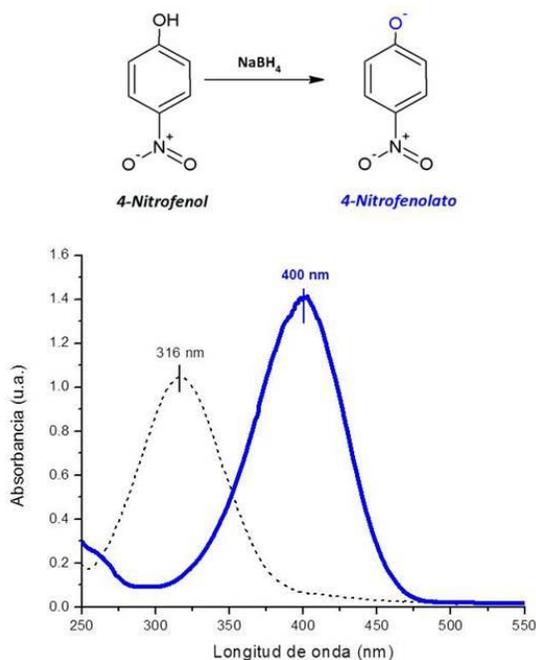


Figura 45. Espectros UV-Vis del 4-nitrofenol (línea punteada) y del ion 4-nitrofenolato (línea solida).

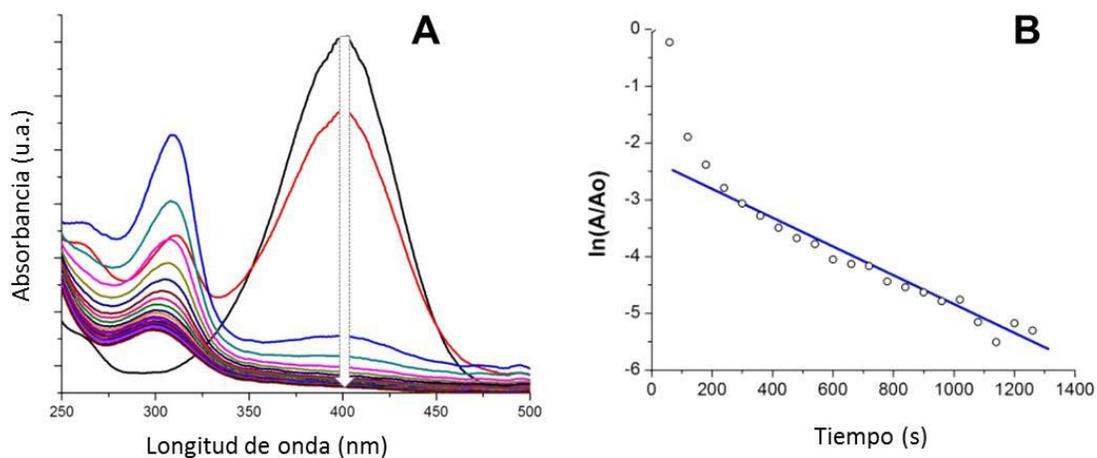


Figura 46. Reducción catalítica de 4-nitrofenol con NaBH_4 en presencia de nanorreactores $\text{Au-CeO}_2@ZrO_2$ monitoreada por espectroscopia UV-Vis *in situ* a temperatura ambiente (A). El cambio en la absorbancia a 400 nm correspondiente a la del 4-nitrofenolato en forma logarítmica contra el tiempo de reacción (B).

Los últimos espectros coincidieron adecuadamente en forma y posición con la señal del producto de reacción (4-aminofenol), pero su intensidad no correspondió a la concentración final esperada debido a que no se lleva a cabo una conversión completa.

Las mediciones de selectividad se determinaron considerando los coeficientes de extinción de los componentes involucrados en la reacción. Estos coeficientes se obtuvieron experimentalmente como se muestra en el Anexo E.

Comúnmente, en un exceso de NaBH_4 reacción de la reducción de 4-nitrofenol se considera que está descrita por una ley de velocidad de primer orden con respecto a la concentración del ion 4-nitrofenolato (El-Sheikh S. M., Ismail Adel A. y Al-Sharab Jafar F., 2013; Herves P., Perez-Lorenzo M., Liz-Marzan L. M., Dzubiella J., Lu Y. y Ballauff M., 2012; Yang-Chuang C. y Dong-Hwang C., 2009; Kuroda K., Ishida T. y Haruta M., 2009; Veerakumar P., Velayudham M., Lu K. y Rajagopala S., 2012). Por lo tanto, el valor de las constantes aparentes (k_{app}) de velocidad de reacción se estimó a partir de una pendiente lineal del contenido relativo del ion 4-nitrofenolato (A/A_0) en forma logarítmica en relación con el tiempo (Figura 46B). Los valores estimados de las constantes de velocidad de reacción de los nanorreactores decorados y no decorados (0.024 y 0.008 s^{-1}) se presentan en barras en la Figura 47. La presencia de óxido de cerio en contacto con los núcleos de oro en los nanorreactores $\text{Au-CeO}_2@\text{ZrO}_2$ mejoró la actividad catalítica por ~ 3 veces en comparación con los nanorreactores no decorados $\text{Au}@\text{ZrO}_2$.

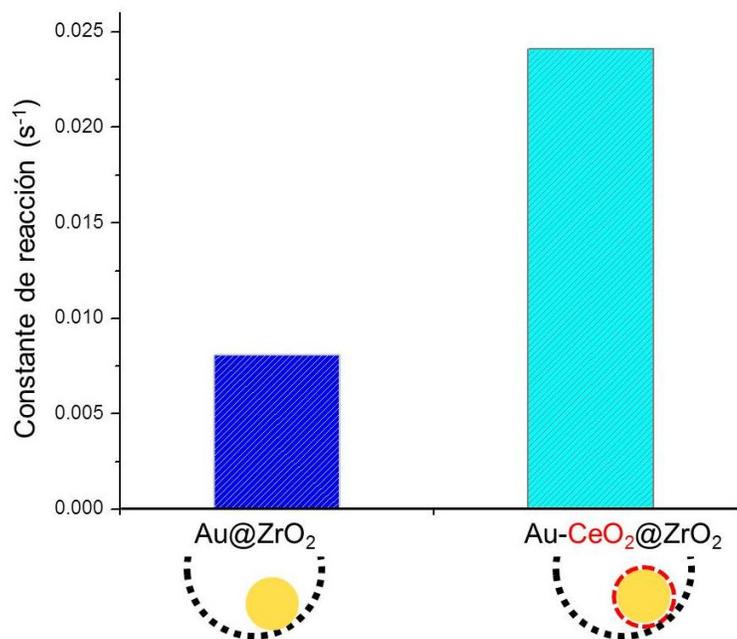


Figura 47. Valores de las constantes de velocidad de reacción para la reducción de 4-nitrofenol con NaBH_4 en presencia de nanorreactores $\text{Au}@\text{ZrO}_2$ y $\text{Au-CeO}_2@\text{ZrO}_2$.

La mejora en la actividad de nanorreactores Au-CeO₂ puede ser explicada por la transferencia de electrones entre la ceria y las nanopartículas de Au, facilitando la absorción de electrones por moléculas de nitrofenol como en el caso de Au/grafeno (Li J., Liu C. y Liu Y., 2012). Se debe considerar, que no hay cambios drásticos en la señal del plasmón de Au, para nanorreactores decorados en comparación con los no decorados (ver Figura 44). Esto significa que la ceria no afecta notablemente el estado electrónico de los núcleos de Au. Sin embargo, no podemos excluir por completo que la posible interacción de los defectos superficiales en partículas de CeO₂ con el núcleo de Au, puede tener un efecto en la formación de cationes de Au. Se ha encontrado que estas especies oxidadas desempeñan un papel positivo en la reducción de 4-nitrofenol (Zhang J., Chen G., Chaker M., Rosei F. y Ma D., 2013).

Por otro lado, en el análisis cinético de la reacción de reducción del 4-nitrofenol en nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂ (datos mostrados en la Figura 46B), muestra que en los primeros segundos de la reacción (~200 s) hay una serie de puntos que no se ajustan bien a la relación lineal entre el $\ln(A/A_0)$ y el tiempo de reacción.

Estos puntos fuera de tendencia llevaron a realizar un análisis más detallado en el que se modificó el tiempo de lectura de cada espectro pasando de 60 segundos a 2 segundos. Los nuevos espectros UV-Vis *in situ* de la reducción del 4-nitrofenol y la relación entre el $\ln(A/A_0)$ y el tiempo de reacción para los nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂ se muestran en la Figura 48. Se observan dos características principales: 1) en los espectros UV-Vis *in situ* la ausencia de puntos isosbesticos (coincidencia en un mismo punto) que indica la existencia de especies intermediarias de reacción (Sanjeev R., Jagannadham V. y Veda Vrath R., 2012) y 2) en la relación entre el $\ln(A/A_0)$ y el tiempo de reacción la presencia de una clara tendencia no lineal que nos indica la aparición de otro tipo de cinética de reacción. Además, se observa que con cierto periodo de tiempo durante el transcurso de la reacción aparecen incrementos positivos fuera de la tendencia general. En la búsqueda de la naturaleza de estos incrementos usamos celdas y agitadores magnéticos de diferentes materiales. Se encontró que dichos incrementos aparecen por la acumulación y posterior salida de las burbujas de H₂ desde las superficies de las paredes de la celda y/o en el agitador. Se

recomienda en el estudio de las reacciones en medio acuoso con H_2 el uso de celdas y agitadores con superficies lo suficientemente lisas.

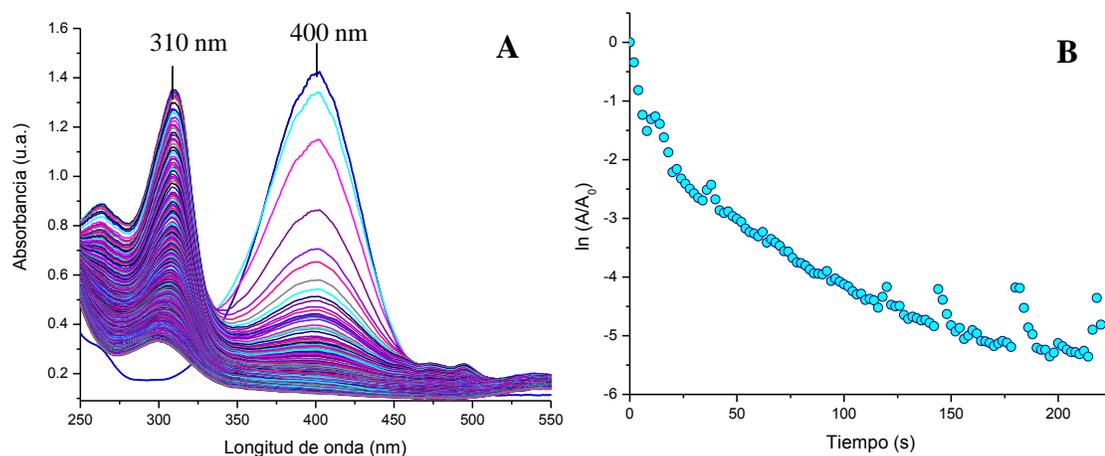


Figura 48. Reducción catalítica de 4-nitrofenol sobre nanorreactores $Au-CeO_2@ZrO_2$ monitoreada por espectroscopia UV-Vis *in situ* a temperatura ambiente (A). Cambio en la absorbancia a 400 nm en forma logarítmica frente al tiempo de reacción (B).

Analizando durante el transcurso de la reacción los cambios en la intensidad de las señales a 400 y 300 nm correspondientes al 4-nitrofenolato y 4-aminofenol (Figura 49) se observa que, mientras la señal del 4-nitrofenolato (400 nm) disminuye la señal a 300 nm presenta un incremento drástico en los primeros segundos de la reacción y más tarde disminuye, esto es evidencia que no se trata de una conversión directa al producto.

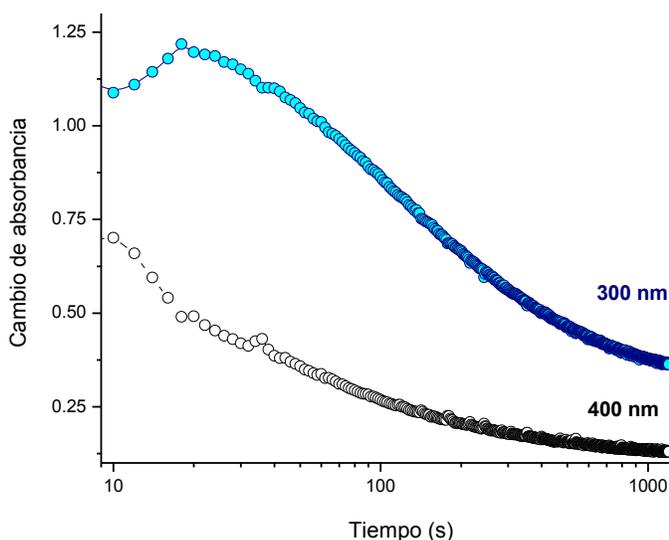


Figura 49. Cambios en la intensidad de las señales de 4-nitrofenolato (400 nm) y 4-aminofenol (300 nm) durante la reducción de 4-nitrofenol en la presencia de $Au-CeO_2@ZrO_2$.

Para buscar las posibles causas de estos comportamientos durante la reducción del 4-nitrofenol se aplicó al conjunto de espectros de absorción colectados por espectroscopia UV-Vis *in situ* (Figura 48) el método de análisis de los componentes principales (PCA por sus siglas en inglés, ver Anexo D) con el fin de resolver los componentes espectrales individuales y su evolución en el tiempo. Se encontraron 3 componentes principales (ver Figura 50). Dos de ellos se caracterizan por la presencia de un pico con absorbancia máxima en 400 nm y 300 nm respectivamente. Los cuales fueron comparados con los espectros experimentales de los reactivos correspondientes en solución acuosa a la concentración de reacción para el 4-nitrofenolato (reactivo inicial) y el 4-aminofenol (producto de reacción) (ver Figura 45). El tercer componente presenta picos a 266 nm, 310 nm y un conjunto de 3 picos menos intensos entre 450 y 500 nm. La presencia de este espectro está asociada a la formación de un intermediario.

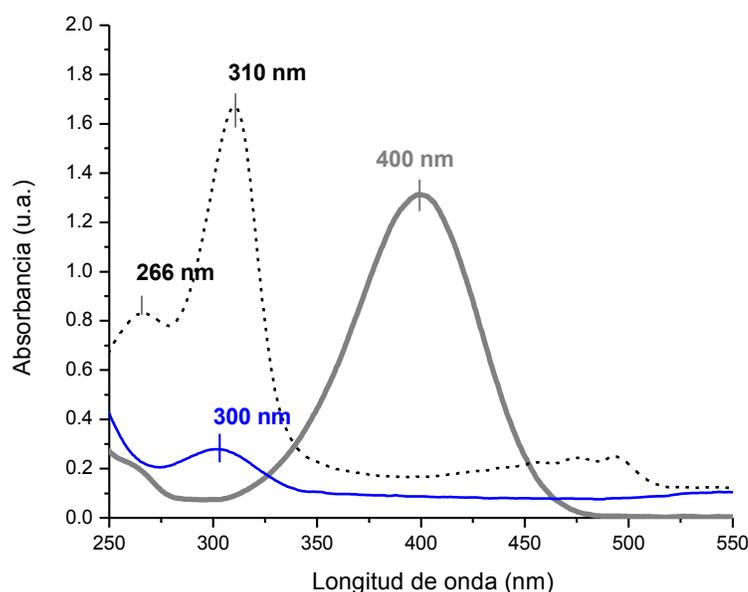


Figura 50. Componentes principales de la reducción de 4-nitrofenol con NaBH_4 en presencia de $\text{Au-CeO}_2@\text{ZrO}_2$.

En la búsqueda del compuesto al que corresponde el espectro del tercer componente, se comparó con algunos espectros experimentales reportados en la literatura (Figura 51) y se encontró que es comparable con los espectros de compuestos aromáticos unidos por el enlace $-\text{N}=\text{N}-$ denominado como grupo azo.

