

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Física de Materiales**

**Síntesis de nanorreactores yolk-shell asistida mediante el
método hidrotermal**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

Presenta:

Mario Humberto Guzmán Jiménez

Ensenada, Baja California, México

2018

Tesis defendida por
Mario Humberto Guzmán Jiménez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Andrey Simakov
Codirector de tesis

Dr. Serguei Miridonov Elakov
Codirector de tesis

Miembros del comité

Dr. Sergio Fuentes Moyado

Dr. Gerardo Soto Herrera

Dra. Eunice Vargas Viveros



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Física de Materiales

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Mario Humberto Guzmán Jiménez** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

Síntesis de Nanorreactores yolk-shell asistida mediante el método hidrotermal

Resumen aprobado por:

Dr. Andrey Simakov
Codirector de tesis

Dr. Serguei Miridonov Elakov
Codirector de tesis

La síntesis eficiente de nanorreactores representa un reto importante para la investigación en el campo de la catálisis. Entre las técnicas reportadas para la obtención de nanorreactores resalta la síntesis asistida por el método hidrotermal, dada su simplicidad y alta eficiencia. Los nanorreactores con núcleos de Au y/o Pd resultan de especial interés debido a la gran cantidad de aplicaciones que para ellos existen, especialmente para su uso en reacciones de química fina. En el presente trabajo, se llevó a cabo la síntesis de nanoesferas huecas de CeO₂ mediante el método hidrotermal. A partir de la impregnación con precursores metálicos de dichas nanoesferas, fueron obtenidos nanorreactores con núcleos de Au y/o Pd y cápsulas de CeO₂. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante TEM, UV-Vis, Raman, FT-IR, Fisisorción de N₂, DLS e ICP-OES. Además, se evaluó la interacción entre las nanoesferas y el 4-nitrofenol mediante estudios de adsorción sobre las nanoesferas; y el desempeño catalítico de los nanorreactores en la reducción de 4-nitrofenol. Mediante la variación del contenido relativo de urea se logró controlar el tamaño de dominio cristalino para las nanoesferas huecas de CeO₂. El tamaño de dominio cristalino de las nanoesferas de CeO₂, afecta de forma significativa tanto la adsorción como la reducción de 4-nitrofenol.

Palabras clave: Nanorreactores, método hidrotermal, nanoesferas, CeO₂, 4-nitrofenol.

Abstract of the thesis presented **Mario Humberto Guzmán Jiménez** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Materials Physics.

Synthesis of yolk-shell nanoreactors assisted by the hydrothermal method

Abstract approved by:

Dr. Andrey Simakov
Codirector de tesis

Dr. Serguei Miridonov Elakov
Codirector de tesis

The efficient synthesis of nanoreactors presents a very important challenge for catalysis. Among the reported methods for the fabrication of nanoreactors, the synthesis assisted by the hydrothermal method, presents remarkable advantages such as, the simplicity and high efficiency. Catalysts with an active phase of Au, AuPd and Pd has a special interest due to their potential applications for fine chemistry reactions. In the present work, ceria nanospheres were obtained by the hydrothermal method. Then, this nanospheres were impregnated with metallic precursors to obtain nanoreactor with cores of Au and/or Pd. The nanospheres and nanoreactors was characterized by means of TEM, UV-Vis, Raman, FT-IR, N₂ physisorption, DLS and ICP-OES. The catalytic performance of the nanoreactors was evaluated for the reduction of 4-nitrophenol. On the other hand, the adsorption of 4-nitrophenol over ceria hollow nanospheres was studied. The mean crystal domain size of the ceria nanospheres was modified by the variation of the relative content of urea during the hydrothermal synthesis. Hence, the interaction between ceria nanospheres and 4-nitrophenol was studied by the adsorption of 4-nitrophenol over the ceria nanospheres. The mean crystal domain size of the ceria nanospheres deeply affected as well the adsorption as the reduction of 4-nitrophenol.

Keywords: nanoreactors, hydrothermal synthesis, ceria hollow nanospheres, 4-nitrophenol.

Dedicatoria

A mis padres, Jaime y María Teresa, cada día que pasa los admiro más. Me han dado más que el ser, me han dado la voluntad, fuerza y aliento para alcanzar mis sueños. A mis hermanos Daniel, Angel, Jéssica, Jaime y Adolfo, así como a Belén y Sandra; siempre serán el lugar al que quiero regresar. Gracias por darme tanta felicidad y por darme siempre una sonrisa sincera. No pude haber pedido una mejor familia.

Para mi familia en Ensenada, Sr. Jaime, Sra. María del Rayo, Jaime, Jorge, Sofía, Isabella, Ramón, Vero, Jéssica, Gabriel, Paquito, David, Natalia, Hason, y nuestros angelitos Hunter y Amaia. Es y será siempre un honor.

Dedico este trabajo especialmente a la persona más importante en mi vida, mi esposa Amanda, quien me ha dado todo y ha sacado lo mejor de mí. Esto es todo gracias a ti. Gracias por ser quien eres y permitirme ser y crecer a tu lado. Sin pensarlo hemos cumplido muchos sueños.

Para mi hijo o hijo, me resulta increíble que la mera idea y promesa de una persona pueda lograr tanto en mi, y me de la fuerza para tratar de ser alguien mejor.

Finalmente, y no tan importante, para el yo de hace 20 años, gracias por creer en ti, lo logramos. Por que no sé si soy bueno o malo en esto pero si sé que soy muy terco

A quien le diremos de nosotros cuando los ojos se apaguen y los días se vuelvan pocos, todo se irá menos estas letras, porque lo escrito es olvidado, pero lo hecho permanecerá para siempre.

Desde aquí vivir es ir sintiendo el espacio abierto
 en ausencia de baldosas que acompañen los costados;
 ir carente de los ecos
 implicándose uno mismo en estancias permanentes
 ir cayendo en las afueras
 levantándose en lo incierto
 para asirse con las yemas de los cielos ya saciados
Miguel Orozco

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, CICESE, y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, CNYN-UNAM.

Agradezco extensamente a ambas instituciones por las facilidades prestadas para la realización de este proyecto, las cuales abarcan mucho más que el uso de sus instalaciones, ya que además me proveyeron de excelente atención académica, técnica y administrativa.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT Por el otorgamiento de la beca de estudios.

Al CONACYT y PAPITT-UNAM Por el apoyo económico para la realización de la investigación a través de proyectos 179619 (CONACYT) y 203813 (PAPITT-UNAM).

Al profesor Dr. Andrey Simakov, director de la tesis, quien me ha apoyado en cada una de las etapas de mi proyecto de tesis y, que ha hecho posible este trabajo. Agradezco su todo el aprendizaje y su ardua labor. Al profesor Dr. Serguei Miridonov codirector de este trabajo. Su apoyo, consejos y observaciones han elevado enormemente la calidad de este trabajo. Gracias por brindar un punto de vista distinto y enriquecedor. большое спасибо.

Al comité evaluador, integrado por los doctores Gerardo Soto, Sergio Fuentes, Eunice Vargas, Serguei Miridonov y Andrey Simakov. Gracias por su continua supervisión y constante apoyo.

Al grupo de trabajo dirigido por el Dr. Andrey Simakov, Dr. Miguel Estrada, Dra. Elena Smolenseva, Dra. Eunice Vargas, Dra. Brenda Acosta, Dra. Viridiana Evangelista, Dr. Martin López, M.C. Sandra Aguirre, L.Q. Liliana Verga; gracias por compartir estos años de aprendizaje y crecimiento profesional y personal. Agradezco también a los técnicos académicos Eloísa Aparicio, Francisco Ruiz, Israel Gradilla, Eric Flores y Pedro. Un agradecimiento a Citlali Romero, Norma Fuentes, Dolores Sarracino, Elizabeth Avilés y a todas las personas del DEP. Un agradecimiento especial

A mis amigos y compañeros quienes me han acompañado durante todo este tiempo y especialmente a los barbajanes, Andrei, Juan y Rolando.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xiv
Lista de abreviaturas.....	xvi
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.1.1. Tipos de nanomateriales.....	1
1.1.2. Nanoestructuras esféricas huecas.....	2
1.2 Nanorreactores.....	4
1.2.1. Aplicaciones de nanorreactores.....	6
1.2.2. Técnicas de síntesis de nanorreactores.....	9
1.2.2.1. Síntesis mediante química coloidal.....	10
1.2.2.2. Síntesis mediante aspersion pirolítica.....	10
1.2.2.3. Síntesis asistida por el método hidrotermal.....	11
1.2.3. Rutas de síntesis de nanorreactores.....	15
1.2.4. Materiales de interés para nanorreactores.....	15
1.3 Propuesta de trabajo	19
Capítulo 2. Objetivos	21
2.1. Objetivo general	21
2.2 Objetivos específico.....	21
2.3 Hipótesis	21
Capítulo 3. Metodología	22
3.1. Síntesis de esferas huecas de CeO ₂	22
3.1.1. Materiales y reactivos.....	22

3.2. Síntesis de nanorreactores mediante impregnación de esferas huecas con precursores de núcleos metálicos	23
3.2.1. Materiales y reactivos.....	23
3.3. Caracterización fisicoquímica de esferas huecas (@CeO ₂) y de nanorreactores (M@CeO ₂).....	24
3.4. Evaluación de la adsorción de 4-nitrofenol sobre esferas huecas de CeO ₂	25
3.5. Evaluación catalítica de nanorreactores en la reducción de 4-nitrofenol	27
3.5.1. Modelo de pseudo-primer orden aplicado a la reducción de 4-nitrofenol.....	28
3.5.2. Estabilidad catalítica de nanorreactores.....	30
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	32
4.1. Nanoesferas huecas de óxido de cerio (IV)	32
4.1.1. Caracterización fisicoquímica de nanoesferas huecas de óxido de cerio (IV)...	32
4.1.2 Adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de óxido de cerio (IV).....	45
4.1.2.1. Cinéticas de adsorción de 4-nitrofenol.....	45
4.1.2.2. Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol.....	50
4.1.2.3. Análisis espectroscópico de la adsorción de 4-nitrofenol sobre @CeO ₂ ..	53
4.2. Nanorreactores M@CeO ₂	56
4.2.1. Caracterización fisicoquímica de nanorreactores M@CeO ₂	56
4.2.1.1. Análisis estructural de nanorreactores M@CeO ₂	56
4.2.1.2. Análisis del tamaño y potencial ζ de nanorreactores.....	59
4.2.1.3. Análisis de propiedades óptimas de nanorreactores.....	61
4.2.1.4. Análisis de composición química de nanorreactores.....	63
4.2.2. Efecto de la adsorción de 4-aminofenol sobre la actividad catalítica de los nanorreactores.....	64
4.2.2.1. Actividad catalítica de nanorreactores.....	64
4.2.2.2. Estabilidad catalítica de nanorreactores.....	68
4.2.2.3. Estudio de la adsorción de 4-aminofenol sobre la actividad catalítica de los nanorreactores.....	70
4.2.2.4. Evaluación del mecanismo de reacción para la reducción de 4- nitrofenol.....	74
4.2.3. Comparación del desempeño catalítico de nanorreactores en la reducción de 4-nitrofenol.....	78

4.2.3.1. Energía de activación para la reducción de 4-nitrofenol en presencia de nanorreactores M@CeO ₂	78
Capítulo 5. Conclusiones.....	82
Literatura citada	83
Anexos	91
Anexo A. Medición de la concentración de 4-nitrofenol.....	91
Anexo B. Evaluación de cinéticas de adsorción de 4-nitrofenol.....	92
Anexo C. Cálculo de los parámetros cinéticas para la adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de CeO ₂	95
Anexo D. Distribución de diámetros hidrodinámicos analizados mediante DLS.....	99
Anexo E. Evaluación de energía de activación para la reducción de 4-nitrofenol sobre nanorreactores M@CeO ₂	100

Lista de figuras

Figura		Página
1	Evolución estructural de 1D y 0D micro/nanomateriales	1
2	Factores que determinan las propiedades catalíticas de una partícula sólida.....	2
3	Nanoesferas como nanovehículo para liberación controlada de fármacos.....	2
4	Nanoesferas SiO ₂ cargadas con Fluoresceína 5-tiocianato y verde de indocianina, utilizados como bioetiquetadores	3
5	Concepto general de nanorreactor.....	4
6	Nanorreactores con estructuras tipo núcleo@vacío@coraza (a), multicoraza (b), frambuesa (c) y multinúcleos.....	6
7	Nanorreactor como material de electrodo para celda solares sensibilizadas con colorantes.....	7
8	Aplicación de Nanorreactores en la catálisis.....	8
9	Nanorreactores Ni@SiO ₂ con propiedades magnéticas.....	9
10	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	10
11	Diagrama de síntesis de estructuras tipo yolk-shell mediante el método de aspersión pirolítica.....	11
12	Síntesis de Nanoesferas tipo yolk-shell de CeO ₂	12
13	Micrografías TEM de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ estabilizadas (izquierda arriba), Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ tipo core-shell (derecha arriba), Fe ₃ O ₄ @SnO ₂ tipo yolk-shell (izquierda abajo) y micrografía SEM de Fe ₃ O ₄ @SnO ₂ tipo yolk-shell (derecha abajo) y su diagrama de síntesis.....	12
14	Micrografías TEM de nanorreactores Pt@CeO ₂ tipo yolk-shell y su diagrama de síntesis	13
15	Esquema de síntesis de Au@CeO ₂ tipo core-shell.....	14
16	Método de síntesis de nanorreactores a partir de Au NPs encapsuladas en carbón.....	14
17	Mecanismo de formación de AuNPs mediante el método Turkevich.....	16
18	Estabilidad catalítica de nanorreactores Ag@CeO ₂ en la reducción de 4-nitrofenol	17
19	Mecanismo de formación de esferas huecas de CeO ₂	18

20	Configuración del equipo experimental utilizado para las mediciones por espectrometría de UV-Vis en modo transmitancia.....	28
21	Secuencia de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol (izquierda) y sus correspondientes espectros de UV-Vis (derecha).....	28
22	Comportamiento típico de la absorbancia a 400 nm (a) y gráfico de $\ln(A/A_0)$ vs t	30
23	Imágenes de TEM de las muestras @CeO ₂ sintetizadas por el método hidrotermal a temperatura constante (180°C) (izquierda) y aquellas obtenidas al modificar el perfil de temperatura (derecha).....	32
24	Histograma de distribución de diámetros y grosor de pared de nanoesferas de @CeO ₂ 1.00 y temperatura de tratamiento hidrotermal constante (180°C/18h) y para @CeO ₂ 1.00 con tratamiento hidrotermal escalonado (100°C/2h + 180°C/16h), después de tratamiento térmico a 300°C durante 5 horas.....	33
25	Imagen típica de TEM de nanoesferas de @CeO ₂ preparadas bajo diferentes razones de U/Ce: 1.0 (a, b) y 0.25 (c, d).....	34
26	Imágenes TEM de alta y baja resolución para nanoesferas de @CeO ₂ preparadas utilizando relaciones U/Ce iguales a 0.25 (a, d), 0.75 (b, e) y 1.75 (c, f) después de tratamiento térmico a 400°C durante 4 horas.....	35
27	Histograma de distribución de diámetro (izquierda) e histograma de distribución de grosor de pared para nanoesferas huecas de CeO ₂ preparadas utilizando diferentes relaciones U/Ce y calcinadas a 400°C durante 4 horas.....	36
28	Patrones XRD de las nanoesferas de @CeO ₂ preparadas con diferentes tasas de U/Ce: (a) recién sintetizadas, (b) tratadas térmicamente a 400°C y (c) tamaño de los dominios de ceria para las nanoesferas de @CeO ₂ calcinadas a 400°C vs la tasa de U/Ce.....	39
29	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para las nanoesferas de @CeO ₂ después del tratamiento térmico a 300°C (a) y a 400°C (b).....	40
30	Propiedades texturales de las nanoesferas de @CeO ₂ preparadas con diferentes tasas de U/Ce después del tratamiento termal a 300°C (cuadros negros) y a 400°C (círculos huecos).....	41
31	Distribución del tamaño de poros para las nanoesferas de @CeO ₂ preparadas con diferentes tasas de U/Ce después del tratamiento térmico a 300°C (cuadros negros) y 400°C (cuadros rojos).....	42
32	Espectro de reflectancia difusa UV-Vis (a) y función $(F(R) \cdot hv)^2$ vs Energía de fotón (b).....	43
33	Valores estimados de band-gap vs tasa de U/Ce para las muestras calcinadas a 300°C (cuadros negros) y a 400°C (cuadros huecos).....	43

34	Espectro Raman de las muestras de @CeO ₂ después del tratamiento térmico a 300°C (a) y a 400°C (b). Se utilizó un láser con longitud de onda de excitación de 785 nm.....	44
35	Cinética de adsorción de 4-nitrofenol qt vs t , Datos experimentales (puntos), datos calculados usando parámetros cinéticos obtenidos por PPO (líneas azules) o PSO (líneas rojas).....	46
36	Difusión intrapartícula de 4-nitrofenol q_t vs $t^{0.5}$. Datos experimentales (puntos), datos calculados (líneas) para muestras preparadas utilizando diferentes relaciones U/Ce (0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 1.75).....	48
37	Correlación entre el tamaño promedio de los dominios cristalinos de CeO ₂ y la velocidad de difusión intrapartícula del 4-nitrofenol dentro de los mesoporos (k_{d2}) de las muestras preparadas con diferentes relaciones U/Ce.....	49
38	Isoterma de adsorción de 4-nitrofenol. Ajustes de Langmuir (a y b) y Freundlich (c y d)	51
39	Capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de las nanoesferas de @CeO ₂ preparadas bajo diferentes tasas de U/Ce en comparación con los datos obtenidos para las nanoesferas huecas de @Al ₂ O ₃ y @Fe ₂ O ₃ (líneas punteadas).....	52
40	Correlación entre tamaño promedio de dominio de ceria y la capacidad de adsorción de 4-nitrofenol normalizada al área superficial específica para muestras preparadas con diferentes relaciones U/Ce.....	53
41	Espectro Raman del 4-nitrofenol adsorbido en las nanoesferas de CeO ₂ preparadas bajo diferentes contenidos de urea. Fue utilizado un láser con longitud de onda de excitación de 525 nm.....	54
42	Espectros DRIFTS del 4-nitrofenol adsorbido en las muestras de @CeO ₂ con diferentes tasas de U/Ce en la región 1400 - 1250 cm ⁻¹	55
43	Imágenes de TEM, HRTEM y difracción de electrones de nanorreactores con núcleo de Au preparados utilizando esferas huecas de óxido de cerio (IV) con tamaño promedio de cristal igual a 13.5 nm.....	57
44	Imágenes de TEM, HRTEM y difracción de electrones de nanorreactores con núcleo de AuPd preparados utilizando esferas huecas de óxido de cerio (IV) con tamaño promedio de cristal igual a 13.5 nm.....	58
45	Imágenes de TEM, HRTEM y difracción de electrones de nanorreactores con núcleo de Pd preparados utilizando esferas huecas de óxido de cerio (IV) con tamaño promedio de cristal igual a 13.5 nm.....	59
46	Espectros UV-Visible de nanoesferas huecas de CeO ₂ (a), nanorreactores con Au@CeO ₂ (b) y resta de los espectros de nanorreactores y nanoesferas huecas de CeO ₂ (c) con tamaño promedio de cristal igual a 13.5 nm (línea negra), 8.4 nm (línea roja) y 7.9 nm (línea azul).....	61

47	Plasmón de resonancia para las muestras (a) y correlación entre el tamaño promedio de cristal de ceria y la posición del plasmón con la relación U/Ce.....	62
48	Espectros UV-Visible de nanoesferas huecas de CeO ₂ (a), nanorreactores AuPd@CeO ₂ (b) y resta de los espectros de nanorreactores y nanoesferas huecas de CeO ₂ (c) con tamaño promedio de cristal igual a 13.5 nm (línea negra), 8.4 nm (línea roja) y 7.9 nm (línea azul).....	63
49	Variación de la absorbancia del pico a 400 nm en función del tiempo para los nanorreactores Au@CeO ₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), y su valor de $K_{app\ norm.}$ para el primer ciclo de reacción (d).....	65
50	Variación de la absorbancia del pico a 400 nm en función del tiempo para los nanorreactores AuPd@CeO ₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), y su valor de $K_{app\ norm.}$ para el primer ciclo de reacción (d).....	66
51	Variación de la absorbancia del pico a 400 nm en función del tiempo para los nanorreactores Pd@CeO ₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), y su valor de $K_{app\ norm.}$ para el primer ciclo de reacción (d).....	67
52	Valores de K_{app} para los nanorreactores Au@CeO ₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm, 8.4 nm y 7.9 nm.; para 5 diferentes ciclos de reacción.....	68
53	Valores de K_{app} para los nanorreactores AuPd@CeO ₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm, 8.4 nm y 7.9 nm; para 5 diferentes ciclos de reacción.....	69
54	Valores de K_{app} para los nanorreactores Pd@CeO ₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm, 8.4 nm y 7.9 nm; para 5 diferentes ciclos de reacción.....	70
55	Absorbancia a 400 nm para nanorreactores Au@CeO ₂ con tamaño de cristal igual a 13.5 sin inyección de 4-aminofenol (puntos rojos) y con inyección de 4-aminofenol (puntos negros).....	71
56	Absorbancia de pico en 400 nm vs t, para nanorreactores Au@CeO ₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), fresco en primer ciclo de reacción (negro), segundo ciclo de reacción (rojo) y primer ciclo de reacción después de la pre-adsorción de 4-aminofenol (azul); y valores de $K_{app\ norm.}$ para catalizador fresco y con 4-aminofenol pre-adsorbido (d).....	72
57	Absorbancia de pico en 400 nm vs t, para nanorreactores AuPd@CeO ₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), fresco en primer ciclo de reacción (negro), segundo ciclo de reacción (rojo) y primer ciclo de reacción después de la pre-adsorción de 4-aminofenol (azul); y valores de $K_{app\ norm.}$ para catalizador fresco y con 4-aminofenol pre-adsorbido (d).....	73
58	Absorbancia de pico en 400 nm vs t, para nanorreactores Pd@CeO ₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), fresco en primer ciclo de reacción (negro), segundo ciclo de reacción (rojo) y primer ciclo de reacción después de la pre-adsorción de 4-aminofenol (azul); y valores de $K_{app\ norm.}$ para catalizador fresco y con 4-aminofenol preadsorbido.....	74