Por ejemplo, el espectro de absorción en UV-Vis de un derivado del azobenceno sustituido con grupos trietilamonio estabilizado en arcillas minerales presenta tres señales a los 200, 313 y 440-444 nm (Figura 55A) (Umamoto T., Ohtani Y., Tsukamoto T., Shimada T. y Takagi S., 2014). Un espectro parecido fue observado para el 4-butil-4-metoxiazobenceno (BMAB) en un cristal líquido LC-K15 [4-ciano-4-pentilbifenil (5CB)] (El-Kallassi P., Ferrini R., Zuppiroli L., Le Thomas N., Houdré R., Berrier A., Anand S. y Talneau A., 2007). En dicho espectro también aparecen tres picos (250, 350 y 450 nm).

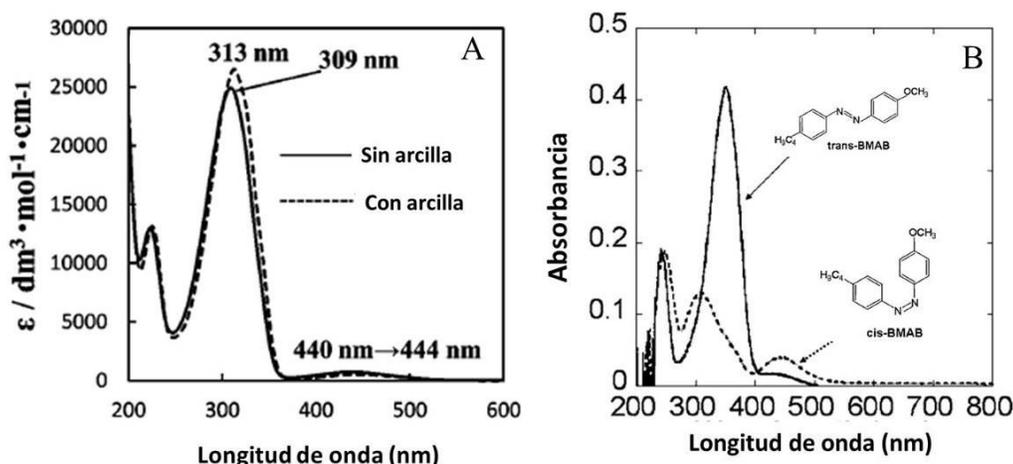
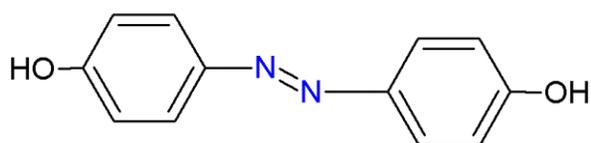


Figura 51. Espectros de absorción de *trans*-4,4'-bis(*N,N,N*-trimetilamonio)azobenceno (A) y *trans*-4-butil-4-metoxiazobenceno y *cis*-4-butil-4-metoxiazobenceno (B).

Las posiciones de estos picos son diferentes con respecto al ejemplo anterior debido a que los sustituyentes en los anillos bencénicos laterales son diferentes. Además, en este trabajo se muestra que la estructura de la molécula (*cis* o *trans*) afecta al espectro de absorción. Es posible ver que, el espectro más parecido al tercer componente, encontrado en el análisis de PCA de los espectros experimentales colectados durante la reducción de 4-nitrofenol en los nanorreactores de este trabajo, es un azocompuesto con una configuración *trans* que corresponde a la más estable (Figura 51B). (Merino E. y Ribagorda M., 2012)

Esta deducción espectral concuerda con la ruta de condensación del esquema de reacción propuesto por Haber (F. Haber, 1898), en la que se unen una molécula del compuesto nitroso con una molécula de la hidroxilamina para dar el compuesto azoxi, luego el compuesto hidrazo y finalmente la amina. Esta ruta de condensación es característica para catalizadores basados en CeO_2 (Combata D., Concepcion P. y Corma

A., 2014; Makosch M., Sa J., Kartusch C., Richner G., Bokhoven J. A. van y Hungerbuhler K., 2012). Debido a que en el medio de reacción de la reducción de 4-nitrofenol solo es posible condensar moléculas producidas por la reducción parcial de 4-nitrofenol y hay presencia de CeO_2 entonces es posible formar el compuesto intermediario 4, 4'-azobifenol o su ion formado por presencia de borohidruro en el medio de reacción (Figura 52).



4,4'-Azobifenol

Figura 52. Fórmula desarrollada del 4,4'-Azobifenol

Por otro lado, si se presta atención en los cambios del contenido relativo obtenidos por PCA de los 3 componentes durante la reducción del 4-nitrofenol con NaBH_4 en presencia de $\text{Au-CeO}_2@ZrO_2$, mostrados en la Figura 53, se observa que el 4-nitrofenolato es consumido disminuyendo su contenido relativo en la solución, el 4-aminofenol se está formando por lo que su contenido se ve favorecido mientras que el tercer componente presenta un comportamiento en el que aumenta su contenido rápidamente al inicio de la reacción y después disminuye gradualmente.

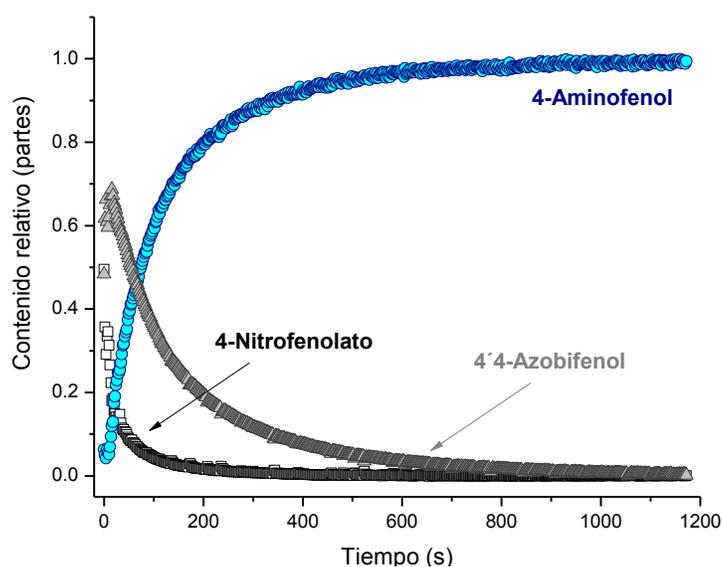


Figura 53. Cambios en el contenido relativo de los componentes encontrados por PCA.

Como resultado de las observaciones anteriores se propuso un esquema de reacción de la reducción de 4-nitrofenol que describe el consumo del reactivo, formación del intermediario y del producto final (Figura 54B) basado en el esquema propuesto por Haber (Figura 54A).

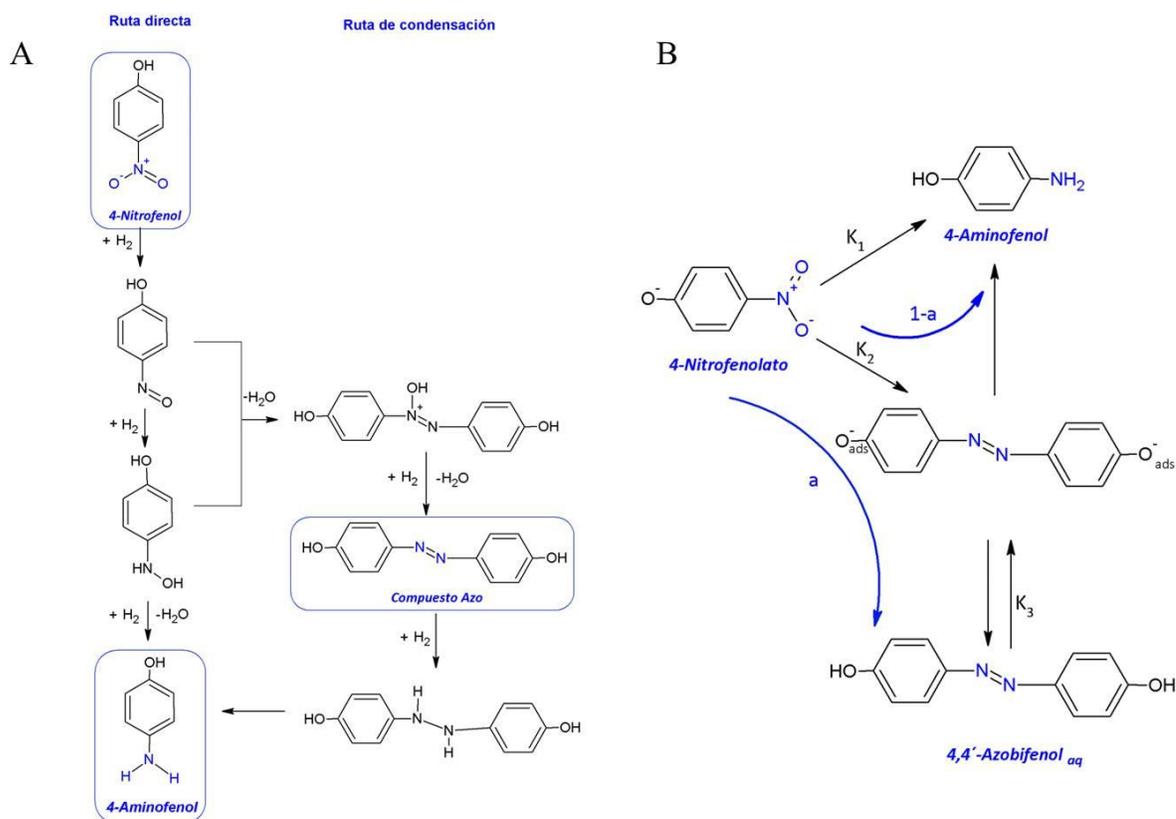


Figura 54. Esquema de reacción propuesto por Haber para la reducción de nitrocompuestos (A). Esquema propuesto para la reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol en la presencia de nanorreactores Au@ZrO₂ y Au-CeO₂@ZrO₂ (B)

Primero se considera que el ion 4-nitrofenolato (NPT) puede ser convertido directamente a 4-aminofenol (AP) por contacto con la interfase Au-CeO₂, como lo propone Haber. Además dos moléculas del ion 4-nitrofenolato reducidas parcialmente pueden unirse y formar un compuesto intermediario de naturaleza azo (AZO) que al entrar en contacto con el catalizador (interfase Au-CeO₂) este intermediario es convertido inmediatamente al producto de reacción. En este modelo propuesto se considera un paso adicional en el que parte de este intermediario una vez formado pasa a la solución, de forma similar como en el caso del azobenceno reportado en (Makosch M., Sa J., Kartusch C., Richner G., Bokhoven J. A. van y Hungerbuhler K., 2012). El

intermediario puede convertirse al aminofenol al entrar en contacto con la partícula de Au.

Los cambios en la concentración del nitrofenolato, aminofenol y compuesto azo con el tiempo pueden ser descritos con las siguientes ecuaciones tomando en cuenta el esquema de reacción propuesto:

$$\frac{dC_{NPt}}{dt} = -k_1 \cdot C_{NPt} - k_2 \cdot C_{NPt}^2 \quad (1)$$

$$\frac{dC_{AP}}{dt} = k_1 \cdot C_{NPt} + (1-a)k_2 \cdot C_{NPt}^2 + 2k_3 \cdot C_{Azo_{aq}} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{Azo_{aq}}}{dt} = \frac{1}{2}ak_2 \cdot C_{NPt}^2 - k_3 \cdot C_{Azo_{aq}} \quad (3)$$

Donde:

C_{NPt} , C_{AP} y $C_{Azo_{aq}}$ son la concentraciones de nitrofenolato, aminofenol y azocompuesto respectivamente.

k_1 , k_2 y k_3 corresponden a las constantes de las etapas: 1) conversión directa de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, 2) conversión de 4-nitrofenol a 4-aminofenol por la ruta de condensación y 3) adsorción del compuesto azo, respectivamente.

a es la fracción de conversión de nitrofenolato a través del compuesto azo.

Se resolvió este sistema de ecuaciones por análisis numérico usando el método Runge-Kutta (Mathstools, 2014) de forma computacional. Para ajustar las tendencias del modelo matemático con los datos experimentales se buscaron los valores de las constantes que permitieron un buen ajuste entre todos los datos. Estos cálculos fueron realizados en el Departamento de Óptica de CICESE con ayuda del Dr. Serguei Miridonov. Los valores estimados de las constantes de velocidad de los pasos descritos en el esquema de la Figura 54B ajustan los datos experimentales con los calculados mostrando una descripción casi exacta de las tendencias experimentales (Figura 55). Los valores de las constantes calculadas se presentan en forma de barras en la Figura 56. La constante de ruta directa (k_1) es ligeramente menor para los nanorreactores Au-

$\text{CeO}_2@\text{ZrO}_2$ comparada con la de los nanorreactores de $\text{Au}@\text{ZrO}_2$. Esto puede ser debido al bloqueo parcial de la superficie de las partículas de oro con especies de CeO_2 . Por otro lado, la decoración del núcleo de Au con CeO_2 acelero drásticamente la ruta de transformación del nitrofenolato al azocompuesto (k_2) y ligeramente el paso de adsorción del azocompuesto (k_3).

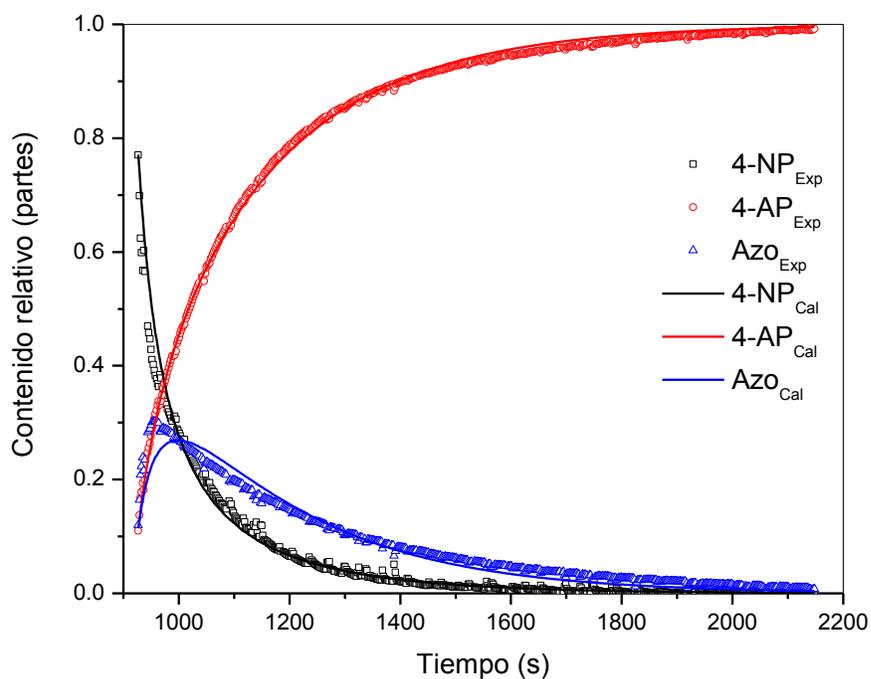


Figura 55. Contenido relativo de los componentes estimados a partir de PCA durante la reducción de 4-nitrofenol con NaBH_4 en la presencia de $\text{Au-CeO}_2@\text{ZrO}_2$. El tiempo se presenta en escala logarítmica. Los datos experimentales se presentan por símbolos mientras que los datos calculados se muestran mediante líneas.

En base del análisis cinético descrito con anterioridad se puede concluir que la mejora de la actividad catalítica en la reducción de 4-nitrofenol es por la activación de la ruta de condensación en presencia de CeO_2 en contacto con el núcleo de Au.

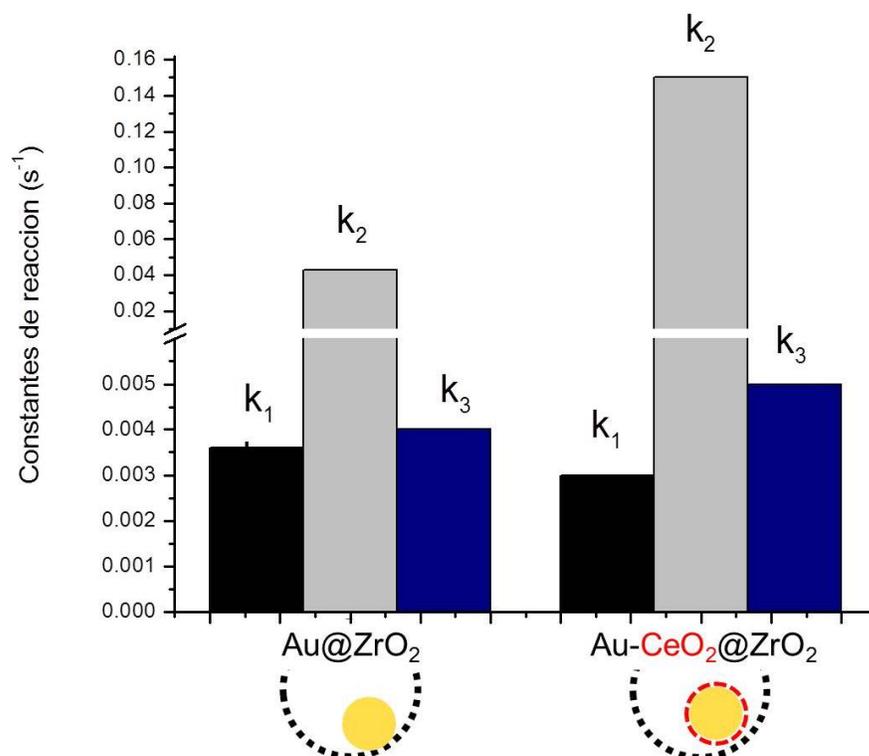


Figura 56. Valores de las constantes de velocidad de reacción para las diferentes etapas en la reducción de 4-nitrofenol con NaBH₄ en la presencia de nanorreactores Au@ZrO₂ y Au-CeO₂@ZrO₂.

Estos valores de las constantes de velocidad de reacción fueron comparados con los datos de la literatura (véase la Tabla 4) para nanorreactores y catalizadores soportados de referencia. Todos los datos catalíticos mencionados en esta tabla se obtuvieron a temperatura ambiente con un exceso de NaBH₄. El tiempo de reacción estaba comprendido entre los 4 y 22 min.

Para excluir el efecto del contenido de Au en los valores estimados de la constante de velocidad aparente, se normalizaron tanto el contenido de oro (μmol) como la dispersión de oro (partes) para obtener K y TOF, respectivamente. La dispersión de Au se estima basándose en el tamaño de los núcleos de Au encontrado por TEM, suponiendo una forma esférica (cálculos en el Anexo B1). El valor de K para nuestros nanorreactores Au@ZrO₂ es comparable con el de un sistema similar (Huang X., Guo C., Zuo J., Zheng N. y Stucky G.D., 2009) (ver Tabla 4).

Tabla 4. Constantes de velocidad de reacción (K) y TOF para la reducción de 4-nitrofenol con un exceso de NaBH₄ a temperatura ambiente en diferentes catalizadores basados en Au.

Catalizador	Diámetro de partícula (nm)	Relación molar Au:4NP	Relación molar NaBH ₄ :4NP	Contenido de Au en la mezcla de reacción (μmol)	k_{app} (s ⁻¹)	K^a (s ⁻¹ μmol Au ⁻¹)	Dispersión de Au (partes)	TOF ^b
Au/CeO ₂ @CeO ₂ ¹	4	607:1	1333:1	91	0.0128	2.822	0.288	9.8
AuNPs/CeO ₂ -NTs ²	5		42:1			0.014 ^c	0.234	0.1
@Au/CeO ₂ ³	3-5		83:1			0.096 ^c	0.288	0.3
Au@ZrO ₂ ⁴	6	9:1	176:1	63	0.0052	0.207	0.192	1.1
Au@ZrO ₂ ⁵	15	947:1	1233:1	284	0.0081	0.285	0.077	3.7
Au-CeO ₂ @ZrO ₂ ⁶	15	947:1	1233:1	284	0.0241	0.848	0.077	11.0

^a Parámetro de actividad (K) es la relación de la constante de reacción aparente (k_{app}) con la masa total de Au (m, μmol) agregado al medio de reacción.

^b TOF= K/dispersión Au fue estimado basándose en el tamaño de los núcleos de Au (a partir de imágenes de TEM) usando la fórmula: Dispersión de Au= 8 × radio del átomo de Au (nm)/diámetro del núcleo de Au (nm).

^c Valores del parámetro de actividad (K) estimados por los autores en las referencias citadas.

¹Au/CeO₂@CeO₂ (Numerosas nanopartículas de Au soportadas sobre la superficie externa de una esfera de ceria cubiertas con una segunda esfera porosa de ceria) (Fan C., Zhang L., Wang S., Wang D., Lu L. y Xu A., 2012)

²AuNPs/CeO₂-NTs (Nanopartículas de Au soportadas en la superficie externa de nanotubos de ceria) (Zhang J., Chen G., Chaker M., Rosei F. y Ma D., 2013)

³@Au/CeO₂ (Numerosas y relativamente nanopartículas de Au soportadas en la superficie interna de una esfera porosa de ceria) (Liu B., Yu S., Wang Q., Hu W., Jing P., Liu Y., Jia W., Liu Y., Liu L., Zhang J., 2013)

⁴Au@ZrO₂ (Estructura Yolk shell donde una nanopartícula de Au esta encapsulada en zirconia) (Huang X., Guo C., Zuo J., Zheng N. y Stucky G.D., (2009))

⁵Au@ZrO₂ (Nanorreactor con estructura Yolk-shell donde una nanopartícula de Au esta encapsulada en zirconia) Realizados en este trabajo

⁶Au-CeO₂@ZrO₂ (Nanorreactor con estructura Yolk-shell donde una nanopartícula de Au decorada con ceria esta encapsulada en zirconia) Realizados en este trabajo.

Hay dos factores principales que afectan la actividad catalítica de las nanopartículas de oro soportadas: (i) el tamaño y forma de las nanopartículas de oro y (ii) la interfase Au-soporte. La diferencia en los valores de TOF de las muestras

Au@ZrO₂ de este trabajo y la literatura se pueden atribuir al efecto de la sílice residual debido a que nuestro nanorreactor Au@ZrO₂ es más activo que el nanorreactor de referencia contrariamente a la relación del tamaño de sus núcleos de Au. Los nanorreactores con núcleos de Au pequeños se caracterizan usualmente con una alta actividad en la reducción de 4-nitrofenol (Lee J., Park J.C., Bang J.U., y Song H., 2008). Por otro lado, la presencia de sílice residual puede afectar negativamente a la actividad debido al bloqueo parcial del núcleo de Au y/o de la cápsula (Güttel R., Paul M. y Schüth F., 2011). La actividad más alta reportada en la literatura para la reducción de 4-nitrofenol en nanorreactores basados en Au se observó en nanorreactores yolk-shell Au/CeO₂@CeO₂ el cual es un sistema donde hay numerosas y pequeñas nanopartículas de Au soportadas sobre la superficie externa del núcleo de óxido de cerio y luego se cubren por una segunda cápsula porosa de ceria (Fan C., Zhang L., Wang S., Wang D., Lu L. y Xu A., 2012).

Sin embargo, el valor de TOF para este sistema es un poco menor que el estimado para nuestros nanorreactores decorados de Au-CeO₂@ZrO₂.

Por otro lado, la alta eficiencia de óxido de cerio para adsorber moléculas aromáticas nitro (Combata D., Concepcion P. y Corma A., 2014; Makosch M., Sa J., Kartusch C., Richner G., van Bokhoven J. A. y Hungerbuhler K., 2012) puede conducir a: 1) la alta densidad local de 4-nitrofenol y productos intermedios de su reducción parcial y 2) a la aparición de una segunda ruta para la reducción de 4-nitrofenol a través la condensación de estos compuestos intermedios con la formación resultante de 4-aminofenol. Suponemos que la alta afinidad de óxido de cerio para adsorber 4-nitrofenol es un factor clave en la mejora de la actividad catalítica encontrada para los nanorreactores decorados. Con el fin de confirmar esta propuesta de afinidad del óxido de cerio para adsorber nitrofenol, se estudió la reducción de 2-nitrofenol. La molécula de 2-nitrofenol se caracteriza por una fuerte interacción intramolecular entre el grupo hidroxilo y el grupo nitro, que disminuye su capacidad de ser adsorbido en la superficie del soporte esto en comparación a la molécula de 4-nitrofenol (Feigenbaum A., 1986).

Las mediciones de actividad en la reacción de reducción de 2-nitrofenol a 2-aminofenol se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones experimentales que las

utilizadas en la reducción del 4-nitrofenol. El pico característico a 415 nm para el 2-nitrofenolato (Figura 57) disminuyó con el tiempo de reacción (Figura 58).

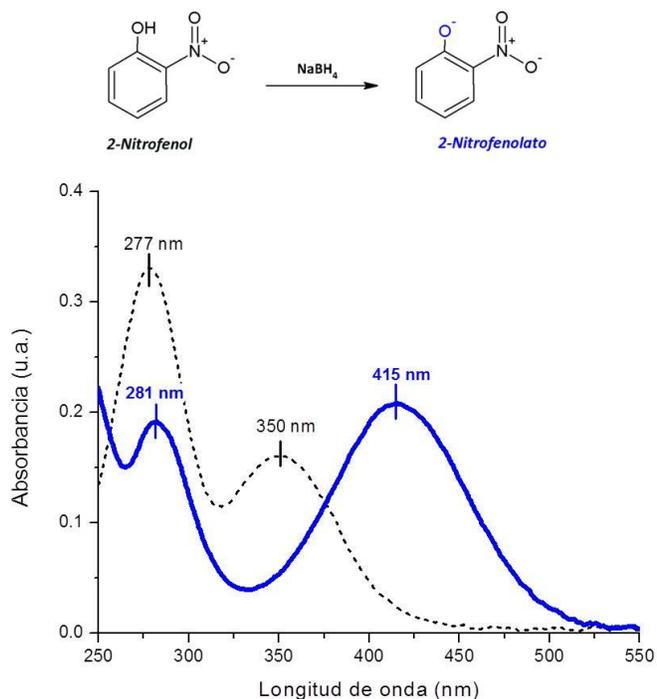


Figura 57. Espectros UV-Vis del 2-nitrofenol (línea punteada) y del ion 2-nitrofenolato (línea solida).

El valor de la constante de velocidad de reacción aparente se estimó a partir de una pendiente lineal del contenido relativo de iones de nitrofenolato (A/A_0) en forma logarítmica en función del tiempo (Figura 58B).

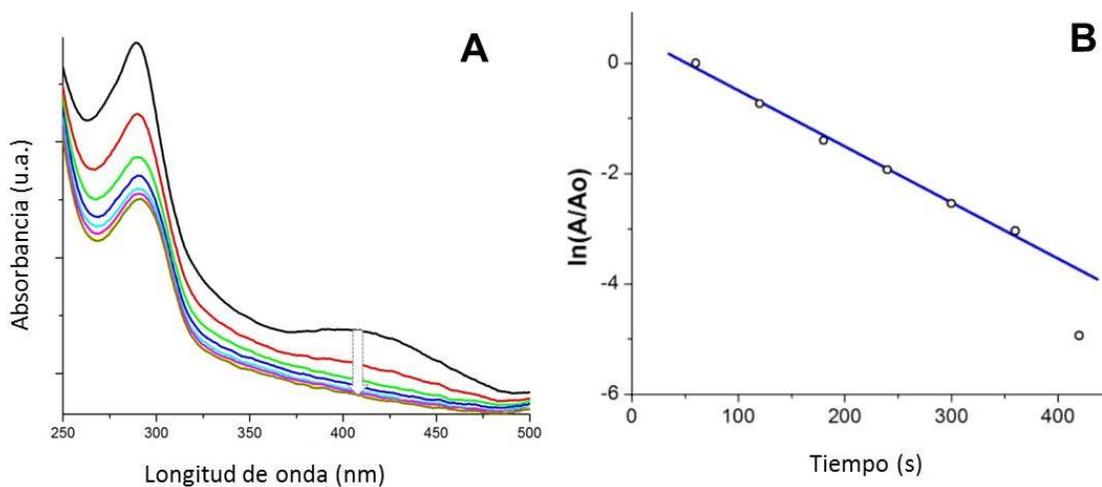


Figura 58. Reducción catalítica de 2-nitrofenol sobre nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂ monitoreada por espectroscopia UV-Vis *in situ* a temperatura ambiente (A). El cambio en la absorbancia a 415 nm correspondiente a la del 2-nitrofenolato en forma logarítmica contra el tiempo de reacción (B).

Considerando los valores de actividad obtenidos (ver Figura 59) se concluye que la decoración de nanorreactores con óxido de cerio aparentemente no afecta al rendimiento catalítico de nanorreactores en la reducción de 2-nitrofenol, confirmando que la alta afinidad del óxido de cerio para adsorber nitrofenol es un factor clave en la mejora de la actividad catalítica para nanorreactores decorados.

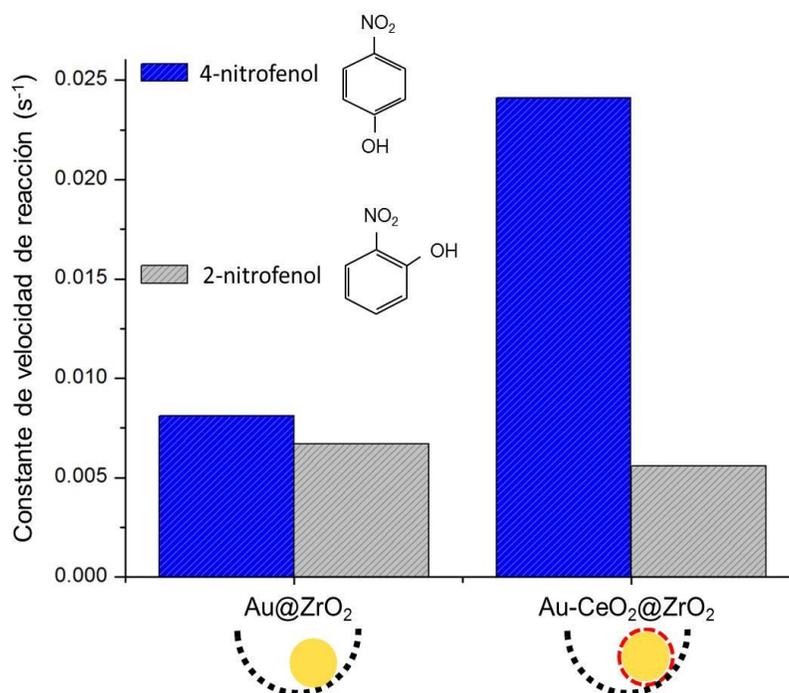


Figura 59. Valores de las constantes de velocidad de reacción para la reducción de 4-nitrofenol y 2-nitrofenol en nanorreactores Au@ZrO₂ y Au-CeO₂@ZrO₂.

6.4.2 Oxidación de CO

La reacción de oxidación de CO podría ser utilizada como una prueba de la presencia interfase Au-CeO₂, en particular para nanorreactores con capsulas de silica. La interfase Au/CeO₂ es mucho más activa en la oxidación de CO que el Au en contacto con sílice (Au/SiO₂) (Zhou Z., Kooi S., Flytzani-Stephanopoulos M., y Saltsburg H., 2008). La ceria participa en el mecanismo de reacción proporcionando oxígeno activo (Guzman J., Carrettin S. y Corma A., 2005; Carrettin S., Concepcion P., Corma A., Lopez-Nieto J. M. y Puentes V. F., 2004). Los nanorreactores decorados mostraron una mejora en el rendimiento catalítico durante la oxidación de CO esto en comparación con

los nanorreactores no decorados (Figura 60), debido a la interfase de Au-CeO₂ formada durante la síntesis.