59	Mecanismo de reacción para la reducción de nitroaromáticos (Haber, 1898).....	75
60	Espectros típicos de UV-Vis de 4-nitrofenolato (línea negra), 4-aminofenolato (línea roja) y 4-4 azo-bisfenolato (línea azul) obtenidos durante la reducción de 4-nitrofenol en presencia de Au ₂₀ Pd@ZrO ₂ (Acosta, 2015).....	76
61	Variación en el tiempo de la señal a 297 nm para diferentes ciclos de reacción para nanorreactores con núcleo de Au, AuPd y Pd en cápsulas con diferentes tamaños promedio de cristal de ceria.....	77
62	Energía de activación durante diferentes corridas de reacción para nanorreactores de Au@CeO ₂ , AuPd@CeO ₂ y Pd@CeO ₂	79
63	Espectro UV-Vis de una solución acuosa de 4-nitrofenol (a) y curva de calibración para 4-nitrofenol (b).....	91
64	Espectros típicos de UV-Vis colectados <i>in-situ</i> durante la adsorción de 4-nitrofenol sobre @CeO ₂ 1.00 (a), espectros UV-Vis de una suspensión acuosa de @CeO ₂ 1.00 (b) y espectros obtenidos de la resta de los espectros correspondientes (c).....	92
65	Intensidad del pico a 315 nm en función del tiempo para una solución acuosa de 4-nitrofenol.....	93
66	Espectro UV-Vis de 4-nitrofenol adsorbido sobre nanoesferas huecas de CeO ₂ sintetizada bajo una relación U/Ce igual a 0.25, después de su complete saturación con 4-nitrofenol (carga de 4-nitrofenol igual a 192 mg/g). El espectro fue obtenido mediante la resta del espectro correspondiente del adsorbente sin 4-nitrofenol.....	94
67	Ajustes lineales de los datos experimentales, para la adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de ceria utilizando los modelos PPO (t vs log (q _e -q _t)) (a) y PSO (t vs t/q _e) (b) para muestras sintetizadas utilizando diferentes relaciones U/Ce.....	96
68	Cinéticas de adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de @CeO ₂ sintetizadas utilizando diferentes relaciones U/Ce: datos experimentales (puntos), datos estimados mediante el ajuste lineal para los modelos PPO (magenta) y PSO (verde), y mediante el ajuste no lineal para los modelos PPO (azul) y PSO (rojo).....	97
69	Distribución de diámetros hidrodinámicos para nanorreactores Au@CeO ₂ , AuPd@CeO ₂ y Pd@CeO ₂ preparados a partir de nanoesferas de ceria preparados bajo relaciones U/Ce iguales a 0.25, 1.00 y 1.50.....	99
70	Evaluación de energías de activación para nanorreactores M@CeO ₂ , mediante gráficas de ln(Kapp) vs 1/T.....	100

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Reactivos utilizados para la síntesis de nanorreactores Au@CeO ₂ y su respectivo papel.....	22
2	Reactivos utilizados para la síntesis de nanorreactores Au@CeO ₂ y su respectivo papel.....	24
3	Diámetro y grosor de pared promedio para nanoesferas huecas de CeO ₂ preparadas utilizando diferentes relaciones U/Ce y calcinadas a 400°C durante 4 horas.....	37
4	Diámetro promedio y potencial ζ medidos a partir del análisis de DLS.....	38
5	Parámetros cinéticos estimados, coeficientes EMC y R ² para los modelos PPO y PSO aplicados para el análisis de la adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de @CeO ₂ preparadas bajo diferentes tasas de U/Ce.....	47
6	Parámetros de difusión estimados (k_{d1} , k_{d2} y k_{d3}) para la adsorción de 4-nitrofenol sobre las nanoesferas de @CeO ₂ preparadas a diferentes tasas de U/Ce. La concentración inicial de 4-nitrofenol en la mezcla fue igual a 10.2 mg/L.....	49
7	Parámetros de adsorción de 4-nitrofenol y coeficientes de determinación estimados para los modelos de Langmuir y Freundlich.....	52
8	Valores de diámetro hidrodinámico promedio para nanorreactores recientemente sonicados, mediante DLS.....	60
9	Potencial ζ de nanorreactores M@CeO ₂ medido mediante análisis de movilidad electroforética.....	60
10	Contenido metálico de nanorreactores M@CeO ₂	64
11	Valores de $K_{app. norm.}$ para nanorreactores M@CeO ₂	78
12	Constantes de velocidad de reacción (k_{app}), K_{app} normalizada al contenido metálico ($K_{app. norm.}$) y TOF para la reducción de 4-Nitrofenol con un exceso de NaBH ₄ a temperatura de 25 °C sobre diferentes catalizadores basados en Au, Pd y CeO ₂	80
13	Ecuaciones utilizadas para los ajustes lineal y no lineal mediante los modelos PPO y PSO.....	95

14	Parámetros cinéticos para nanoesferas de CeO_2 preparadas utilizando diferentes relaciones U/Ce (estimados mediante un ajuste lineal de los datos utilizando los modelos PPO y PSO).....	96
15	Parámetros cinéticos para diferentes nanoesferas de ceria preparados utilizando diferentes relaciones U/Ce, estimadas mediante los ajustes no lineales de los modelos PPO y PSO.....	98

Lista de abreviaturas

TEM:	Microscopía electrónica de transmisión
HR-TEM:	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
UV-Vis:	Espectroscopía ultravioleta-visible
DR UV-Vis:	Espectroscopía ultravioleta-visible en modalidad de reflectancia difusa
FT-IR:	Espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier
DRIFTS:	Espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier en modalidad de reflectancia difusa
XRD	Difracción de rayos X
BET:	Brunauer Emmet Teller
BJH:	Barret Joined Halenda
ICP-OES:	Plasma inductivamente acoplado con espectroscopía de emisión óptica
PPO:	Pseudo-primer orden
PSO:	Pseudo-segundo orden
DLS:	Dispersión dinámica de luz
U/Ce:	Relación en masa urea/ceria
@CeO₂:	Esferas huecas de óxido de cerio (IV)
M@CeO₂:	Nanorreactores con núcleo metálico y coraza de óxido de cerio (IV)
<i>K_{app}</i>:	Constante aparente de velocidad de reacción
<i>K_{app norm.}</i>:	Constante aparente de velocidad de reacción normalizada al contenido metálico
E_a:	Energía de activación
NPs:	Nanopartículas
EMC:	Error medio cuadrado
R²:	Coefficiente de determinación
D.E.:	Desviación estándar
K₁:	Constante cinética de primer orden

K_2:	Constante cinética de segundo orden
K_{d1}:	Constante de difusión intrapartícula en primera etapa de difusión
K_{d2}:	Constante de difusión intrapartícula en segunda etapa de difusión
q_t:	Capacidad de adsorción en el un tiempo t
q_e:	Capacidad de adsorción en el equilibrio por gramo de adsorbente
$q_{e\text{ calc.}}$:	Capacidad calculada de adsorción en el equilibrio por gramo de adsorbente
q_{max}:	Capacidad de adsorción máxima de adsorbato por gramo de adsorbente
@Fe₂O₃:	Esferas huecas de óxido de hierro (III)
@Al₂O₃:	Esferas huecas de óxido de aluminio
4-NP:	4-nitrofenol

Capítulo 1. Introducción

1.1. Antecedentes

1.1.1. Tipos de nanomateriales

El desarrollo y manipulación a escala nanométrica de los materiales permite modificar significativamente sus propiedades. La mayoría de los procesos industriales han sido y continúan siendo optimizados mediante el uso de nanomateriales. Existen diferentes tipos de nanomateriales, definidos en su mayoría por su forma (esférica, polihédrica, tubular, etc.) y dimensiones (cero, uni, bi-dimensional) (Y. Zhao & Jiang, 2009).

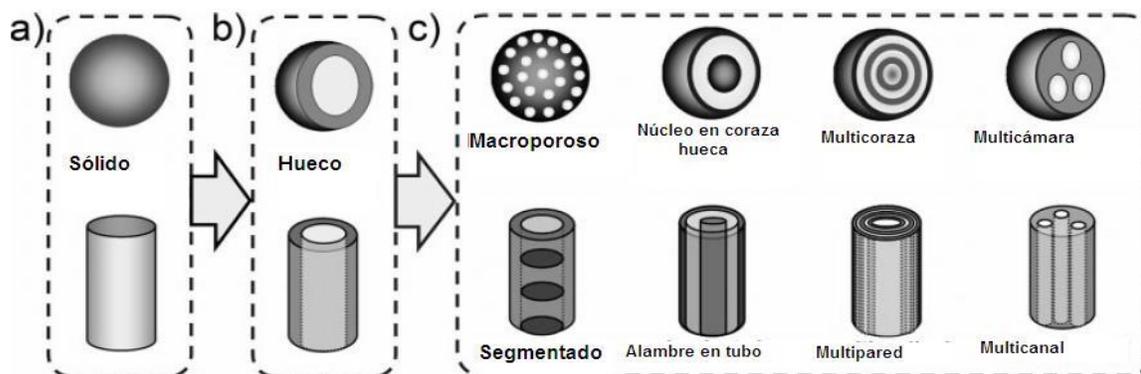


Figura 1. Evolución estructural de 1D y 0D micro/nanomateriales (Y. Zhao & Jiang, 2009).