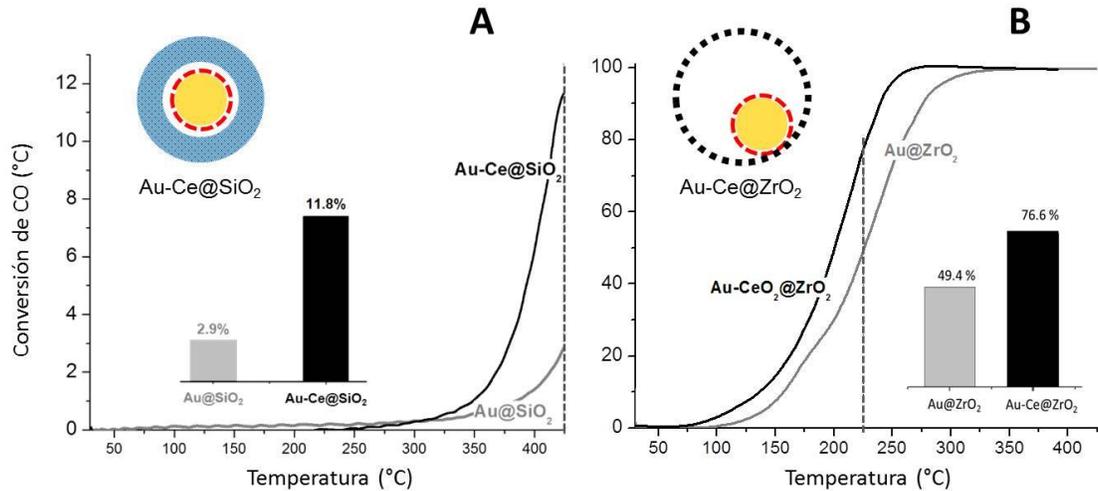


Figura 60. Actividad catalítica en la oxidación de CO para nanorreactores no decorados y decorados encapsulados en sílice (A) o en zirconia (B). Los porcentajes que se muestran a través de las barras corresponden a la conversión de CO a una temperatura seleccionada marcada por una línea no continua

En el caso de los nanorreactores Au-CeO₂@SiO₂, la actividad catalítica fue mejorada ~4 veces en comparación con los nanorreactores Au@SiO₂ no decorados. Sin embargo, para los nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂ el efecto de la decoración fue menos notable, mostrando una mejora de sólo 1.5 veces. La mejora en la actividad menos marcada durante la oxidación de CO para nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂ parece estar relacionada con la disminución del contacto oro-ceria debido a la formación del compuesto Ce-Si-O ocasionada por la migración de ceria desde el núcleo hasta la superficie interna de la cápsula de zirconia. Esto último puede afectar a la actividad catalítica, como ya ha sido observado para núcleos de Au decorados con óxido de titanio en nanorreactores Au@TiO₂ (Güttel R., Paul M. y Schüth F., 2011).

Los datos obtenidos para la oxidación de CO a 140 °C en unidades de TOF (cálculos incluidos en el Anexo B3) se compararon con datos de la literatura para los sistemas catalíticos comparables (ver Tabla 5).

Tabla 5. Valores de TOF (Turn Over Frequency) para la oxidación de CO a 140°C en nanorreactores basados en Au y catalizadores soportados de referencia.

Catalizador	Diámetro de Au (nm)	Contenido de Au (wt. %)	Flujo en la mezcla de reacción (mL/min)	TOF (s ⁻¹)	Referencia
Au/SiO ₂ ^a	6	2	30	4.1x10 ⁻⁵	Horvath A., Beck A., Stefler G., Benko T., Safran G., Varga Z., Gubicza J., y Guczi L., (2011)
CeO ₂ -Au/SiO ₂ ^b	6	2	30	0.103	
Au-CeO ₂ ^c	14	1	50	0.080	Qi J., Chen J., Li G., Li S., Gao Y. y Tang Z., (2012)
Au/CeO ₂ NP ^d	5.6	3	80	0.760	Acosta B., Smolentseva E., Beloshapkin S., Rangel R., Estrada M., Fuentes S. y Simakov A., (2012)
Au/CeO ₂ NT ^e	3.8	3	80	0.950	
Au/ZrO ₂ ^f	2.8	1	67	0.430	Comotti M., Li W-C., Sliethoff B. y Schuth F. (2006)
Au@CeO ₂ ^g	17	0.55	50	0.590	Qi J., Chen J., Li G., Li S., Gao Y. y Tang Z., (2012)
Au@ZrO ₂ ^h	14	6.8	67	0.206	Galeano C., Güttel R., Paul M., Arnal P., Lu A. y Schüth F., (2011)
Au@ZrO ₂ ^h	5.1	0.09	67	0.355	Güttel R., Paul M., Galeano C. y Schuth F., (2012)
Au@ZrO ₂ ^h	14.7	4.87	67	0.254	
Au@ZrO ₂	15	0.55	80	0.463	Este trabajo
Au-CeO ₂ @ZrO ₂	15	0.55	80	1.083	
Au@SiO ₂	15	9.6	80	0.003	
Au-CeO ₂ @SiO ₂	15	9.6	80	0.005	

^a Au/SiO₂ (Nanopartículas de Au coloidales depositadas en silica)

^b CeO₂-Au/SiO₂ (Nanopartículas de Au coloidales depositadas en silica y decoradas con ceria (0.06 wt. %))

^c Au-CeO₂ (Nanopartículas de Au coloidales depositadas en sub-microesferas de ceria)

^d Au/CeO₂ NP (Nanopartículas de Au formadas a partir del depósito de Au(OH)₃ en nanopartículas de ceria)

^e Au/CeO₂ NT (Nanopartículas de Au formadas a partir del depósito de Au(OH)₃ en nanotubos de ceria)

^f Au/ZrO₂ (Nanopartículas coloidales de Au cubiertas con PVA y soportadas en ZrO₂. Los valores presentados de TOF corresponden a la muestra después de la descomposición del PVA a altas temperatura).

^g Au@CeO₂ (Nanopartículas de Au encapsuladas dentro de una capa porosa de CeO₂)

^h Au@ZrO₂ (Nanopartículas de Au encapsuladas dentro de una capa porosa de ZrO₂)

La actividad catalítica en la oxidación de CO depende fuertemente de: 1) el tamaño de las nanopartículas de Au, 2) la naturaleza del soporte y/o la cápsula y 3) el

método de preparación del catalizador. Como era de esperarse, nuestros nanorreactores Au@SiO₂ mostraron baja actividad como sucede con las nanopartículas de Au soportadas sobre sílice (Horvath A., Beck A., Stefler G., Benko T., Safran G., Varga Z., Gubicza J., y Guczi L., 2011). Sin embargo, la decoración de estas nanopartículas soportadas con ceria (CeO₂-Au/SiO₂) dio lugar a una actividad catalítica mayor que la encontrada para nuestros nanorreactores Au-CeO₂@SiO₂ a 140°C. Esto se puede explicar por la presencia de los siguientes factores: 1) el contenido de óxido de cerio cerca de las nanopartículas de Au, 2) el tamaño de las nanopartículas de Au y 3) los límites de transporte de masa. De hecho, la estimación de la relación molar Au: CeO₂ para el nanorreactor Au-CeO₂@SiO₂ resulta en un valor tres veces menor que el obtenido para el sistema CeO₂-Au/SiO₂. Además, se debe considerar que el tamaño de los núcleos de Au en los nanorreactores Au-CeO₂@SiO₂ es casi dos veces mayor que el de las nanopartículas de Au en CeO₂-Au/SiO₂. El contenido relativo de átomos de Au expuestos sobre el óxido de cerio (Au/CeO₂ interfase activa en la oxidación de CO) en nanopartículas de Au grandes es menor que el contenido expuesto en las nanopartículas pequeñas. Además, el espesor de la cápsula de sílice en los nanorreactores Au-CeO₂@ SiO₂ es bastante grande (~26 nm), lo que realmente puede provocar problemas de transporte de masa.

En el caso de los nanorreactores encapsulados en zirconia el espesor de la cápsula es bastante pequeño (11 nm, ver Figura 32), que no pueden conducir a problemas de transferencia de masa significativos (Galeano C., Güttel R., Paul M., Arnal P., Lu A. y Schüth F., 2011). El nanorreactor Au@ZrO₂ preparado en este trabajo es ligeramente más activo en la oxidación de CO que los nanorreactores de referencia y casi igual de activo que los catalizadores de Au/ZrO₂ (véase la Tabla 5) (Galeano C., Güttel R., Paul M., Arnal P., Lu A. y Schüth F., 2011; Güttel R., Paul M., Galeano C. y Schuth F., 2012; Comotti M., Li W-C., Sliethoff B. y Schuth F., 2006).

Esto hace posible sugerir que la cápsula de zirconia en el nanorreactor Au@ZrO₂ preparado en el presente trabajo está más limpia que la presentada en los nanorreactores de referencia. Una sugerencia similar se hizo para la reacción de reducción de 4-nitrofenol en el mismo tipo de nanorreactores. Como era de esperarse la

introducción de óxido de cerio en un espacio vacío dentro de los nanorreactores Au@ZrO₂ resultó en un notable aumento de la actividad. El efecto del óxido de cerio en la oxidación de CO en catalizadores de Au depende en gran medida de los métodos de preparación. Las nanopartículas coloidales de Au depositadas sobre nanoesferas de ceria (Au-CeO₂) se caracterizan por una débil interacción Au-ceria y una baja actividad catalítica (Qi J., Chen J., Li G., Li S., Gao Y. y Tang Z., 2012), mientras que las nanopartículas de Au formadas a través de la descomposición del Au(OH)₃ previamente depositado en nanopartículas de óxido de cerio (Au/CeO₂ NP) o nanotubos (Au/CeO₂ NT) presentan una alta actividad (Acosta B., Smolentseva E., Beloshapkin S., Rangel R., Estrada M., Fuentes S. y Simakov A., 2012). Debe considerarse que los valores de TOF para los nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂ y los catalizadores soportados Au/CeO₂ NT son comparables.

7. Conclusiones

- * Las propiedades catalíticas de los núcleos de Au de los nanorreactores yolk-shell Au@SiO₂ y Au@ZrO₂ fueron mejoradas por la presencia de CeO₂.
- * La decoración del núcleo de Au con CeO₂ en nanorreactores Au@ZrO₂ favoreció drásticamente la reducción del 4-nitrofenol a través de la ruta de condensación. El nanoreactor obtenido superó en actividad catalítica a los nanorreactores con núcleo de oro reportados en la literatura.
- * La decoración con CeO₂ de los nanorreactores con núcleo de oro mejoró su desempeño catalítico en la oxidación de CO. El sistema Au-CeO₂@ZrO₂ mostro la actividad más alta comparándolo con los valores reportados en la literatura.
- * Se desarrolló una ruta de síntesis que permitió la decoración de los núcleos de Au con CeO₂ en nanorreactores yolk-shell Au@SiO₂ y Au@ZrO₂ por la formación de especies del óxido de cerio en el espacio vacío de los nanorreactores.
- * La ruta propuesta podría aplicarse para la síntesis de nanorreactores con diferentes núcleos modificados con diferentes materiales con el fin de hacerlos efectivos para diferentes reacciones catalíticas.

Lista de referencias

- Abdi, H. y Williams, L. J., (2010), Principal component analysis, *WIREs Comp Stat*, 2: 433–459. doi: 10.1002/wics.101
- Acosta B., Smolentseva E., Beloshapkin S., Rangel R., Estrada M., Fuentes S. y Simakov A., (2012), Gold supported on ceria nanoparticles and nanotubes, *Applied Catalysis A: General* 449 96-104. doi: 10.1016/j.apcata.2012.09.045
- An K. y Hyeon T., (2009) Synthesis and biomedical applications of hollow nanostructures. *Nano Today*, 4 359-373. doi:10.1016/j.nantod.2009.06.013
- Armor J.N., (2011), A history of industrial catalysis, *Catalysis Today*, 163 3–9. doi:10.1016/j.cattod.2009.11.019
- Arnal P. M., Comotti M. y Schuth F., (2006) High-Temperature-Stable Catalysts by Hollow Sphere Encapsulation, *Angewandte Chemie International Edition*, 118 (48) 8404–8407. doi: 10.1002/ange.200603507
- Arnal P., Weidenthaler C., Schuth F., (2006) Highly Monodisperse Zirconia-Coated Silica Spheres and Zirconia/Silica Hollow Spheres with Remarkable Textural Properties, *Chemistry of Materials* 18 (11) 2733-2739. doi:10.1021/cm052580a
- Bartholomew C.H., (2001), Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General* 212 17–60. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7
- Boronat M., Concepción P., Corma A., González S., Illas F. y Serna P., (2007) A molecular mechanism for the chemoselective hydrogenation of substituted nitroaromatics with nanoparticles of gold on TiO₂ catalysts: A cooperative effect between gold and the support *Journal of American Chemical Society* 129 16230-16237. doi: 10.1021/ja076721g
- Carballo S. L., (2008), Introducción a la catálisis heterogénea, Universidad Nacional de Colombia, 432.
- Carbone L. y Cozzoli P., (2010) Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms. *Nano Today*, 5. 449-493. doi:10.1016/j.nantod.2010.08.006
- Cargnello M., Gentilini C., Montini T., Fonda E., Mehraeen S., Chi M., Herrera-Collado M., Browning N. D., Polizzi S., Pasquato L., y Fornasiero P., (2010), Active and Stable Embedded Au@CeO₂ Catalysts for Preferential Oxidation of CO, *Chemistry of Materials*, 22 4335–4345. doi: 10.1021/cm101499x
- Cargnello M., Wieder N.L., Montini T., Gorte R.J. y Fornasiero P., (2010) Synthesis of Dispersible Pd@CeO₂ Core-Shell Nanostructures by Self-Assembly, *Journal of American Chemical Society*, 132 1402–1409. doi: 10.1021/ja909131k
- Carrettin S., Concepcion P., Corma A., Lopez-Nieto J. M. y Puentes V. F., (2004), Nanocrystalline CeO₂ Increases the Activity of Au for CO Oxidation by Two Orders

- of Magnitude, *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 2538–2540. doi: 10.1002/anie.200353570
- Cavaliere-Jaricot S., Darbandia M. y Nann T., (2007), Au–silica nanoparticles by “reverse” synthesis of cores in hollow silica shells, *Chemical Communications*, 2031–2033. doi: 10.1039/b703811a
- Chan J. y Song H. (2011) Metal@Silica Yolk–Shell Nanostructures as Versatile Bifunctional Nanocatalysts, *Nano Research*, 4(1). 33-49. doi:10.1007/s12274-010-0039-z
- Chaudhuri R. G. y Paria S., (2012), Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications, *Chemical Reviews*, 112, 2373–2433. doi: 10.1021/cr100449n
- Chen Y-C., Wang Q. y Ostafin A., (2009), Introduction to nanoreactor technology. In Agnes Ostafin (ed), *Nanoreactor engineering for life sciences and medicine*, (1-15), Artech House.
- Chorkendorff I. y Niemantsverdriet J.W., (2003), Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Combata D., Concepcion P. y Corma A., (2014) Gold catalysts for the synthesis of aromatic azocompounds from nitroaromatics in one step *Journal of Catalysis* 311 339-349. doi: 10.1016/j.jcat.2013.12.014
- Comotti M., Li W-C., Sliethoff B. y Schuth F. (2006), Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation, *Journal American Chemical Society* 128 917-92. doi: 10.1021/ja0561441
- Corma A. y García H., (2008) Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions, *Chemical Society Reviews*, 37 2096–2126. doi:10.1039/b707314n
- Dangwal A., Güttel R., Leoni M., Schüth F. y Weidenthaler C., (2010) Influence of the Microstructure of Gold-Zirconia Yolk-Shell Catalysts on the CO Oxidation Activity, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 19386–19394. doi:10.1021/jp106436h
- Deng Y., Cai Y., Sun Y., Liu J., Liu C., Wei J., Li W., Liu C., Wang Y. y Zhao D., (2010), Multifunctional Mesoporous Composite Microspheres with Well-Designed Nanostructure: A Highly Integrated Catalyst System, *Journal of American Chemical Society*, 132 8466–8473. doi:10.1021/ja1025744
- Ding S., Song J., Qi G., Duan X., Wang Z., Giannelis E., Archer L. y Wen X, (2011) Formation of SnO₂ Hollow Nanospheres inside Mesoporous Silica Nanoreactors, *Journal of American Chemical Society*, 133 21–23. doi: 10.1021/ja108720w
- Durán L. y Rothenberg G., (2010) Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue, *Applied Organometallic Chemistry*, 22 288-299. doi: 10.1002/aoc.1382
- El-Kallassi P., Ferrini R., Zuppiroli L., Le Thomas N., Houdré R., Berrier A., Anand S. y Talneau A., (2007) Optical tuning of planar photonic crystals infiltrated with organic

molecules, *Optical Society of America B*, 24 9 2165-2171. doi: 10.1364/JOSAB.24.002165

- El-Sheikh S. M., Ismail Adel A. y Al-Sharab Jafar F., (2013), Catalytic reduction of p-nitrophenol over precious metals/highly ordered mesoporous silica, *New Journal of Chemistry*, 37 2399-2407. doi: 10.1039/c3nj00138e
- Fan C., Zhang L., Wang S., Wang D., Lu L. y Xu A., (2012), Novel CeO₂ yolk-shell structures loaded with tiny Au nanoparticles for superior catalytic reduction of p-nitrophenol, *Nanoscale*, 4, 6835-6840. doi: 10.1039/c2nr31713c
- Fang Q., Xuan S., Jiang W. y Gong X., (2011), Yolk-like Micro/Nanoparticles with Superparamagnetic Iron Oxide Cores and Hierarchical Nickel Silicate Shells, *Advanced Functional Materials*, 21, 1902-1909. doi: 10.1002/adfm.201002191
- Feigenbaum A., (1986), Hydrogen Bonding and Retention on Silica, *Journal of Chemistry Education*, 63-9 815-817.
- Feldheim D.L. y Foss C.A., (2002) *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, New York, Basel Marsel Dekker Inc.
- Fuentes S. y Díaz G., (1995), "Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX? Fondo de Cultura Económica, México D.F: 1-2.
- Galeano C., Güttel R., Paul M., Arnal P., Lu A. y Schüth F., (2011), Yolk-Shell Gold Nanoparticles as Model Materials for Support-Effect Studies in Heterogeneous Catalysis: Au, @C and Au, @ZrO₂ for CO Oxidation as an Example, *Chemical European Journal*, 17. 8434 – 8439. doi: 10.1002/chem.201100318
- Ge J., Zhang Q., Zhang T. y Yin Y., (2008), Core-Satellite Nanocomposite Catalysts Protected by a Porous Silica Shell: Controllable Reactivity, High Stability, and Magnetic Recyclability, *Angewante Chemie*, 120 9056 – 9060. doi: 10.1002/anie.200803968
- Gonzo E.,(2011), Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea, Universidad Nacional de Salta
- Güttel R., Paul M. y Schüth F., (2010), Ex-post size control of high-temperature-stable yolk-shell Au@ZrO₂ Catalysts, *Chemical Communication*, 46, 895-897. doi: 10.1039/b921792d
- Güttel R., Paul M. y Schüth F., (2011), Activity improvement of gold yolk-shell catalysts for CO oxidation by doping with TiO₂, *Catalysis Science and Technology*, 1, 65-68. doi: 10.1039/c0cy00026d
- Güttel R., Paul M., Galeano C. y Schuth F., (2012), Au, @ZrO₂ yolk-shell catalysts for CO oxidation: Study of particle size effect by ex-post size control of Au cores, *Journal of Catalysis*, 289, 100-104. doi:10.1016/j.jcat.2012.01.021
- Guzman J., Carretin S. y Corma A., (2005), Spectroscopic Evidence for the Supply of Reactive Oxygen during CO Oxidation Catalyzed by Gold Supported on

- Nanocrystalline CeO₂, *Journal of American Chemical Society*, 127, 3286-3287. doi: 10.1021/ja043752s
- Haag R., (2004), Supramolecular Drug-Delivery Systems Based on Polymeric Core-Shell Architectures, *Angewante Chemie International Edition*, 43 278-282. doi:10.1002/anie.200301694
- Haber F., (1898), On the gradual reduction of nitrobenzene with limited cathodic potential, *Zeitschrift fur Elektrochemie, Angewandte Physical Chemistry* 22, 506-514.
- Hagen J., (2006), *Industrial Catalysis: A practical approach*, second edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Hah H.J., Um J.I., Han S.H. y Koo S.M., (2004) New synthetic route for preparing rattle-type silica particles with metal cores, *Chemical Communications*, 1012-1013. doi:10.1039/b401387e
- Haruta M., (1997), Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catalysis Today*, 36 153-166. doi: 0920-5861/97
- Haruta M., Kobayashi T., Sano H. y Yamada N., (1987), Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0°C, *Chemistry Letters*, 405-408. doi:10.1246/cl.1987.405
- Haruta M., Yamada N., Kobayashi T. y Iijima S., (1989), Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *Journal of Catalysis*, 115 301-309. doi:10.1016/0021-9517(89)90034-1
- Herves P., Perez-Lorenzo M., Liz-Marzan L. M., Dzubielia J., Lu Y. y Ballauff M., (2012), Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions, *Chemical Society Reviews*, 41 5577-5587. doi:10.1039/C2CS35029G
- Hirano M. e Inagaki M., (2000), Preparation of monodispersed cerium(IV) oxide particles by thermal hydrolysis: influence of the presence of urea and Gd doping on their morphology and growth, *Journal of Materials Chemistry* 10 473-477. doi :10.1039/A907510K
- Horvath A., Beck A., Stefler G., Benko T., Safran G., Varga Z., Gubicza J., y Gucci L., (2011), Silica-Supported Au Nanoparticles Decorated by CeO₂: Formation, Morphology, and CO Oxidation Activity, *Journal Physical Chemistry C*, 115, 20388-20398. doi: 10.1021/jp204414y
- Hu M., Chen J., Li Z-H, Au L, Hartland G.V., Li X., Marquez M y Xia Y., (2006) Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications, *Chemical Society Reviews*, 35 1084-1094. doi:10.1039/B517615H
- Hu Y., Zhang Q., Goebel J., Zhang T. y Yin Y., (2010), Control over the permeation of silica nanoshells by surface-protected etching with water, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 11836-11842. doi: 10.1039/C0CP00031K

- Huang C., Huang W. y Yeh C., (2011) Shell-by-shell synthesis of multi-shelled mesoporous silica nanospheres for optical imaging and drug delivery, *Biomaterials*, 32 556-564. doi:10.1016/j.biomaterials.2010.08.114
- Huang X., Guo C., Zuo J., Zheng N. y Stucky G.D., (2009), An Assembly Route to Inorganic Catalytic Nanoreactors Containing Sub-10-nm Gold Nanoparticles with Anti-Aggregation Properties, *Small*, 5 3 361–365. doi:10.1002/sml.200800808
- Hvolbaek B., Janssens T. V.W., Clausen B.S., Falsig H., Christensen C.H. y Norskov J.K., (2007), *Nanotoday*, 2 14-18. doi:10.1016/S1748-0132(07)70113-5.
- Jiang H., Akita T., Ishida T., Haruta M. y Xu Q., (2011), Synergistic Catalysis of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Stabilized on Metal-Organic Framework, *Journal of American Chemical Society*, 133, 1304–1306. doi:10.1021/ja1099006
- Jiang H., Umegaki T., Akita T., Zhang X., Haruta M. y Xu Q., (2010), Bimetallic Au–Ni Nanoparticles Embedded in SiO₂ Nanospheres: Synergetic Catalysis in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane, *Chemical European Journal*, 16, 3132 – 3137. doi:10.1002/chem.200902829
- Jiang L., Sun G., Wang S., Xin Q., Zhou Z. y Zhou B., (2007), Eds. Zhou B., Hermans S., Somorjai G. A., *American Chemical Society*, Springer, 309-315.
- Kimling J., Maier M., Okenve B., Kotaidis V., Ballot H. y Plech A., (2006), Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (32) 15700-15707. doi: 10.1021/jp061667w
- Kolbe, G.; (1956), The complex Chemical Behaviour of Silica, (Tesis Doctoral), Friedrich.-schiller-Universitat Jena, Germany.
- Kong L., Duan G., Zuo G., Cai W. y Cheng Z., (2010), Rattle-type Au@TiO₂ hollow microspheres with multiple nanocores and porous shells and their structurally enhanced catalysis, *Materials Chemistry and Physics*, 123 421–426. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.04.034
- Krijn P. Jong., (2009), Synthesis of solid catalyst, Wiley CH, Verlag GmbH & Co. KGaA, 401.
- Kuroda K., Ishida T. y Haruta M., (2009), Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 298 7–11. doi:10.1016/j.molcata.2008.09.009
- Lee I., Albitzer M., Zhang Q., Ge J., Yin Y. y Zaera F., (2011), New nanostructured heterogeneous catalysts with increased selectivity and stability, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 2449–2456. doi:10.1039/C0CP01688H
- Lee J., Chan J., y Song H., (2008), A Nanoreactor Framework of a Au@SiO₂ Yolk/Shell Structure for Catalytic Reduction of p-Nitrophenol, *Advanced Materials*, 20, 1523–1528. doi:10.1002/adma.200702338

- Lee J., Park J.C., Bang J.U., y Song H., (2008), Precise Tuning of Porosity and Surface Functionality in Au@SiO₂ Nanoreactors for High Catalytic Efficiency, *Chemistry of Materials*, 20, 5839–5844. doi:10.1021/cm801149w
- Li G., Tai C., Neoh K., Kang E. y Yang X., (2011), Hybrid nanorattles of metal core and stimuli-responsive polymer shell for confined catalytic reactions, *Polymer Chemistry*, 2, 1368–1374. doi:10.1039/C1PY00054C
- Li H., Bian Z., Zhu J., Zhang D., Li G., Huo Y., Li H. y Lu Y., (2007), Mesoporous Titania Spheres with Tunable Chamber Structure and Enhanced Photocatalytic Activity, *Journal of American Chemical Society*, 129 8406-8407. doi: 10.1021/ja072191c
- Li J., Liu C. y Liu Y., (2012), Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 8426-8430. doi:10.1039/C2JM16386A
- Liu B., Yu S., Wang Q., Hu W., Jing P., Liu Y., Jia W., Liu Y., Liu L., Zhang J., (2013) Hollow mesoporous ceria nanoreactors with enhanced activity and stability for catalytic application *Chemical Communication* 49 3757-375. doi:10.1039/C3CC40665B
- Liu H. y Yang Q., (2011), Facile fabrication of nanoporous Au–Pd bimetallic foams with high catalytic activity for 2-nitrophenol reduction and SERS property, *Journal of Materials Chemistry*, 21 11961-11967. doi:10.1039/C1JM10109A
- Liu J., Harrison R., Zhi J., Liu T., Yu C., Qing G., Zhang S. y Ping Z., (2011) Synthesis of nanorattles with layered double hydroxide core and mesoporous silica shell as delivery vehicles, *Journal of Materials Chemistry*, 21 10641–10644. doi:10.1039/c1jm12054a
- Liu S. y Han M., (2005) Synthesis, Functionalization, and Bioconjugation of Monodisperse, Silica-Coated Gold Nanoparticles: Robust Bioprobes, *Advanced Functional Materials*, 15 961-967. doi:10.1002/adfm.200400427
- Liu S. y Han M., (2010), Silica-Coated Metal Nanoparticles, *Chemistry an Asian Journal*, 5 36-45. doi: 10.1002/asia.200900228
- Liz-Marzán L.M., Giersing M. y Mulvaney P., (1996) Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles, *Langmuir*, 12 4329-4335. doi:10.1021/la9601871
- Loo C., Lin A., Hirsch L., Lee M-H., Barton J., Halas N., West J. y Drezek R., (2004) Nanoshell-Enabled Photonics-Based Imaging and Therapy of Cancer. *Technology in Cancer Research & Treatment*, ISSN 1533-0346, Adenine Press., 3(1) 33-40.
- Lopez N., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Xu Y., Mavrikakis M., Bligaard T. y Norskov J.K., (2004), *Journal of Catalysis* 223, 232–235. doi:10.1016/j.jcat.2004.01.001
- Lou X.W., Archer L.A. y Yang Z., (2008) Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications, *Advanced Materials*, 20 3987–4019. doi:10.1002/adma.200800854

- Makosch M., Sa J., Kartusch C., Richner G., van Bokhoven J. A. y Hungerbuhler K., (2012), Hydrogenation of nitrobenzene over Au-Ti and Au-Ce a matter of the support, *Chem. Cat. Chem.*, 4 59-63. doi:10.1002/cctc.201100299
- Mandzy N., Grulke E. y Druffel T., (2005), Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions, *Powder Technology*, 160 121–126. doi:10.1016/j.powtec.2005.08.020
- Mathstools (2014), *Métodos de Runge-Kutta*, recuperado el 19 agosto de 2014 de http://mathstools.com/section/main/Metodos_de_Runge_Kutta?lang=es#.U_OEGP15MYs
- Merino E. y Ribagorda M., (2012) Control over molecular motion using the cis–trans photoisomerization of the azo group, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 8, 1071–1090. doi:10.3762/bjoc.8.119
- Mohanraj V-J., Chen Y., (2006), Nanoparticles – A Review, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 5 (1) 561-573. ISSN: 1596-5996
- Napper D.H., Netschey A., (1971), Studies of the steric stabilization of colloidal particles *Journal of Colloid and Interface Science*, 37, 528–535. doi:10.1016/0021-9797(71)90330-4
- NIST, (1998), Advanced Technology Program on Catalysis and Biocatalysis Technologies, White Paper: Leveraging Resources and Targeting Performance.
- Nozawa K., Gailhanou H., Raison L., Panizza P., Ushiki H., E. Sellier, Delville J. P. y Delville M. H., (2005), Smart Control of Monodisperse Stöber Silica Particles: Effect of Reactant Addition Rate on Growth Process, *Langmuir*, 21(4) 1516-1523. doi:10.1021/la048569r
- Nurettin S. y Ozgur O., (2012), Enhanced Catalytic Activity in the Reduction of 4-Nitrophenol and 2-Nitrophenol by p(AMPS)-Cu(0) Hydrogel Composite Materials, *Current Nanoscience*, 8 367-374.
- Pana O., Turcu R., Soran M., Leostean C., Gautron E., Payen C. y Chauvet O., (2010), Synthesis and characterization of the core–shell Au covered LSMO manganite magnetic nanoparticles, *Synthetic Metals*, 160 1692–1698. doi:10.1088/1742-6596/182/1/012071
- Pérez G., Fuentes S., Petranovskii V. y Simakov A., (2006), PdO/Al₂O₃–(Ce₁-XZr_X)O₂ catalysts: effect of the sol-gel support composition, *Catalysis Letters* 110 53-60. doi: 10.1007/s10562-006-0097-8.
- Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M. y Basset J.-M., (2011) Magnetically Recoverable Nanocatalysts, *Chemical Reviews*, 111 3036–3075. doi: 10.1021/cr100230z
- Pozun Z.D., Rodenbusch S. E., Keller, E. Tran K., Tang W., Stevenson K.J. y Henkelman G., (2013), A Systematic Investigation of p-Nitrophenol Reduction by

- Bimetallic Dendrimer Encapsulated Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C: Nanomater and Interfaces*, 117, 7598-7604. doi:10.1021/jp312588u
- Qi J., Chen J., Li G., Li S., Gao Y. y Tang Z., (2012), Facile synthesis of core-shell Au@CeO₂ nanocomposites with remarkably enhanced catalytic activity for CO oxidation, *Energy Environmental Science*, 5 8937–8941. doi: 10.1039/c2ee22600f
- Rao C. N. R., Ramakrishna Matte H. S. S., Rakesh V. y Govindaraj A. (2012), Recent progress in the synthesis of inorganic nanoparticles, *Dalton Transactions*, 41, 5089–5120. doi: 10.1039/c2dt12266a
- Roldan B. (2010), Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects, *Thin Solid Films*, 518, 3127–3150. doi:10.1016/j.tsf.2010.01.018
- Roth J.F., (1991), The role of university research in catalysis innovation, *CHEMTECH*, 357.
- Rozenberg B. y Tenne R., (2008) Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 33 40–112. doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.07.004
- Sáez V., Hernáez E., Sanz L. y Katime I., (2004), Liberación controlada de fármacos. Micropartículas. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 5 (2) 87-101.
- Sandoval A., Aguilar A., Louis C., Traverse A. y Zanella R., (2011), Bimetallic Au–Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation, *Journal of Catalysis*, 281 40–49. doi:10.1016/j.jcat.2011.04.003
- Sanjeev R., Jagannadham V. y Veda V. y V. R., (2012), Implications of a novel interpretation of the isosbestic point, *Chemistry in New Zealand*, 133-135.
- Scott R., Wilson O., Oh S., Kenik E., Crooks R., (2004) Bimetallic Palladium-Gold Dendrimer-Encapsulated Catalysts, *Journal of American Chemistry Society*, 126, 15583-15591. doi: 10.1021/ja0475860
- Shchukin D.G. y Sukhorukov G.B., (2004) Nanoparticle synthesis in engineered organic nanoscale reactors, *Advanced Materials*, 16 (8) 671-682. doi: 10.1002/adma.200306466
- Shi D., Hu G. y Li R., (2006), Concept of nano-reactor for the control of the selectivity of the free radical, *Chemical Engineering Science*, 61 3780–3784. doi: 10.1016/j.ces.2005.12.024
- Shimizu K., Miyamoto Y., Kawasaki T., Tanji T., Tai Y. y Satsuma A., (2009) Chemoselective Hydrogenation of Nitroaromatics by Supported Gold Catalysts: Mechanistic Reasons of Size- and Support-Dependent Activity and Selectivity *Journal of Physical Chemistry C* 113 17803–17810. doi:10.1021/jp906044t
- Shin K. S., Cho Y. K., Choi J-Y y Kim K., (2012), Facile synthesis of silver-deposited silanized magnetite nanoparticles and their application for catalytic reduction of