Entre los materiales nanoestructurados más ampliamente estudiados por sus aplicaciones en el campo de la catálisis (ver Figura 2) y la medicina, se encuentran las estructuras tipo núcleo-coraza. En el caso de la medicina se ha estudiado la capacidad de dichas estructuras para liberación controlada de fármacos, así como para la detección temprana de enfermedades.

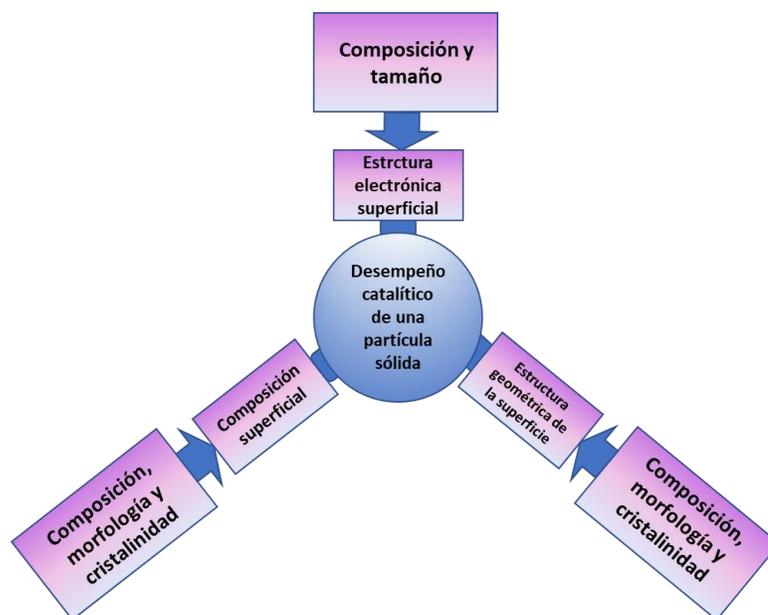


Figura 2. Factores que determinan las propiedades catalíticas de una partícula sólida, (recuperado de (W. Huang & Gao, 2014)).

1.1.2. Nanoestructuras esféricas huecas

Gracias a su estructura, las nanoesferas huecas son de gran interés en diversas áreas de la ciencia. En el caso de la biomedicina, las nanoesferas han sido ampliamente utilizados para la liberación controlada de fármacos (Haag, 2004) (Figura 3), así como para el diseño de bioetiquetadores (C.-C. Huang, Huang, & Yeh, 2011) y como nanovehículos para la terapia térmica de cáncer (F. Chen & Cai, 2015).

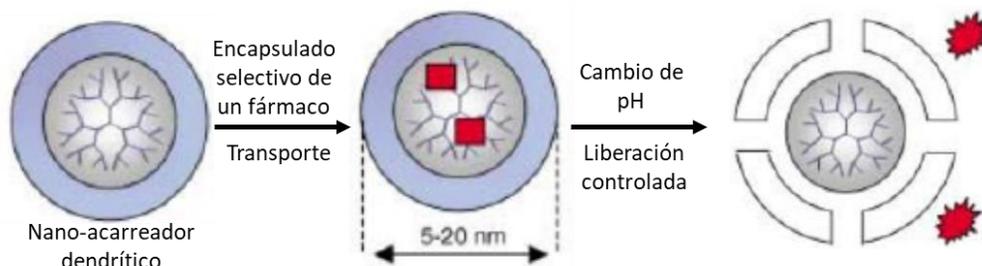


Figura 3. Nanoesferas como nanovehículo para liberación controlada de fármacos (Haag, 2004).

En estos casos, las nanoesferas permiten diversificar el tipo de materiales para interactuar con sistemas biológicos, en donde por lo general, el material de la cápsula debe ser biocompatible y regular la interacción del sistema biológico con el material del núcleo (X. Wang, Yang, Chen, & Shin, 2008). Tal es el caso del trabajo reportado por (C.-C. Huang et al., 2011), en donde se compatibilizan sustancias fluorescentes mediante encapsulamiento en multi-cápsulas huecas de óxido de silicio (ver Figura 4), resultando en un material con baja toxicidad, que puede ser utilizado como bioetiquetador.

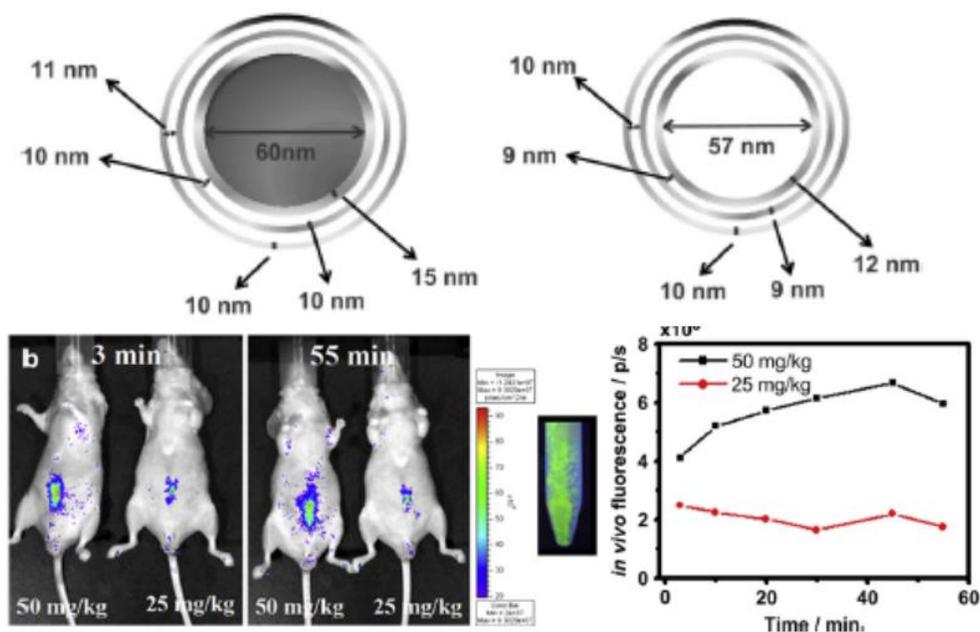


Figura 4. Nanoesferas SiO₂ cargadas con fluoresceína 5-tiocianato y verde de indocianina, utilizados como bioetiquetadores (C.-C. Huang et al., 2011).

Entre los mencionados materiales, existen los que se conocen como nanorreactores, los cuales, dadas sus propiedades fisicoquímicas y estructurales, resultan de gran interés desde el punto de vista tanto científico como industrial.

1.2. Nanorreactores

Los nanorreactores consisten en un espacio de dimensiones nanométricas delimitado por una cápsula o coraza, que le permite controlar la entrada y salida de sustancias químicas, el interior del nanorreactor contiene un núcleo el cuál, dependiendo de su naturaleza permite llevar a cabo determinados procesos químicos.

Las propiedades de los nanorreactores están fuertemente ligadas a su estructura (B. Liu, Wang, et al., 2013; B. Liu, Yu, et al., 2013; Mitsudome et al., 2015). Un nanorreactor es un espacio de dimensiones nanométricas físicamente delimitado (Figura 5). La síntesis de materiales capaces de aislar procesos a micro y nano-escala pretende en un principio imitar el comportamiento de la célula, en donde, la estructura de la misma, delimita los procesos que suceden en su interior (Vriezema et al., 2005).

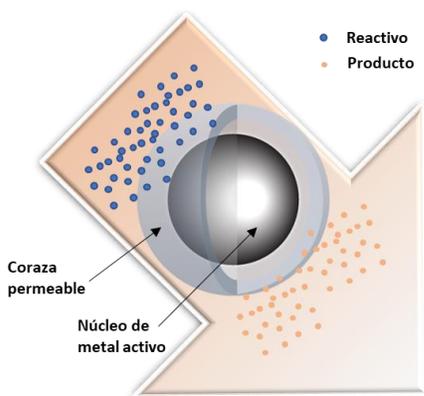


Figura 5. Concepto general de nanorreactor.

Dadas sus propiedades los nanorreactores pueden ser considerados como catalizadores nanoestructurados. En general, un catalizador es una sustancia capaz de aumentar la velocidad de una reacción química. En la mayor parte de los procesos industriales es necesario el uso de catalizadores para optimizar la obtención de productos específicos. Los catalizadores no solamente aceleran una reacción química sino también permiten la obtención preferencial de ciertos productos de mayor valor comercial sobre otros de menor valor (Fogler H. Scott, 2008). Los catalizadores en términos generales pueden ser clasificados como:

- Homogéneos: Los catalizadores y los reactivos se encuentran en el mismo estado de agregación.

- Heterogéneos: Los catalizadores (normalmente en fase sólida) se encuentran en diferente estado de agregación que los reactivos (Levenspiel, O., 1986; Missem, Mims, & Saville, 1999).

En general, los catalizadores heterogéneos pueden a su vez ser clasificados en como másicos (toda su masa tiene propiedades catalíticas) y soportados (el material responsable de la catálisis se encuentra dispersado en un sólido con elevada área superficial)(Deutschmann, Knözinger, Kochloefl, & Turek, 2011). Una de las características más relevantes para los catalizadores heterogéneos es la estabilidad de sus propiedades bajo condiciones de reacción, de manera que, se prolongue su tiempo de vida útil y, en consecuencia, se aumente su rentabilidad. La mencionada estabilidad catalítica para los catalizadores soportados, se ve comprometida debido a la posible sinterización de la fase activa dispersada. En este sentido, los nanorreactores pueden ser clasificados como un tipo de nanorreactores heterogéneos soportados, en donde, la cápsula del nanoreactor actúa como un soporte y el núcleo como la fase activa. Sin embargo, dadas sus propiedades estructurales, la estabilidad de la fase activa (núcleos) es aumentada debido al aislamiento físico dentro de las cápsulas.

Los nanorreactores pueden clasificarse como, poliméricos (núcleo y coraza de origen polimérico), inorgánicos (núcleo y coraza inorgánicos) e híbridos (núcleo inorgánico y coraza polimérica). Como se muestra en la Figura 6, los nanorreactores también pueden ser diferenciados entre sí en función de su estructura: yolk-shell, multipared, tipo frambuesa y tipo cascabel por mencionar algunas.