- nitrophenols, *Applied Catalysis A: General*, 413-414, 170-175. doi:10.1016/j.apcata.2011.11.006
- Simakov A., Tuzovskaya I., Pestryakov A., Bogdanchiva N., Gurin V., Avalos M., Farias M.H., (2007), On the nature of active gold species in zeolites in CO oxidation, *Applied Catalysis A: General* 331 121-128. doi: 10.1016/j.apcata.2007.07.039
- Smolentseva E., Kusema. B.T., Beloshapkin S., Estrada M., Vargas E., Murzin D. Y., Castillon F., Fuentes S. y Simakov A., (2011) Selective oxidation of arabinose to arabinonic acid over Pd–Au catalysts supported on alumina and ceria, *Applied Catalysis A*, 392 69–79. doi: 10.1016/j.apcata.2010.10.021
- Smolentseva E., Simakov A., Beloshapkin S., Estrada M., Vargas E., Sobolev V., Kenzhin R. y Fuentes S., (2012), Gold catalysts supported on nanostructured Ce–Al–O mixed oxides prepared by organic sol–gel, *Applied Catalysis B: Environmental* 115–116 117–128. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.12.010
- Sounderya N. y Zhang Y. (2008) Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Applications, *Recent Patents on Biomedical Engineering*, 1 34-42. doi: 10.2174/1874764710801010034
- Stöber W., Fink A. y Bohn E., (1968), Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26 (1) 62-69. doi: 10.1016/0021-9797(68)90272-5
- Tan L., Chen D., Liu H., y Tang F., (2010), A Silica Nanorattle with a Mesoporous Shell: An Ideal Nanoreactor for the Preparation of Tunable Gold Cores, *Advanced Materials*, 22. 4885-4889. doi:10.1002/adma.201002277
- Terrádez M., Análisis de componentes principales, Proyecto e-Math, Financiado por la Secretaría de Estado de Educación y Universidades (MECD) http://www.uoc.edu/in3/emath/docs/Componentes_principales.pdf
- Tok A. I. Y., Boey F. Y. C., Dong Z. y Sun X. L., (2007), Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-particles, *Journal of Materials Processing Technology* 190 217–222 doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.02.042
- Turkevich J., Stevenson P. C. y Hillier J., (1953), The formation of colloidal gold, *Journal of Physical Chemistry*, 57 (7), 670–673. doi: 10.1021/j150508a015
- Tuzovskaya I., Bogdanchikova N., Simakov A., Gurin V., Pestryakov A., Avalos M., Farias M.H., (2007), Co-existence of various active gold species in Au-mordenite catalyst for CO oxidation, *Chemical Physics*, 338 23-32. doi: 10.1016/j.catcom.2006.10.014
- Umemoto T., Ohtani Y., Tsukamoto T., Shimada T. y Takagi S., (2014) Pinning effect for photoisomerization of a dicationic azobenzene derivative by anionic sites of the clay surface, *Chemical Communication*, 50 314-316. doi:10.1039/c3cc47353h

- Veerakumar P., Velayudham M., Lu K. y Rajagopala S., (2012), Polyelectrolyte encapsulated gold nanoparticles as efficient active catalyst for reduction of nitro compounds by kinetic method, *Applied Catalysis A: General*, 439– 440 197–205. doi:10.1016/j.apcata.2012.07.008
- Vriezema D.M., Aragones M.C., Elemans J.J., Cornelissen J.J., Rowan A.E. y Nolte R.J. (2005), Self-Assembled Nanoreactors, *Chemical Reviews*, 105. 1445-1489. doi: 10.1021/cr0300688
- Wang K., Tan W. y He X., (2005) Biomedical Applications Based on Core-Shell Nanoparticles. *Engineering in Medicine and Biology 27th Annual Conference in Shanghai, China*, September 1-4.
- Wang Z., Luan D., Ming Li C., Su F., Madhavi S., Yin Chiang Boey F. y Wen Lou X., (2010), Engineering Nonspherical Hollow Structures with Complex Interiors by Template-Engaged Redox Etching, *Journal American Chemical Society*, 132, 16271–16277. doi:10.1021/ja107871r
- Wichner N. M., Beckers J., Rothenberg G. y Koller H.,(2010), Preventing sintering of Au and Ag nanoparticles in silica-based hybrid gels using phenyl spacer groups, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 3840–3847. doi: 10.1039/c000105h
- Wu X. y Xu D., (2010), Soft Template Synthesis of Yolk/Silica Shell particles, *Advanced Materials*, 22 1516–1520. doi:10.1002/adma.200903879
- Xia Y. y Xu L., (2010), Fabrication and catalytic property of an Ag@poly(3,4-ethylenedioxythiophene) yolk/shell structure, *Synthetic Metals*, 160. 545–548. doi:10.1016/j.synthmet.2009.11.042
- Xu C., Hu Y., Rong J., Jiang S., Liu Y., (2007) Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation, *Electrochemistry Communications*, 9 2009–2012. doi:10.1016/j.elecom.2007.05.028
- Yang Y., Liu J., Li X., Liu X. y Yang Q., (2011), Organosilane-Assisted Transformation from CoreShell to YolkShell Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 23 (16), 3676–3684. doi:10.1021/cm201182d
- Yang-Chuang C. y Dong-Hwang C., (2009), Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst, *Journal Hazard Materials*, 165, 664–669. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.034
- Yin H., Ma Z., Chi M. y Dai S., (2011), Heterostructured catalysts prepared by dispersing Au@Fe₂O₃ core-shell structures on supports and their performance in CO oxidation, *Catalysis Today*, 160 87–95. doi:10.1016/j.cattod.2010.05.013
- Yin H., Ma Z., Chi M. y Dai S., (2011) Heterostructured catalysts prepared by dispersing Au@Fe₂O₃ core-shell structures on supports and their performance in CO oxidation, *Catalysis Today*, 160 87–95. doi:10.1016/j.cattod.2010.05.013

- Yin Y., Zhou S., Min C. y Wu L, (2011) Preparation of rattle-type magnetic mesoporous carbon spheres and their highly efficient adsorption and separation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361527–533. doi:10.1016/j.jcis.2011.05.014
- Zanella R., Rodríguez-González V., Arzola Y., Moreno-Rodríguez A., (2012), Au/Y-TiO₂ Catalyst: High Activity and Long-Term Stability in CO Oxidation, *ACS Catalysis* 2,1-11. doi: 10.1021/cs200332v
- Zhang J., Chen G., Chaker M., Rosei F. y Ma D., (2013) Gold nanoparticle decorated ceria nanotubes with significantly high catalytic activity for the reduction of nitrophenol and mechanism study *Applied Catalysis B: Environmental* 132-133 107-115. doi:10.1016/j.apcatb.2012.11.030
- Zhang L.y Wang H., (2011), Cuprous Oxide Nanoshells with Geometrically Tunable Optical Properties, *ACS Nano*, 5 (4) 3257–3267. doi:10.1021/nn200386n
- Zhang Q., Ge J., Goebel J., Hu Y., Lu Z. y Yin Y., (2009) Rattle-Type Silica Colloidal Particles Prepared by a Surface-Protected Etching Process, *Nano Research*, 2. 583-591. doi:10.1007/s12274-009-9060-5
- Zhang Q., Lee I., Ge J., Zaera F. y Yin Y., (2010), Surface-Protected Etching of Mesoporous Oxide Shells for the Stabilization of Metal Nanocatalysts, *Advanced Functional Materials*, 20 2201–2214. 10.1002/adfm.201000428
- Zhang Q., Wang W., Goebel J. y Yin Y., (2009) Self-templated synthesis of hollow nanostructures, *Nano Today*, 4 494-507. doi:10.1016/j.nantod.2009.10.008
- Zhang Q., Zhang T., Ge J. y Yin Y., (2008), Permeable Silica Shell through Surface-Protected Etching, *Nano Letters*, 8 (9) 2867-2871. doi: 10.1021/nl8016187
- Zhang T., Ge J., Hu Y., Zhang O., Aloni S. y Yin Y., (2008) Formation of Hollow Silica Colloids through a Spontaneous Dissolution–Regrowth Process, *Angewandte Chemie*, 120 5890 –5895. doi: 10.1002/ange.200800927
- Zheng J., Wu B., Jiang Z., Kuang Q., Fang X., Xie Z., Huang R. y Zheng L., (2010), General and Facile Synthesis of Metal Silicate Porous Hollow Nanostructures, *Chemical Asian Journal*, 5. 1439 – 1444. doi: 10.1002/asia.200900561
- Zhou Z., Flytzani-Stephanopoulos M. y Saltsburg H., (2011), Decoration with ceria nanoparticles activates inert gold island/film surfaces for the CO oxidation reaction, *Journal of Catalysis*, 280 255–263. doi:10.1016/j.jcat.2011.03.023
- Zhou Z., Kooi S., Flytzani-Stephanopoulos M., y Saltsburg H., (2008), The Role of the Interface in CO Oxidation on Au/CeO₂ Multilayer Nanotowers, *Advanced Functional Materials*, 18 2801–2807. doi: 10.1002/adfm.200800025
- Zhu H-Z., Lu Y-M., Fan F-J., Yu S-H, (2013) Selective hydrogenation of nitroaromatics by ceria nanorods, *Nanoscale* 5 7219-7223. doi: 10.1039/c3nr02662k

Zhu J., Konya Z., Puntero V. F., Kiricsi I., Miao C. X., Ager J. W., Alivisatos A. P., Somorjai G. A., (2003), Encapsulation of Metal (Au, Ag, Pt) Nanoparticles into the Mesoporous SBA-15 Structure, *Langmuir* 19 4396-4401. doi: 10.1021/la0207421

ANEXOS

ANEXO A

NANOPARTÍCULAS DE ORO

CINÉTICA DE CRECIMIENTO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Las nanopartículas de oro coloidal (~ 15 nm) se prepararon por el método de Turkevich usando una solución de HAuCl_4 [2.54 mM] como precursor de oro y citrato trisódico [10 mg / ml] como reductor. En un sistema a relajo a temperatura de ebullición y bajo agitación magnética, como se muestra en el esquema de la Figura 61.

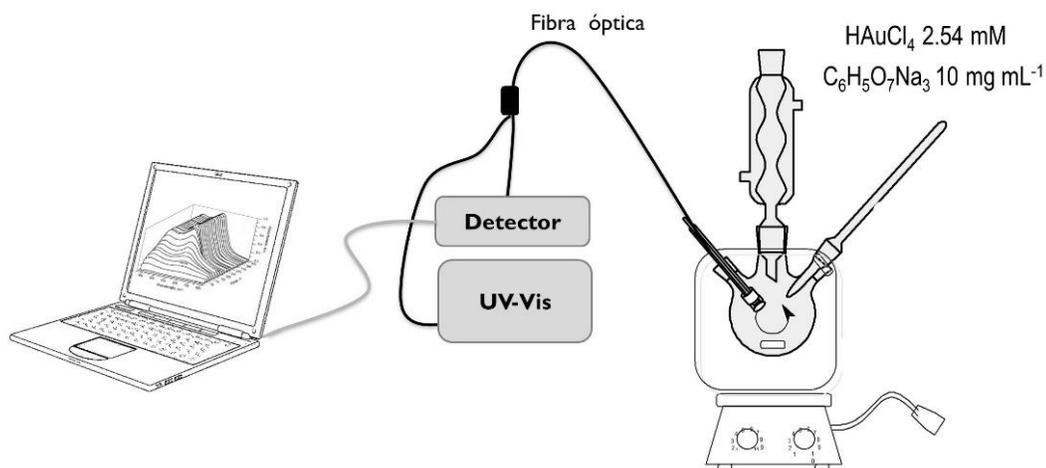


Figura 61. Esquema del equipo utilizado en la síntesis de nanopartículas de oro por el método Turkevich.

La reacción de reducción se monitoreo mediante espectroscopia UV-Vis *in situ* utilizando una fibra óptica y un espectrómetro AvaSpec-2048-USB2 de Avantes. Las mediciones de los espectros se realizaron cada 15 segundos (Figura 62). Durante los primeros ~30 segundos se detectó una banda asignado al plasmón en ~ 580 nm que indica la formación de nanopartículas de Au primarias (núcleos) estas promueven un crecimiento de nanopartículas esféricas de Au. Después de 150 segundos de la reacción, el pico de plasmón se desplazó a ~ 517 nm y se mantiene constante indicando el final de la formación de nanopartículas de Au. El pico del plasmon inicial a ~ 590 nm indica la formación de pequeñas especies Au^0 con distancia entre ellos de

aproximadamente 1-2 nm. El desplazamiento hacia el azul de su posición con el tiempo de reacción se determina por el aumento de la distancia entre partículas (Figura 62B).

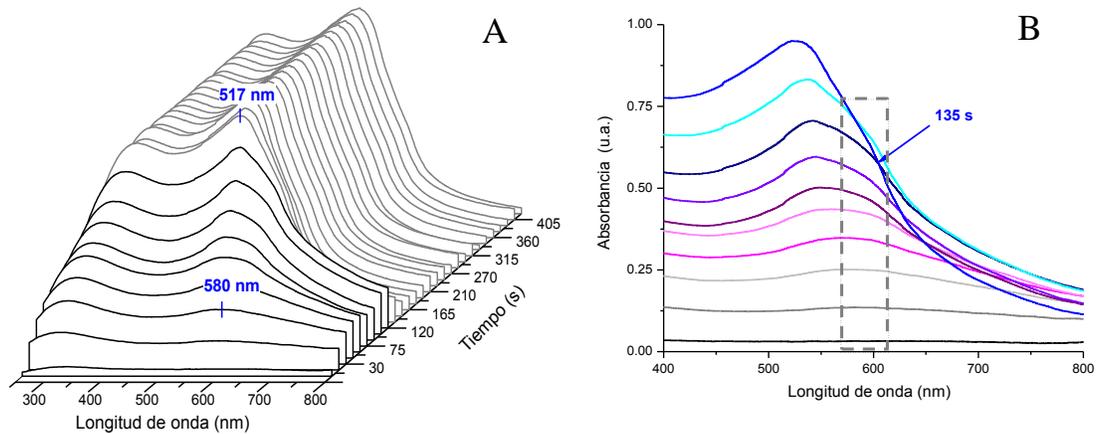


Figura 62. Espectros UV-Vis en 3D (A) y en 2D (B) durante la formación de nanopartículas metálicas de oro.

La comparación entre las variaciones de la intensidad y la posición del pico del plasmon de las nanopartículas de oro (Figura 63) nos revelan que la formación de las nanopartículas involucra tres pasos principales:

1. *Nucleación*: Al inicio de la reacción el Au^{3+} se reduce en solución mediante citrato a Au^0 y se forman agregados con una distancia aproximada entre ellos de $\sim 1\text{-}2$ nm. Cuando el tamaño de estos agregados alcanza un valor crítico, se forman núcleos de oro. La posición se desplaza desde los 580 nm a 560 nm.
2. *Crecimiento*: La unión autocatalítica de núcleos de Au promueve su crecimiento. Los núcleos formados son más grandes que los agregados y se separan con una distancia entre ellos de ~ 3 nm.
3. *Nanopartículas finales de Au*: El proceso de crecimiento termina cuando las nanopartículas de oro alcanzaron su tamaño máximo ~ 15 nm con una distancia entre partículas de ~ 8 nm.

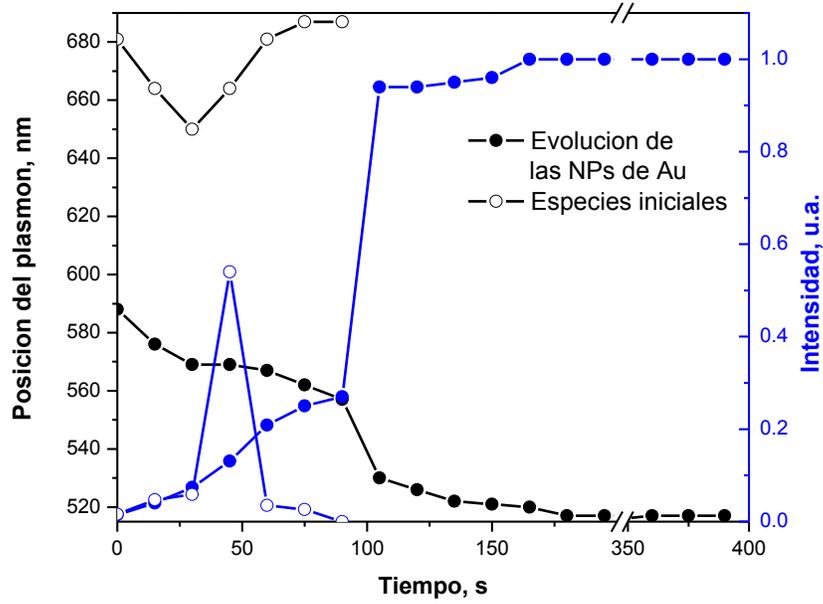


Figura 63. Cambios en la posición e intensidad del plasmón de Au durante la síntesis de las NPs de Au.

Los datos obtenidos en cuatro experimentos sugieren una reacción de pseudo-primer orden con una constante de velocidad media de $12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

ANEXO B

CÁLCULOS

B1. Contenido de Au en los nanorreactores Au@SiO₂ y Au@ZrO₂.

Para conocer el contenido de Au en los nanorreactores sintetizados en este trabajo se realizaron algunos cálculos considerando el tamaño promedio de la esfera (70 y 110 nm para SiO₂ y ZrO₂ respectivamente), de partícula (15 nm) y el grosor de la cápsula (26 y 11 nm para SiO₂ y ZrO₂ respectivamente) obtenidos a partir de las imágenes de TEM. Debido a que tanto la partícula como la cápsula que la rodea son esféricas, estimamos sus volúmenes con la fórmula de volumen de una esfera (ver ecuación 4)

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\text{diámetro}}{2} \right)^3 \quad (4)$$

y considerando la densidad del Au (19.32 g/cm³), SiO₂ (2.65 g/cm³) y ZrO₂ (5.68 g/cm³) se estimaron la masa en gramos de cada componente. En la tabla 6 se resumen los valores numéricos derivados de los cálculos mencionados hasta el momento.

Tabla 6. Valores del volumen y la masa del núcleo y las cápsulas de los nanorreactores Au@SiO₂ y Au@ZrO₂

	Au	
Volumen partícula	1.76715 x10 ⁻¹⁸ cm ³	
Masa partícula	3.4143 x10 ⁻¹⁷ g	
	Au@SiO₂	Au@ZrO₂
Volumen cápsula	1.93665 x10 ⁻¹⁶ cm ³	1.76715 x10 ⁻¹⁸ cm ³
Masa cápsula	5.13212 x10 ⁻¹⁶ g	9.88028 x10 ⁻¹⁵ g

Se estimó también la fracción de Au contenida en cada nanorreactor para lo cual se contaron el número de núcleos que había por capsula como se mostró en la Figura 27 B con un 52% de esferas que tienen solo un núcleo, 35% que presentan 2 núcleos y el 13% restante tienen 3 o más núcleos. La fracción de Au se definió con la ecuación 5:

$$f = 1f_1 + 2f_2 + 3f_3 \quad (5)$$

Donde f_1 , f_2 y f_3 corresponden a la fracción de esferas con 1 núcleo, 2 núcleos y

$$f = 1(0.52) + 2(0.35) + 3(0.13) = 1.61 \quad (6)$$

3 núcleos respectivamente.

Obteniéndose un valor de 1.61 núcleos por cápsula.

Finalmente se calculó el contenido de Au en cada una de las cápsulas

$$\text{Contenido de Au} = \frac{\text{masa Au (g)} * f}{(\text{masa Au (g)} * f) + \text{masa capsula}} \quad (7)$$

considerando la ecuación 7:

Resultando valores de **0.096** para esferas de SiO_2 y **0.55** para ZrO_2 .

B2. Contenido de ceria formada en los nanorreactores Au-CeO₂@SiO₂ y Au-CeO₂@ZrO₂.

La cantidad de ceria que es posible formar *in situ* al interior de los nanorreactores Au@SiO₂ y Au@ZrO₂ fue estimada considerando dos factores: 1) los estructurales como el tamaño promedio de esfera, de partícula y el grosor de la cápsula; y 2) los químicos como el volumen y la concentración de la solución precursora de ceria introducidos.

Como ejemplo representativo, se describe el cálculo realizado en los nanorreactores de Au@SiO₂. Se consideró un diámetro de partícula de 15 nm y un grosor de la cápsula de 26 nm correspondientes a los promedios obtenidos por TEM, de tal manera que el espacio comprendido entre la densa cápsula de sílice y el núcleo corresponde al espacio vacío. No debemos olvidar que nuestros nanorreactores y sus núcleos son esféricos, así que los diámetros expresados como mediciones en 2D pueden ser convertidos a volúmenes. Si observamos en la Figura 64 el espacio vacío tendría un diámetro de 18 nm, si calculamos su volumen este valor incluirá también el volumen ocupado por la partícula.

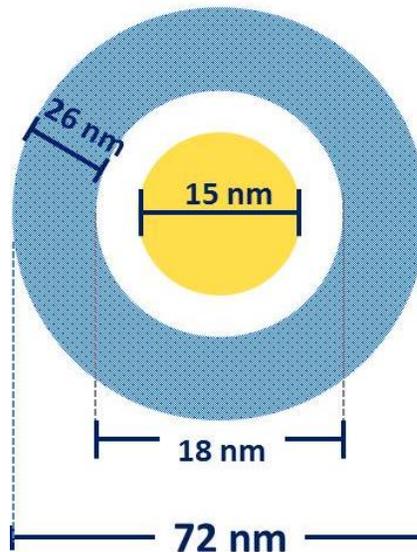


Figura 64. Esquema de las dimensiones de un nanorreactor Au@SiO₂

Es decir, que para conocer el volumen real del espacio vacío se resta al volumen de una esfera de 18 nm de diámetro, el volumen que ocupa una partícula de 15 nm de diámetro como se indica en las ecuaciones 8 y 9:

$$V_{real\ espacio\ vacio} = V_{espacio\ vacio} - V_{particula} \quad (8)$$

$$V_{real\ espacio\ vacio} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{18}{2}\right)^3 - \frac{4}{3}\pi \left(\frac{15}{2}\right)^3 = 1286.48\ nm^3 = 1286.48 \times 10^{-21}L \quad (9)$$

Una vez conocido este volumen se procede a calcular la masa de $Ce(NO_3)_3$ que puede ser contenida en dicho volumen a una concentración 3.5 M.

$$m_{Ce(NO_3)_3} = PM_{Ce(NO_3)_3} \cdot M_{Ce(NO_3)_3} \cdot V_{real\ espacio\ vacio} \quad (10)$$

$$m_{Ce(NO_3)_3} = (434.22\ g/mol) \cdot (3.5\ mol/L) \cdot (1286.48 \times 10^{-21}L) \quad (11)$$

$$m_{Ce(NO_3)_3} = 1.95 \times 10^{-18}\ g \quad (12)$$

Después se estimó cuanto Ce está presente en esta cantidad de gramos de $Ce(NO_3)_3$ (ecuaciones 13 y 14) y consecuentemente cuanto CeO_2 se forma (ecuaciones 15 y 16).

$$m_{Ce} = \frac{m_{Ce(NO_3)_3} PM_{Ce}}{PM_{Ce(NO_3)_3}} = \frac{1.95 \times 10^{-18}\ g \cdot 140.11\ g/mol}{434.22\ g/mol} \quad (13)$$

$$m_{Ce} = 6.30 \times 10^{-19}\ g \quad (14)$$

$$m_{CeO_2} = \frac{m_{Ce} PM_{CeO_2}}{PM_{Ce}} = \frac{6.30 \times 10^{-19}\ g \cdot 172.11\ g/mol}{140.11\ g/mol} \quad (15)$$

$$m_{CeO_2} = 7.75 \times 10^{-19}\ g \quad (16)$$

Finalmente si se considera que todo el CeO_2 formado estuviera contenido en forma de una sola partícula el diámetro de esta partícula sería de ~3.6 nm según el

cálculo desarrollado en las ecuaciones 17, 18 y 19, considerando la densidad de la CeO_2 (7.65 g/cm^3).

$$V_{\text{CeO}_2} = \frac{m_{\text{CeO}_2}}{\delta_{\text{CeO}_2}} \quad (17)$$

$$V_{\text{CeO}_2} = \frac{7.75 \times 10^{-19} \text{ g}}{7.65 \text{ g/cm}^3} = 1.01 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 = 101.30 \text{ nm}^3 \quad (18)$$

$$d_{\text{CeO}_2} = \sqrt[3]{2 * 101.30 \text{ nm}^3 * \frac{3}{4} \pi} = 3.64 \text{ nm} \quad (19)$$

B3. TOF

Para poder hacer una comparación de la eficiencia catalítica en diferentes muestras que contienen partículas de oro con diferente tamaño, es necesario homologar la actividad respecto a la frecuencia de cambio del reactivo en unidades de moles (CO o 4-nitrofenol) con respecto del contenido de Au en unidades de moles (átomos de Au en la superficie de los núcleos de Au y que participan directamente en la reacción) en cada segundo. Las unidades de la homologación son universalmente conocidas como TOF (Turn Over Frequency) por sus siglas en inglés.

La actividad catalítica de los nanorreactores fue expresada en unidades de TOF. Las ecuaciones 20 -28 muestran cómo se obtuvieron los valores de TOF, como ejemplo en la oxidación de CO.

$$TOF (s^{-1}) = \frac{\text{Reactivo consumido (mol s}^{-1}\text{)}}{\text{Au en la superficie de las NPs (mol)}} \quad (20)$$

Para el caso de la oxidación de CO

$$\begin{aligned} \text{Reactivo consumido (mol s}^{-1}\text{)} \\ &= \text{contenido de CO inyectado (mol s}^{-1}\text{)} \\ &\quad * \text{fraccion de CO convertido (partes)} \end{aligned} \quad (21)$$

Para el caso de la reducción de 4-nitrofenol

$$\begin{aligned} \text{Reactivo consumido (mol s}^{-1}\text{)} \\ &= \text{contenido de 4 - NP inyectado (mol) * fraccion de 4} \\ &\quad \text{- NP convertido (partes s}^{-1}\text{)} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\text{Au en la superficie de las NPs (mol)} = \text{Au inyectado (mol)} * D(\text{partes}) \quad (23)$$

$$\text{Au inyectado (mol)} = \frac{\text{peso del catalizador (g)} * \text{contenido de Au (partes)}}{\text{peso atomico de Au (g mol}^{-1}\text{)}} \quad (24)$$

La dispersión (D) hace referencia a la cantidad de átomos expuestos en la superficie de las NPs respecto a la cantidad de átomos totales, sus valores oscilan entre 0 y 1. La D se calculada con el fin de considerar solo aquellos átomos que participan en la reacción, es decir, los que se localizan en la superficie de las NPs. La D

se calculó considerando el diámetro de partícula (d) y el radio de un átomo de Au (r_{Au}), de acuerdo a las ecuaciones 25-28:

$$D \text{ (partes)} = \frac{\text{Número de átomos de Au en la superficie de la NP}}{\text{Número de átomos de Au totales en la NP}} \quad (25)$$

$$\text{Número de átomos de Au en la superficie} = \frac{4\pi(d/2)^2}{\pi (r_{Au})^2} = \frac{4(d/2)^2}{(r_{Au})^2} \quad (26)$$

$$\text{Número de átomos de Au totales en la NP} = \frac{4/3 \pi (d/2)^3}{4/3 \pi (r_{Au})^3} = \frac{(d/2)^3}{(r_{Au})^3} \quad (27)$$

$$D \text{ (partes)} = \frac{4(d/2)^2 (r_{Au})^3}{(r_{Au})^2 (d/2)^3} = \frac{8 * r_{Au} \text{ (nm)}}{d \text{ (nm)}} \quad (28)$$

ANEXO C

TRATAMIENTO TÉRMICO DE CERIA EN HIDRÓGENO Y OXÍGENO

La transformación del hidróxido de cerio a óxido de cerio ha sido monitoreada con UV-Vis *in situ* y se encontró la formación de una señal a 700 nm. Esta señal fue asignada a defectos estructurales en el óxido de cerio. Con el fin de confirmar esta propuesta se llevaron a cabo los siguientes experimentos. La muestra de óxido de cerio se trata térmicamente hasta 350 °C en flujo de H₂ o de O₂ con análisis simultáneo de UV-Vis con un espectrómetro AvaSpec-2048 Avantes equipado con una fuente de luz AvaLight-DHS y una sonda reflectora de alta temperatura. El tratamiento con oxígeno a 350 °C de la muestra ceria bien cristalizada (pre-tratada a 650 °C) no afecta en gran medida la estructura del óxido de cerio. De hecho, no se detectaron nuevos picos durante el tratamiento de la muestra en oxígeno (Figura 1A). Por otro lado, la reducción parcial del óxido de cerio en hidrógeno puede dar lugar a la formación de defectos estructurales del óxido de cerio. Como resultado de la reducción parcial de óxido de cerio un pico a 700 nm apareció a alrededor de 200 °C (Figura 65B). Esta observación confirma que el pico a 700 nm, que se encuentra en la transformación térmica de hidróxido de cerio en óxido de cerio en los nanorreactores decorados, se podría asignar a los defectos estructurales en óxido de cerio.

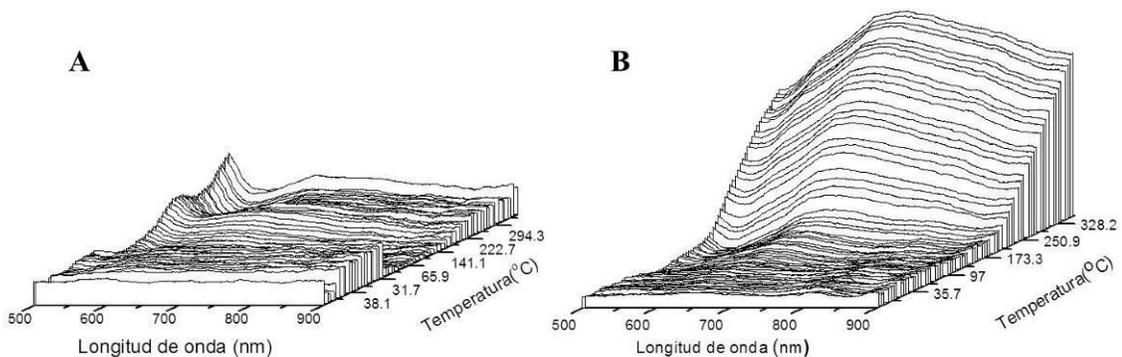


Figura 65. Espectros UV-Vis recolectados *in situ* durante el tratamiento térmico de óxido de cerio en flujo de O₂ (A) o H₂ (B). A los espectros se les resta el espectro de óxido de cerio registrado a temperatura ambiente

ANEXO D

ANÁLISIS DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES

El análisis de los componentes principales (PCA por sus siglas en inglés), es una técnica estadística de síntesis de la información, o reducción de la dimensión (número de variables). Con frecuencia se usa ante un banco de datos con muchas variables, con el objetivo de reducirlas a un menor número perdiendo la menor cantidad de información. Los componentes principales o factores serán una combinación lineal de las variables originales, y además serán independientes entre sí, mostrando un patrón de similitud de las observaciones y de las variables como puntos en un mapa (Abdi & Williams, 2010) (Terrádez).

Las fases de un análisis de componentes principales, según Terrádez (2014), son:

1. Análisis de la matriz de correlaciones. Un análisis de componentes principales tiene sentido si existen altas correlaciones entre las variables, ya que esto es indicativo de que existe información redundante y, por tanto, pocos factores explicarán gran parte de la variabilidad total.
2. Selección de los factores. Este paso se realiza de tal forma que el primero recoja la mayor proporción posible de la variabilidad original; el segundo factor debe recoger la máxima variabilidad posible no recogida por el primero, y así sucesivamente. Del total de factores se elegirán aquéllos que recojan el porcentaje de variabilidad que se considere suficiente. A éstos se les denominará componentes principales.
3. Análisis de la matriz factorial. Una vez seleccionados los componentes principales, se representan en forma de matriz. Cada elemento de ésta representa los coeficientes factoriales de las variables (las correlaciones entre las variables y los componentes principales). La matriz tendrá tantas columnas como componentes principales y tantas filas como variables.
4. Interpretación de los factores. Para que un factor sea fácilmente interpretable debe tener las siguientes características, que son difíciles de conseguir:

- Los coeficientes factoriales deben ser próximos a 1.
- Una variable debe tener coeficientes elevados sólo con un factor.
- No deben existir factores con coeficientes similares.