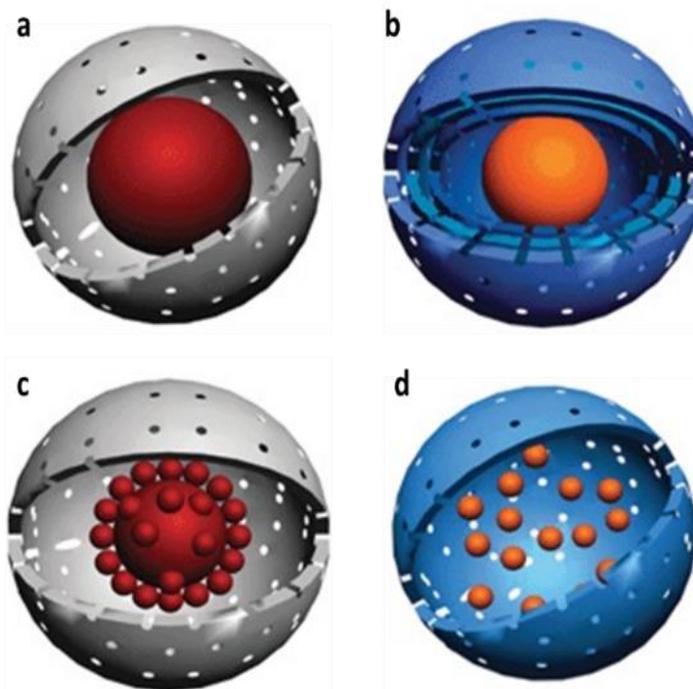


Figura 6. Nanorreactores con estructuras tipo yolk-Shell (a), multicoraza (b), frambuesa (c) y multinúcleos (J. Liu et al., 2011).

1.2.1. Aplicaciones de nanorreactores

Los nanorreactores son utilizados en algunos casos, como materiales para electrodos de celdas solares (Jiang Du et al., *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 6914), así como para la construcción de sensores (Prabhakar Rai et al., *Nanoscale*, 2014, 6, 8292), en ambos contextos la estructura de los nanorreactores juega un papel fundamental, ya que permite aumentar la estabilidad de los materiales y, modular el flujo de especies hacia y desde el interior del nanoreactor, tal característica, concede una gran selectividad, en el caso de los sensores, y una sobresaliente estabilidad, en el caso de los electrodos (Figura 7).

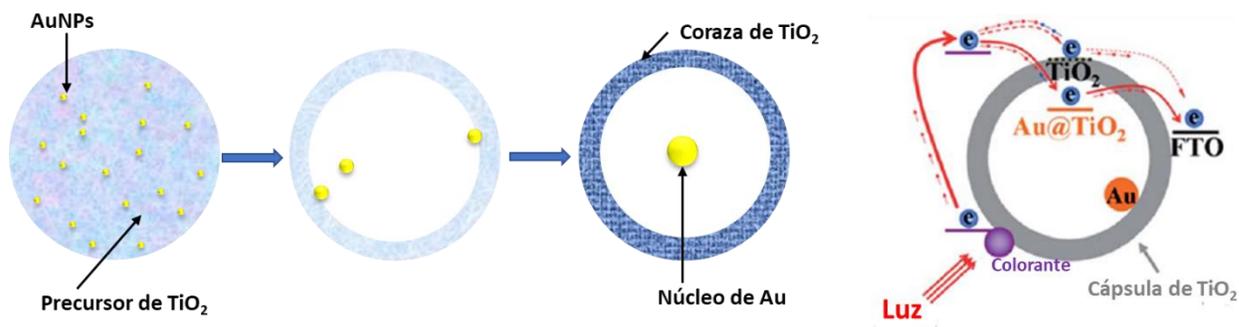


Figura 7. Nanorreactor como material de electrodo para celdas solares sensibilizadas con colorantes (Du, Qi, Wang, & Tang, 2012).

Por último, los nanorreactores, son ampliamente utilizados como catalizadores debido, especialmente, a su elevada estabilidad (Dai et al., 2010, 2012; Evangelista et al., 2015; Güttel, Paul, & Schüth, 2011; Lee, Park, Bang, & Song, 2008; L. Li et al., 2016; Lu, Teranishi, Asakura, Miyake, & Toshima, 1999; Wu, Chen, Yoon, & Yu, 2010). El aumento en la estabilidad de un catalizador, conlleva a una prolongación de su vida útil y, en consecuencia, a un mayor rendimiento del mismo. Tal impacto, resulta fundamental, toda vez que, muchos de los catalizadores heterogéneos más utilizados son sintetizados a partir de metales preciosos (ver Figura 8).

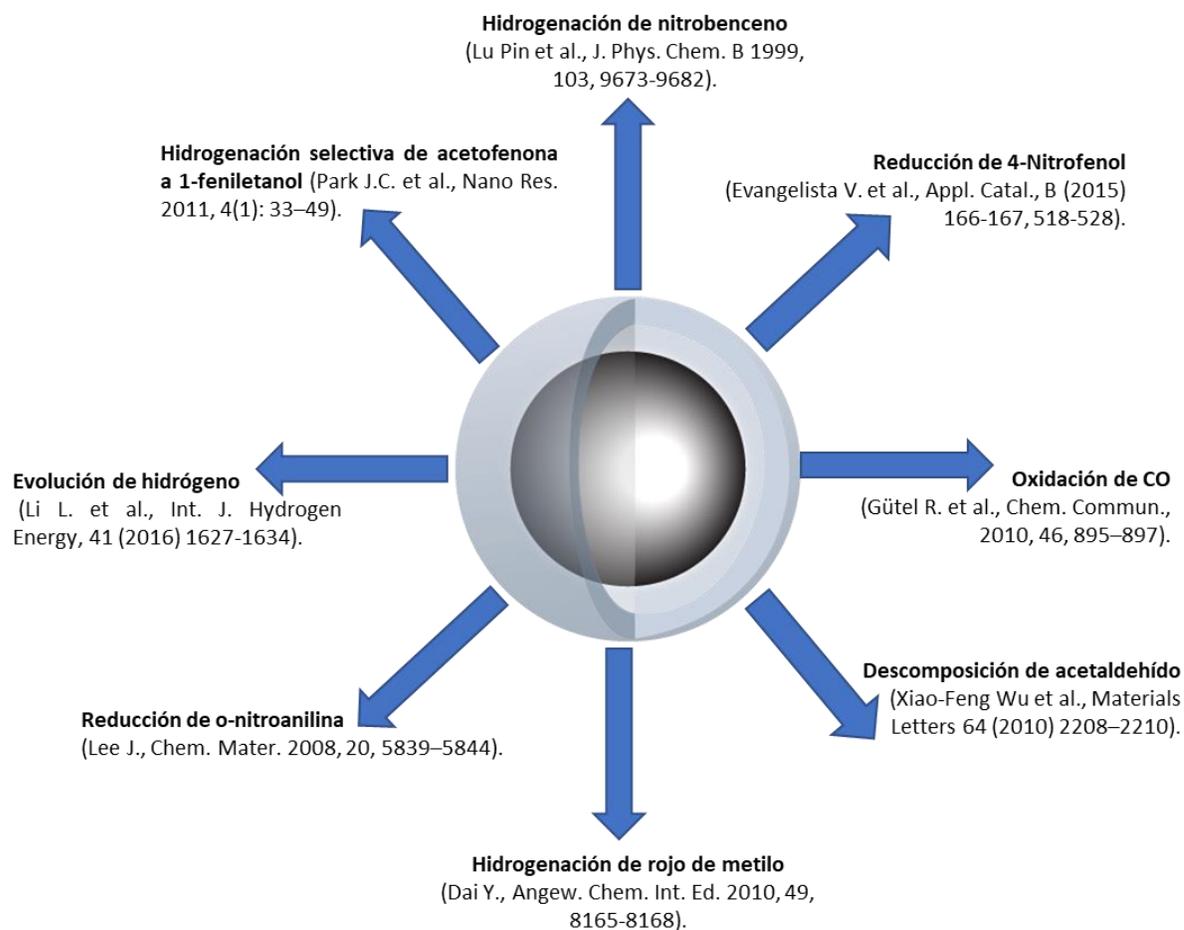


Figura 8. Aplicación de Nanorreactores en la catálisis.

Sumado a ello, varios sistemas (Park & Song, 2011) han incorporado a dichos nanorreactores las propiedades magnéticas, las cuales permiten una recuperación eficiente de los materiales, desde la mezcla de reacción, aumentando así, una de las principales ventajas que presentan los catalizadores heterogéneos para con los homogéneos (Figura 9).

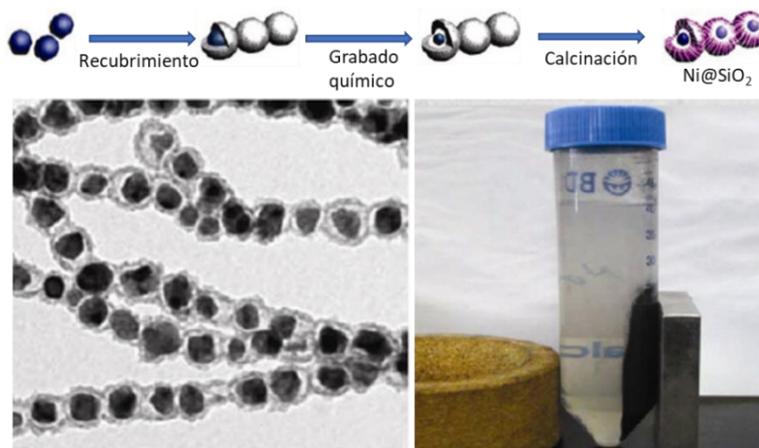


Figura 9. Nanorreactores Ni@SiO₂ con propiedades magnéticas (Park & Song, 2011).

En vista de lo antes mencionado, la síntesis de nanorreactores constituye un tema de gran interés desde los puntos de vista académicos e industriales. Sin embargo, la obtención eficiente de estos materiales a la fecha, aun presenta diversas dificultades.

1.2.2. Técnicas de síntesis de nanorreactores

La desventaja principal que presentan los nanorreactores tipo yolk-shell radica esencialmente en su síntesis, la cual es bastante rigurosa y presenta una baja eficiencia.

La variedad de aplicaciones de los nanorreactores, así como su desempeño incentiva la investigación en lo que respecta a la síntesis de los nanorreactores. Debido a su alto costo, así como a la dificultad que representa su elaboración, la síntesis de los nanorreactores es, al momento uno de los principales obstáculos para la comercialización de estos materiales. La optimización de la síntesis de nanorreactores constituye un reto importante, tanto científico como tecnológico.

1.2.2.1 Síntesis mediante química coloidal

Usualmente la síntesis de nanorreactores tipo yolk-shell es llevada a cabo mediante técnicas de química coloidal. El control de dicha síntesis es a menudo complicado y requiere de diversos procesos de separación con el fin de asegurar un material con propiedades y estructura homogéneas (ver Figura 10). Por otra parte, este método conlleva diversos pasos durante los cuales existe pérdida de material, esto aumenta la complejidad del método de síntesis y disminuye su eficiencia (Evangelista et al., 2015).

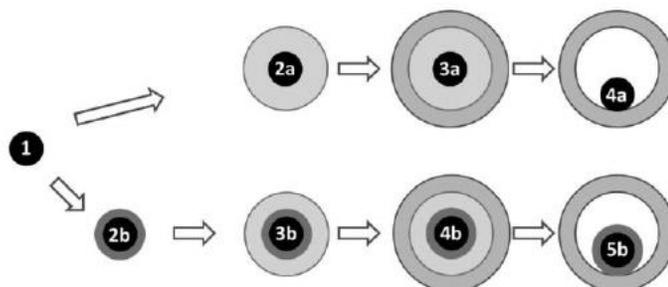


Figura 10. Síntesis mediante química coloidal de los nanorreactores Au@TiO₂ (arriba) y Au-TiO₂@ZrO₂ (abajo). 1: Au coloidal; 2a: Au@SiO₂; 3a: Au@SiO₂@TiO₂; 4a: Au@TiO₂; 2b: Au@TiO₂; 3b: Au@TiO₂@SiO₂; 4b: Au@TiO₂@SiO₂@ZrO₂; 5b: Au-TiO₂@ZrO₂ (Güttel et al., 2011).

A su vez, existen algunas técnicas que permiten optimizar ciertos parámetros en la síntesis como es el mezclado de las especies (Tsunoyama, Sakurai, Negishi, & Tsukuda, 2005) y la síntesis de nanopartículas de manera eficiente altas temperaturas (Cui et al., 1998).

1.2.2.1. Síntesis mediante aspersion pirolítica

Por otra parte, recientemente se han propuesto nuevas y más eficientes rutas de síntesis para la obtención de nanorreactores, tal es el caso de la síntesis por aspersion pirolítica y la síntesis asistida por el método hidrotérmal. En el caso de la síntesis mediante aspersion pirolítica, existen reportes (Hu, Ding, & Li, 2011; Kim, Kang, Choi, Kim, & Lee, 2014; Zhong, Kwok, & Mangolini, 2015) que refieren a la obtención de materiales con estructura tipo núcleo@coraza y de latente aplicación para el campo de la catálisis (Figura 11). Sin embargo, al momento aún falta optimizar el volumen de producción de los nanorreactores, considerando que, los nanorreactores que son obtenidos mediante este método son bastante

homogéneos y con una estructura y tamaños óptimos, pero la velocidad de producción y recuperación de los materiales aun representa un reto a superar.

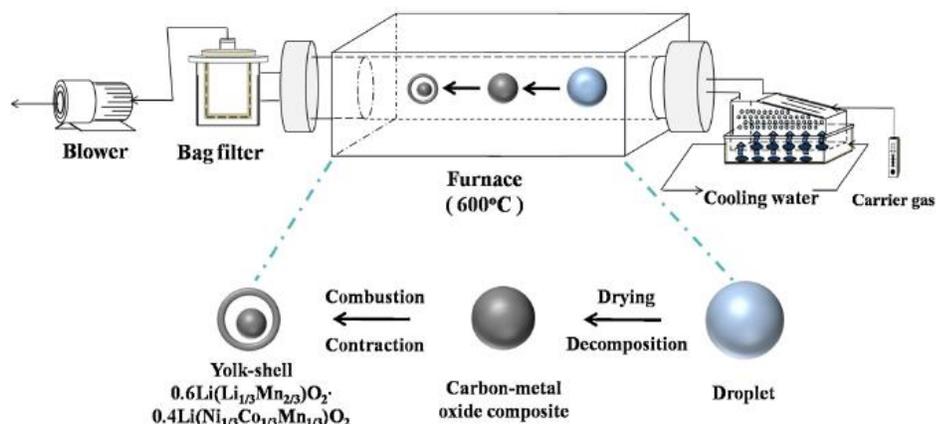


Figura 11. Diagrama de síntesis de estructuras tipo yolk-shell mediante el método de aspersión pirolítica (Kim et al., 2014).

Por otra parte, el método hidrotermal presenta una aproximación simple y reproducible para la síntesis de nanorreactores. La cantidad de material obtenido, el tiempo de la síntesis y la escalabilidad del proceso lo vuelven una opción viable para la síntesis de nanorreactores.

1.2.2.3. Síntesis asistida por el método hidrotermal

Por definición se denomina proceso hidrotermal al conjunto de reacciones que ocurren bajo condiciones de alta presión y temperatura ($>100^\circ\text{C}$, $>1\text{ atm}$) en solución acuosa dentro de un sistema cerrado (Yoshimura 1994). El método hidrotermal aprovecha el equilibrio-líquido vapor del agua a altas presiones y temperatura, para solubilizar especies poco solubles a temperatura ambiente. Este método ha sido ampliamente utilizado para crecimiento cristalino de diferentes materiales como el cuarzo.

En la Figura 12 se muestra como Cong Min Fan y colaboradores emplean el método hidrotermal para la síntesis de nanorreactores tipo yolk-shell de $\text{CeO}_2@\text{CeO}_2$, aun así, estos sistemas tienden a ser bastante heterogéneos. Jiang Du et al. utilizan una mezcla de agua y etanol con el fin de modificar las condiciones hidrotermales en el interior de la autoclave. Estos materiales han sido sintetizados por este método probando un buen desempeño en celdas solares tipo Gratzel (Du et al., 2012).



Figura 12. Síntesis en condiciones hidrotermales de nanoesferas tipo yolk-shell de CeO_2 (C.-M. Fan et al., 2012).

Recientemente se han publicado diversos trabajos en los que se sintetizan nanorreactores con estructura yolk-shell a partir de nanopartículas metálicas y precursores de óxidos metálicos utilizando el método hidrotermal (ver Figura 13). En general el método permite crecer una coraza de óxido metálico alrededor de partículas metálicas previamente sintetizadas y estabilizadas (N. Zhang, Fu, & Xu, 2011; X. Zhang et al., 2012). El método hidrotermal permite obtener diversos sistemas, con propiedades de gran interés para el campo de la catálisis (Du et al., 2012; Güttel et al., 2011; Qi et al., 2012; Rai et al., 2014; Zeng et al., 2013).

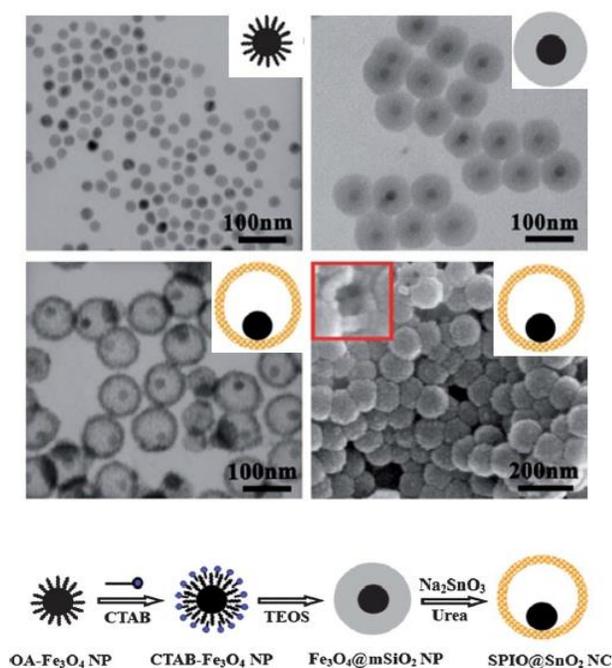


Figura 13. Micrografías TEM de nanopartículas de Fe_3O_4 estabilizadas (izquierda arriba), $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ tipo core-shell (derecha arriba), $\text{Fe}_3\text{O}_4@SnO_2$ tipo yolk-shell (izquierda abajo) y micrografía SEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SnO_2$ tipo yolk-shell (derecha abajo) y su diagrama de síntesis (X. Zhang et al., 2012).

En el trabajo de Zhang et al. 2011 (ver Figura 14) se sintetizaron nanorreactores $\text{Pt}@CeO_2$ con dos estructuras diferentes (Core-shell y yolk-shell) las cuales fueron obtenidas variando la concentración del precursor de óxido de cerio.

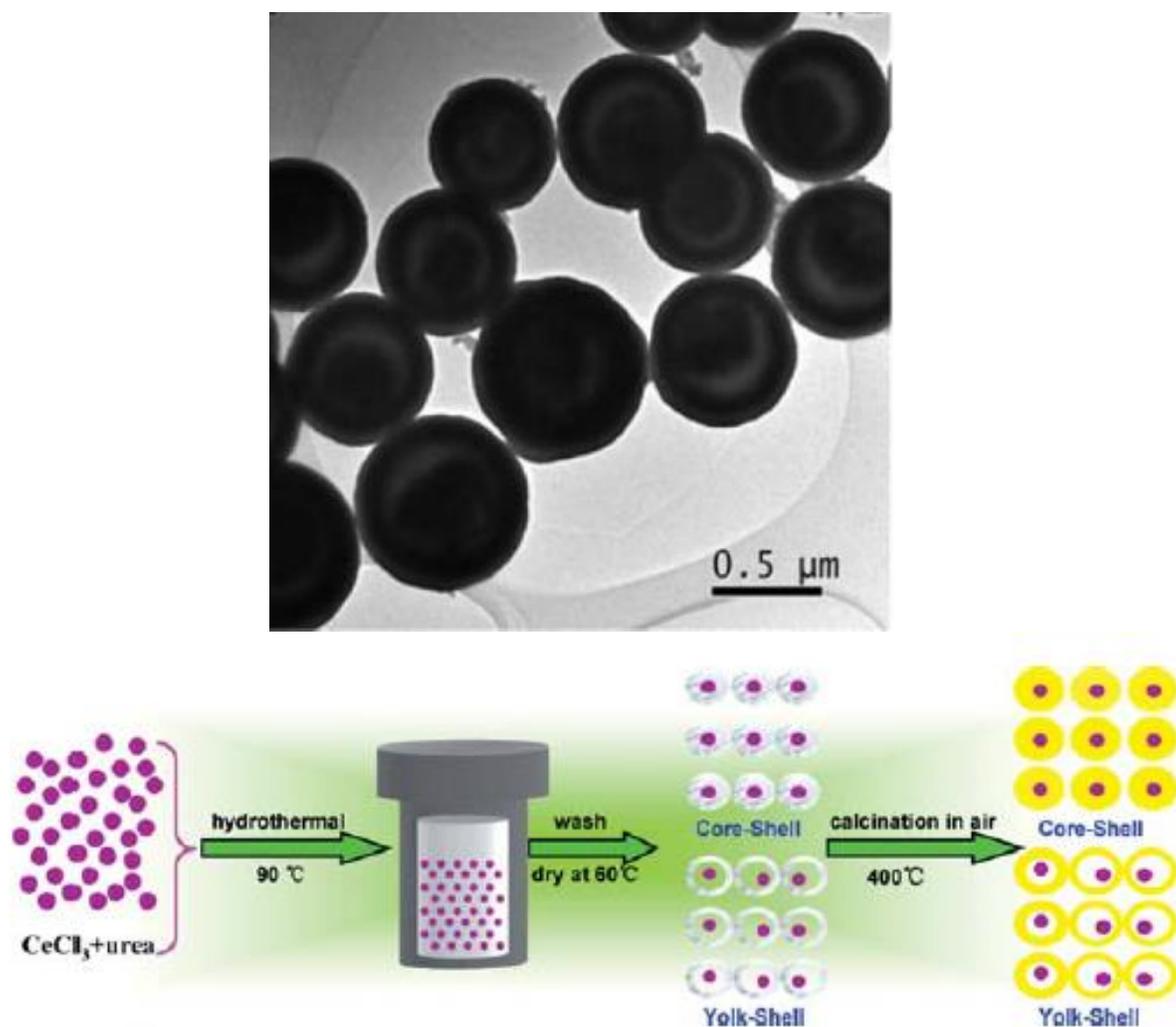


Figura 14. Micrografías TEM de nanorreactores Pt@CeO₂ tipo yolk-shell y su diagrama de síntesis (N. Zhang et al., 2011).