5. Cálculo de las puntuaciones factoriales. Son las puntuaciones que tienen los componentes principales para cada caso, que nos permitirán su representación gráfica. Se calculan mediante la expresión de la Ecuación 29:

$$X_{ij} = a_{i1} \cdot Z_{1j} + \dots + a_{ik} \cdot Z_{kj} = \sum_{s=1}^k a_{is} \cdot Z_{sk} \quad (29)$$

donde a son los coeficientes y los Z son los valores estandarizados que tienen las variables en cada uno de los sujetos de la muestra.

Así, la metodología del PCA se aplicó al conjunto de varios cientos de los espectros de absorción $S(\lambda_l, t_j)$ que dependen del tiempo, obtenidos durante la reacción de reducción de 4-NP. PCA redujo en gran medida la cantidad de funciones espectrales. En este tipo de reacción, es de esperarse la aparición de 3 a 4 componentes principales, debido a la presencia de las diferentes sustancias químicas: reactivo, producto, intermediario y catalizador. Las funciones espectrales básicas calculadas por PCA, $\psi_k(\lambda_l)$, son mutuamente ortogonales:

$$\sum_l \psi_n(\lambda_l) \psi_k(\lambda_l) = 0 \quad (30)$$

donde $n \neq k$, y cada espectro real $s_m(\lambda_l)$ de cualquier componente químico m es una superposición lineal de las funciones espectrales calculadas:

$$s_m(\lambda_l) = \sum_k a_{mk} \psi_k(\lambda_l) \quad (31)$$

Del mismo modo, el espectro de absorción $S(\lambda_l, t_j)$ en cualquier momento dado t_j durante la reacción se puede escribir como

$$S(\lambda_l, t_i) = \sum_k c_k(t_i) \psi_k(\lambda_l) \quad (32)$$

El coeficiente $c_k(t_i)$ en esta suma puede ser considerado como las coordenadas en el espacio de 3 dimensiones, por los tres componentes presentes que están cambiándose en el tiempo. Los espectros de las sustancias químicas se pueden representar como vectores en este espacio.

Antes que la reacción comience, el espectro de la mezcla de reacción corresponde al componente 4-NPt, y en el espacio de los coeficientes $c_k(0)$ éste se muestra como el punto inicial. Una vez que el catalizador es añadido, el 4-NPt se transforma a otras dos sustancias: el componente químico desconocido y el 4-AP, por lo que los cambios en el espectro de la solución se representa como un punto que se mueve debido a la variación de los coeficientes $c_k(t)$. Cuando la reacción termina, el espectro de absorción corresponde al 4-AP. Por lo tanto, desde el principio y hasta el final de la reacción, el punto se mueve a lo largo de alguna trayectoria de $c_k(t_i)$ cuya forma se define por el cambio de la concentración molar de los componentes, $C_m(t_i)$. El espectro en un momento dado puede ser definido por los espectros de absorción de los componentes $s_m(\lambda_l)$ y su concentración $C_m(t_i)$:

$$S(\lambda_l, t_i) = \sum_m C_m(t_i) s_m(\lambda_l) = \sum_m \sum_k a_{mk} C_m(t_i) \psi_k(\lambda_l) \quad (33)$$

La comparación entre (32) y (33) permite escribir la expresión para los coeficientes $c_k(t_i)$

$$c_k(t_i) = \sum_m a_{mk} C_m(t_i) \quad (34)$$

Tomando en cuenta las leyes de conservación, la concentración molar total debe ser constante:

$$\sum_m C_m(t_i) = \text{constante} \quad (35)$$

Puesto que hay tres sustancias que intervienen en esta reacción, las coordenadas en términos de la concentración $C_m(t_i)$ siempre se situarán en un plano en el espacio 3D debido a esta restricción. Los coeficientes $c_k(t_i)$ también se encuentran dentro del plano en su espacio porque son la combinación lineal de $C_m(t_i)$.

La propiedad de la trayectoria $c_k(t_i)$ para estar dentro de un plano simplifica la búsqueda del espectro del tercer componente. De hecho, dado que las concentraciones de las sustancias deben ser positivas en cualquier momento durante la reacción, la trayectoria $c_k(t_i)$ debe existir dentro de un triángulo cuyos vértices a_{mk} representan los espectros de absorción de los componentes químicos (Ecuación 31) (Figura 66).

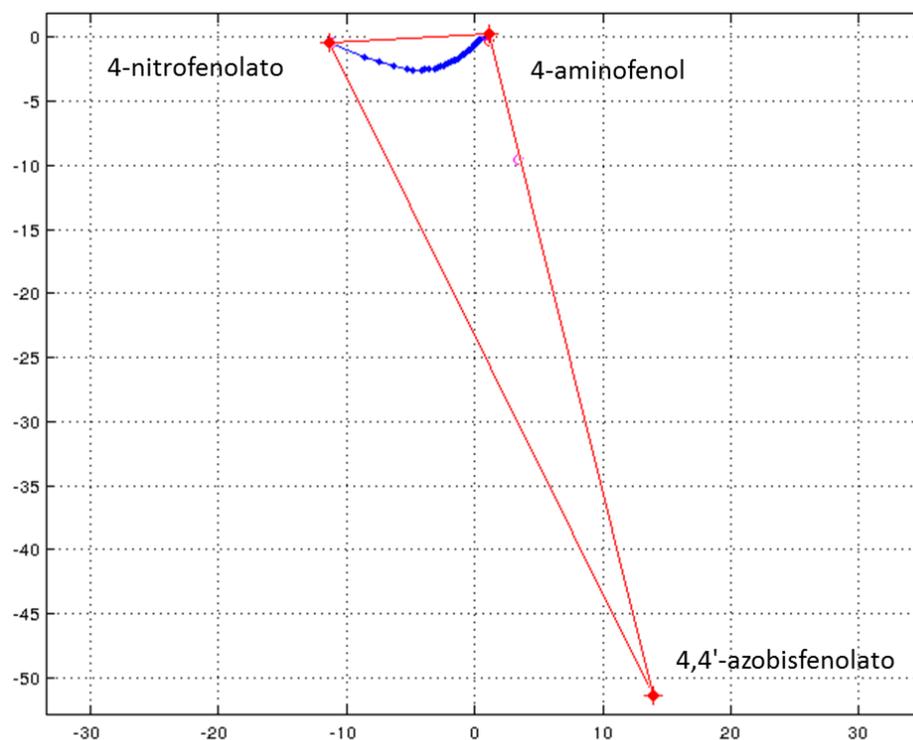


Figura 66. Representación gráfica de los 3 componentes obtenidos por PCA.

La precisión del análisis PCA se evaluó a través de la resta entre la superficie experimental y la dibujada por los componentes principales según PCA. El residuo fluctúa en torno a cero como lo muestra la Figura 67.

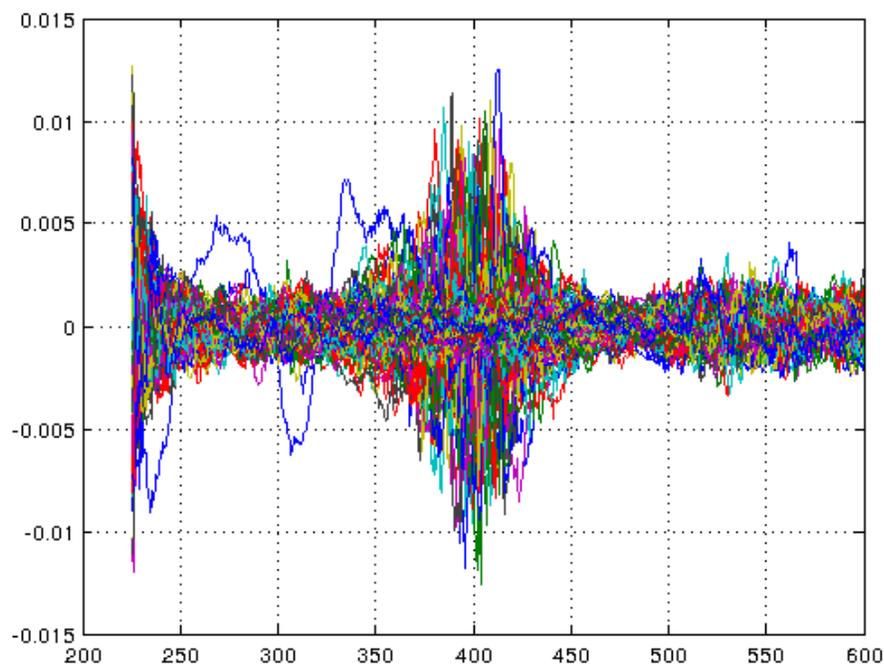


Figura 67. Superficie residual obtenida de sustraer los espectros UV-Vis in situ experimentales a los calculados por el análisis PCA.

A través del análisis por PCA de la sabana espectral experimental obtenida durante la reacción de reducción de 4-NP, fueron encontrados tres componentes principales, los cuales lograron describir la sabana espectral experimental. Después del análisis de la posición, forma e intensidad de los picos, los tres componentes fueron asignados a: 4-NP_t, 4-AP y 4,4-AZO_t. Por PCA también se detectó el espectro del catalizador, el cual es diferente al de los reactivos y productos involucrados en la reacción. El espectro del catalizador sufre ligeras modificaciones al inicio de la reacción, las cuales han sido atribuidas al tiempo de la mezcla del catalizador en el medio de reacción, sin embargo, se sabe que la concentración del catalizador no sufre cambios con el tiempo, por lo que no se incluye en el análisis de los componentes de la reacción.

ANEXO E

DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE EXTINCIÓN

La ley de Beer-Lambert afirma que la totalidad de luz que emana de una muestra puede disminuir debido a tres posibles fenómenos de la física:

1. El número de materiales de absorción en su trayectoria, lo cual se denomina concentración.
2. Las distancias que la luz debe atravesar a través de la muestra. Denominamos a este fenómeno, distancia del trayecto óptico.
3. Las probabilidades que hay de que el fotón de esa amplitud particular de onda pueda absorberse por el material. Esto es el *coeficiente de extinción*. Un compuesto con un alto valor de coeficiente de extinción molar es muy eficiente en la absorción de luz y por lo tanto puede detectarse por medidas de absorción cuando se encuentra en disolución en concentraciones muy bajas.

La relación entre estos tres fenómenos puede ser expresada de la siguiente manera:

$$A = \epsilon d c$$

Donde,

A = Absorbancia

ϵ = Coeficiente molar de extinción

d = Recorrido (en cm)

c = Concentración molar

A medida que la luz atraviesa un medio que absorbe, la cantidad de luz absorbida en cualquier volumen corresponde a la intensidad de luz que incide, luego se multiplica por el coeficiente de la absorción.

El coeficiente de extinción molar de un compuesto se determina experimentalmente realizando una serie de diluciones de la sustancia de interés. Luego se mide la absorbancia de cada muestra de dilución. Los valores de absorbancia son graficados en función de la concentración. El resultado debe ser una línea recta. La pendiente de la línea ($\Delta y/\Delta x$) es el coeficiente de extinción (ϵ). Si las unidades de concentración son

en moles, entonces la constante es llamada coeficiente de extinción molar y se mide en unidades de $/M \text{ cm}$.

El coeficiente de extinción molar del ion 4-nitrofenolato se determinó mezclando diferentes relaciones el 4-nitrofenol con citrato de sodio. Y midiendo cada vez su espectro de absorción (Figura 68A), en estos espectros es posible observar que la señal del nitrofenol a 310 nm disminuye gradualmente con el aumento en el contenido de citrato de la mezcla y consecuentemente la aparición de la señal a 400 nm correspondiente al ion. En el caso del 4-nitrofenol (Figura 68B) y el 4-aminofenol las diluciones fueron realizadas con agua y solo se observa que a mayor contenido del compuesto mayor es la absorbancia.

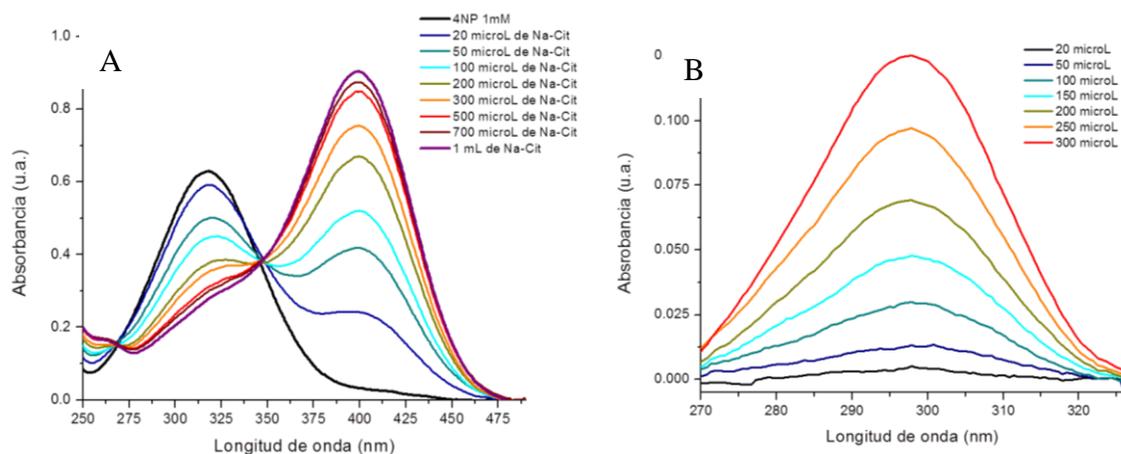


Figura 68. Espectros de UV-Vis del ion 4-nitrofenolato formados por la mezcla de 4-nitrofenol y citrato de sodio a diferentes relaciones (A) y de las diluciones del 4-nitrofenol en agua.

Después, a partir de los valores de absorbancia fueron calculadas las concentraciones molares de cada compuesto. Se graficaron absorbancia en función de la concentración y los valores fueron ajustados a una línea recta (Figura 69). La pendiente de dicha recta corresponde al valor de coeficiente de extinción molar del compuesto. Los valores nos indican que el compuesto con mayor coeficiente es el ion nitrofenolato, por lo tanto, esto explica que en la reacción de reducción del 4-nitrofenol el pico de 400 nm sea el más intenso, además pequeñas cantidades de este compuesto en disolución absorben fuertemente y pueden fácilmente ser detectadas.

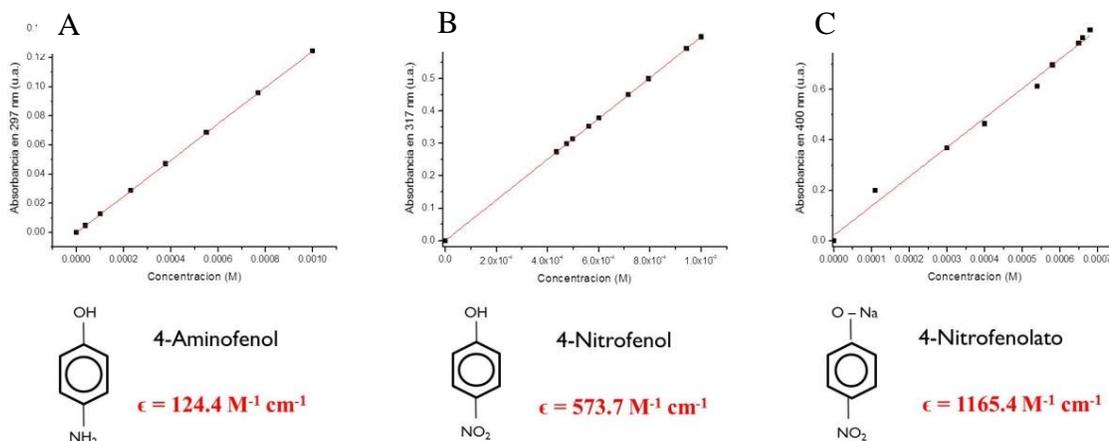


Figura 69. Ajustes lineales de absorbancia en función de la concentración y coeficientes de extinción para 4-aminofenol (A), 4-nitrofenol (B) y 4-nitrofenolato.

En el caso del 4-aminofenol producto de la reacción el coeficiente es muy bajo con respecto al del 4-nitrofenolato por lo que la intensidad de absorción es mucho menor aunque al final de la reacción predomine en contenido.