Cabe señalar que, en todos los trabajos antes mencionados, la síntesis de los nanorreactores se llevó a cabo a partir de nanopartículas previamente preparadas y estabilizadas, por lo que se requiere más de una etapa para la formar el nanoreactor. Es de esperarse que la disminución en el número de etapas que involucran la síntesis de los nanorreactores derivará en un aumento en la eficiencia de dicha síntesis. En este sentido, Jian Qi et al. ((Qi et al., 2012) propone utilizar un método hidrotérmal para la síntesis de nanorreactores Au@CeO₂ tipo núcleo-coraza en un solo paso (Figura 15). Aun así, las estructuras logradas en dicho trabajo son del tipo core-shell, las cuales, aunque son de gran interés en reacciones que involucran moléculas de tamaños pequeños (oxidación de CO y reducción de NO entre otras), no presentan un buen desempeño en reacciones con moléculas de mayor tamaño (reducción de 4-nitrofenol y

reacciones de química fina) debido al transporte limitado de masa desde y hacia el núcleo del nanorreactor.

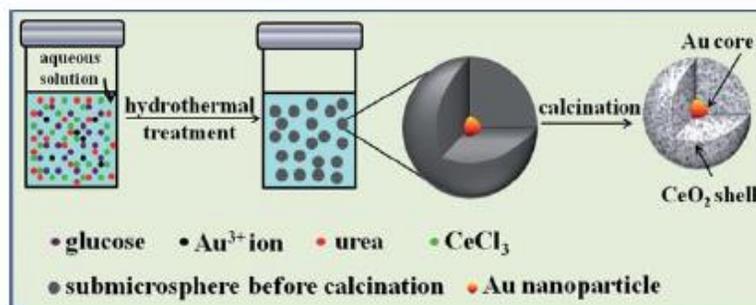


Figura 15. Esquema de síntesis de Au@CeO₂ tipo core-shell (Qi et al., 2012).

Por otra parte, se ha reportado la síntesis de nanorreactores con estructura tipo yolk-shell asistida por el método hidrotérmico por dos etapas (Z. Wang, Li, Han, & Gu, 2014; Jun Zhou, Xu, Sun, He, & Jiao, 2015). El encapsulamiento de AuNPs dentro de esferas de carbón mediante el método hidrotérmico, permite obtener materiales base que, a su vez sirven como plantilla para la fabricación de nanorreactores (Figura 16).



Figura 16. Método de síntesis de nanorreactores a partir de Au NPs encapsuladas en carbón (Z. Wang et al., 2014).

Dada su simplicidad y alta eficiencia, derivado del aislamiento de todos los componentes dentro de un recipiente hermético, la síntesis de nanorreactores asistida por el método hidrotérmico resulta de especial utilidad e interés.

1.2.3. Rutas de síntesis de nanorreactores

Como se ha mostrado con anterioridad existen una gran variedad de técnicas para la síntesis de nanorreactores. No obstante, las mencionadas técnicas de síntesis de pueden clasificarse en dos rutas principales:

1. De abajo hacia arriba (Bottom-up): Desde el interior hacia el exterior, primero se sintetiza el núcleo (nanopartícula metálica) e inmediatamente después este es recubierto para dar paso a la coraza o cápsula (Du et al., 2012; Z. Wang et al., 2014; N. Zhang et al., 2011).
2. De arriba hacia abajo (Top-down): Primero se construye la coraza y después se genera el núcleo. En este caso se forman esferas huecas de un material poroso y posteriormente se difunde hacia su interior los precursores de las nanopartículas, los cuales serán reducidos a su estado metálico en el interior de la cápsula (C.-M. Fan et al., 2012; Qi et al., 2014).

1.2.4. Materiales de interés para nanorreactores

Dentro de la catálisis, es bien sabido que la naturaleza del núcleo metálico, así como su tamaño y forma juegan un papel fundamental en las propiedades de un catalizador. En este sentido, el oro constituye uno de los sistemas más versátiles, debido a la gran variedad de reacciones que son catalizadas por este material. Haruta y colaboradores (Haruta, Kobayashi, Sano, & Yamada, 1987) demuestran que la actividad catalítica de las partículas metálicas se incrementa considerablemente al disminuir su tamaño, desafortunadamente las nanopartículas metálicas son muy inestables y tienden a aglomerarse entre sí. En 1953 Turkevich y colaboradores (Enustun & Turkevich, 1963) reportaron un método de síntesis de nanopartículas de oro por medio de la reducción de sales inorgánicas y su posterior estabilización con algunos surfactantes (Figura 17).

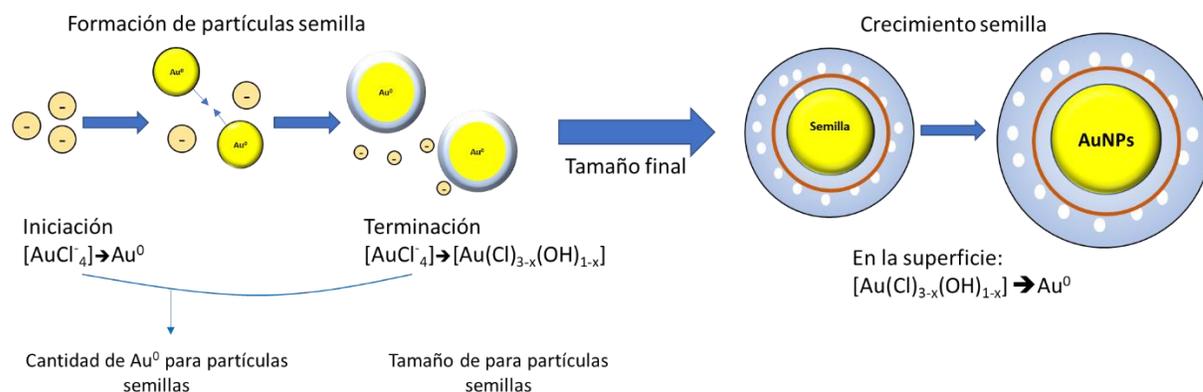


Figura 17. Mecanismo de formación de AuNPs mediante el método Turkevich (Wuithschick et al., 2015).

Por otra parte, las nanopartículas de Pd han sido ampliamente investigadas (Dash, Dehm, & Scott, 2008; M. Fan, Long, Zhu, Hu, & Dong, 2018; R. Li et al., 2018; S. Liu et al., 2018; Papp, Patakfalvi, & Dékány, 2007; Selishchev et al., 2018), especialmente para reacciones en centradas en la interacción con el hidrógeno. Además, en los últimos años se han publicado diversos artículos en los cuales se presentan sistemas de nanopartículas bimetálicas de AuPd (H.-L. Chen, Su, & Chen, 2012; L.-X. Chen, Jiang, Wang, Chen, & Feng, 2016; Q. Chen, Xin, & Zhu, 2015; Olmos et al., 2016; Tuteja, Nishimura, & Ebitani, 2016; Z. Zhang, Wang, Li, & Dai, 2014), en ellos en general, suelen presentar mejores propiedades catalíticas que las asociadas a nanopartículas monometálicas de Au o Pd. Aun cuando, a la fecha se han reportado algunos trabajos que muestran la síntesis de catalizadores AuPd soportados en CeO_2 , por el momento no se ha reportado la síntesis de nanorreactores con núcleo de AuPd y coraza de CeO_2 .

Los trabajos de (C.-M. Fan et al., 2012; Güttel et al., 2011) entre otros demuestran que, la actividad catalítica, estabilidad y transporte de reactivos y productos, se ven potenciadas en los nanorreactores debido a su tamaño, estructura y naturaleza química.

Dentro del campo de la catálisis, las reacciones de química fina son de especial importancia dado el alto valor agregado de los productos derivados de dichas reacciones. Dichas reacciones precisan contar con una porosidad determinada (mesoporosidad) en la cápsula esto para lograr un transporte adecuado de los reactivos y productos. Dentro de dicho grupo de reacciones se encuentra la reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol, la cual es ampliamente utilizada como reacción modelo para la reducción de nitrocompuestos (Boronat et al., 2007; Shimizu et al., 2009; Shin, Cho, Choi, & Kim, 2012).

El 4-nitrofenol es un compuesto nitroaromático tóxico (Ceylan, Şişman, Yazıcı, & Altıkat, 2014; Xue, Gao, Gu, Luo, & Hu, 2013) que es utilizado de forma común en la industria química (M. Ahmaruzzaman & Gayatri, 2010; Md. Ahmaruzzaman, 2008; Bhatti, Toda, & Furukawa, 2002). Los enfoques desarrollados hasta el momento para la remoción del 4-nitrofenol en las aguas industriales residuales incluyen la adsorción en membranas (Jia, Jiang, & Wu, 2017; Ketpang, Oh, Lim, & Shanmugam, 2016) o materiales basados en carbono (Biswas M.N., 2005; Kumar, Kim, Park, Hong, & Kumar, 2017) y la reducción catalítica (Evangelista et al., 2015). Se ha encontrado que, los nanorreactores tipo yolk-shell (ver Figura 18), tienen una alta estabilidad y actividad catalítica para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol (B. Liu, Yu, et al., 2013).

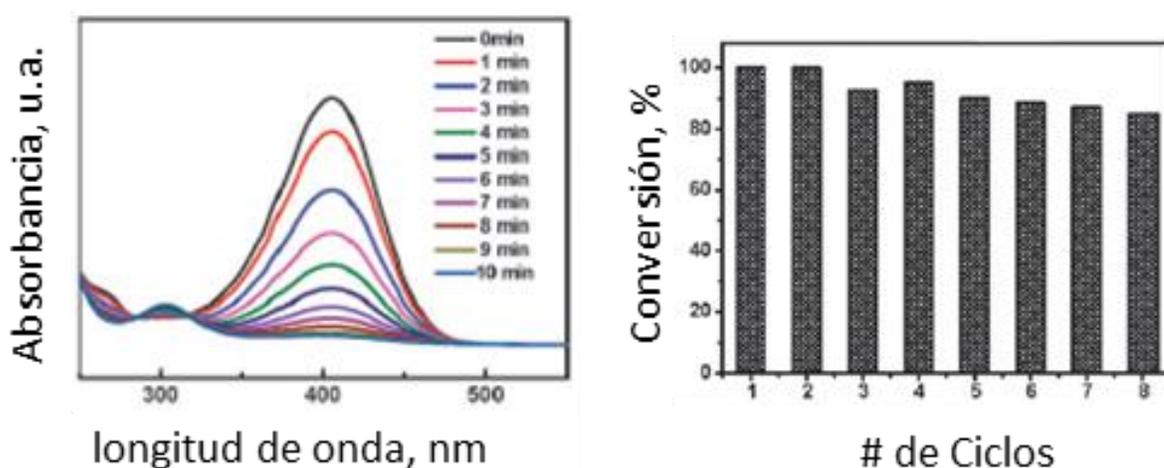


Figura 18. Estabilidad catalítica de nanorreactores Ag@CeO₂ en la reducción de 4-nitrofenol (B. Liu, Yu, et al., 2013).

El requerimiento de la mencionada mesoporosidad, lleva a la búsqueda de materiales que permitan, no solo estabilizar los sitios activos, sino también, permitir y controlar la entrada y salida de reactivos y productos desde y hacia el interior del nanorreactor. En este sentido, las nanoesferas huecas de óxidos metálicos, presentan una alternativa bastante viable. Estos materiales han sido estudiados debido a sus aplicaciones en los campos de las energías renovables (Ganesh et al., 2018), biomedicina (Piraman, Sundar, Mariappan, Kim, & Min, 2016), catálisis (Deng, Chen, & Chen, 2015; Evangelista et al., 2015; Z. Wang et al., 2014) y química ambiental (W. Xu et al., 2013; Jiabin Zhou, Wang, Zhang, & Yu, 2013; Jiabin Zhou, Zhang, Cheng, & Yu, 2012). Específicamente, el óxido de cerio (IV) es uno de los óxidos más estudiados en los campos de la catálisis y de la química ambiental debido a sus notables propiedades para ser utilizado como un soporte para catalizadores (M.-N. Guo et al., 2010; Nakajima, Kobayashi, Isobe, & Matsushita, 2011; Jun Zhou et al., 2015) y un adsorbente de contaminantes (W. Xu et al., 2013; Jiabin Zhou et al., 2013,

2012).Adicionalmente, se ha reportado que el tamaño promedio de los dominios cristalinos de las nanopartículas de óxido de cerio (IV) tiene un efecto claro sobre sus propiedades texturales, así como en su desempeño como catalizador durante la reacción de oxidación del CO (M.-N. Guo et al., 2010). Sumado a ello, Evangelista y colaboradores (Evangelista et al., 2015) probaron que, las nano-especies de ceria presentan un efecto promotor en la reducción catalítica del 4-nitrofenol al 4-aminofenol en presencia de nanorreactores Au-CeO₂@ZrO₂. Por otra parte, se sabe que para esferas huecas de alúmina (Jiabin Zhou et al., 2013) y óxido de hierro (Zhou et al., 2012) existe una alta afinidad en la adsorción del 4-nitrofenol. Sin embargo, hasta ahora las nanoesferas huecas basadas en ceria no han sido probadas en la adsorción del 4-nitrofenol.

Recientemente se reportó un método relativamente simple para sintetizar nanoesferas huecas de óxido de cerio (IV) (@CeO₂), por medio de tratamiento hidrotérmal (Qi et al., 2014). En dichas condiciones es posible describir el proceso de formación de las nanoesferas @CeO₂ como una combinación de varios pasos: i) formación de esferas densas de especies de cerio acomplejadas con especies de citrato; ii) hidrólisis de las especies de cerio a hidróxido de cerio insoluble; y finalmente, iii) construcción de nanoesferas huecas @CeO₂-Ce(OH)₃ a partir de las partículas de hidróxido de cerio previamente obtenidas (ver Figura 19).

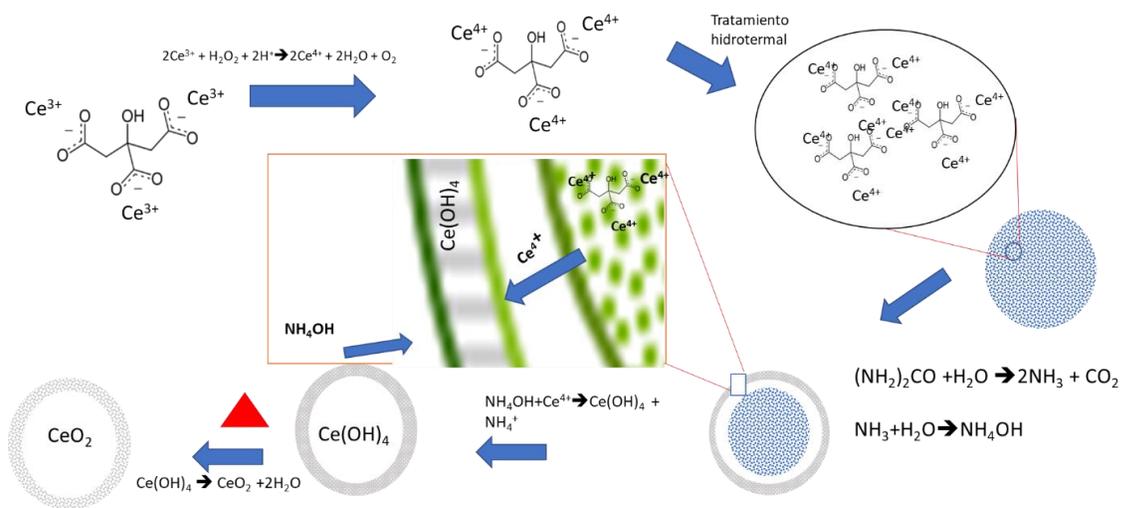


Figura 19. Mecanismo de formación de esferas huecas de CeO₂.

Por lo tanto, es posible considerar que la relación entre la tasa de las especies de hidróxido de cerio y la tasa de crecimiento de su tamaño puede ser controlada por la variación del contenido de las sales de cerio

y urea. A un contenido relativamente alto de urea, la tasa de aparición de especies de cerio parece predominar sobre su crecimiento, lo cual puede resultar en la formación de numerosas especies de cerio de un tamaño relativamente pequeño. Por el contrario, el uso de bajos contenidos de urea parece disminuir la tasa de formación de especies de hidróxido de cerio (IV), resultando en la formación de una cantidad relativamente pequeña de tales especies, pero con un tamaño mayor. De aquí que el tamaño final de las partículas de CeO_2 que conforman la pared de las nanoesferas huecas de CeO_2 pueda ser controlado por medio del contenido relativo de urea durante la síntesis hidrotermal.

1.3. Propuesta de trabajo

En general podemos considerar que, los nanorreactores sintetizados a partir de la ruta bottom-up presenta una elevada homogeneidad en lo que respecta a su núcleo. Sin embargo, dado que el nanorreactor será construido a partir de su componente menos estable (el núcleo), es posible esperar que, las condiciones para el recubrimiento del mismo se vean limitadas por dicha estabilidad. Tal situación, restringe a su vez, las características de la cápsula del nanorreactor. Sumado a ello, la manipulación de la estructura a través de la ruta bottom-up, requiere del uso de materiales de sacrificio (SiO_2 , Carbono) cuya remoción conllevará una pérdida de material, y por lo tanto una disminución en la eficiencia de síntesis.

Al mismo tiempo, la ruta top-down implica la formación de nanorreactores a partir de su componente más estable (su coraza). Teniendo esto en consideración, la formación de los núcleos metálicos mediante la impregnación de las cápsulas huecas puede ser llevada bajo condiciones menos limitadas.

Sumado a lo anterior, es preciso resaltar que, la eficiencia de producción de los nanorreactores estará fuertemente ligada a la eficiencia de obtención de las cápsulas huecas las cuales, en términos generales constituyen más del 90% de la masa de un nanorreactor. Además, la calidad de los materiales obtenidos estará determinado por la homogeneidad de sus estructuras.

En el trabajo presentado por (C.-M. Fan et al., 2012) se reporta la impregnación con HAuCl_4 (para la formación de AuNPs) de esferas de CeO_2 que, previamente contienen un núcleo de CeO_2 en su interior (ver Figura 10). Aun cuando, la estabilidad catalítica de estos materiales no fue reportada, es posible esperar que, la incorporación de material metálico en el interior de estas cápsulas, esté limitado por el núcleo de CeO_2 presente en el interior de las cápsulas previo a la impregnación de las mismas

Por otra parte, de acuerdo a lo reportado por (Qi et al., 2014), mediante el método hidrotermal, es posible obtener esferas huecas de CeO_2 , con estructuras altamente homogéneas. Además, de acuerdo a lo presentado en la Figura 18, la modificación del contenido relativo de urea durante el proceso hidrotermal, puede ayudar a controlar las propiedades de las nanoesferas a sintetizar.

En lo que respecta a la naturaleza de los núcleos metálicos, los mencionados sistemas de Au, AuPd y Pd han presentado excelentes propiedades catalíticas para distintas reacciones de interés. Asimismo, en el trabajo presentado por (Evangelista et al., 2015) se ha demostrado un efecto sinérgico entre las AuNPs y especies sub-nanométricas de CeO_2 .

Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se estudiará el efecto de la concentración de urea en las propiedades texturales de nanoesferas huecas de óxido de cerio, así como su interacción con el 4-nitrofenol y las nanoesferas @ CeO_2 . Posteriormente se pretende sintetizar nanorreactores tipo yolk-shell mediante la ruta de síntesis de arriba hacia abajo (top-down). Utilizando para ello las cápsulas de CeO_2 con diferentes propiedades estructurales y núcleos de metales preciosos con naturalezas químicas monometálicas (Au y Pd) y bimetálicas (AuPd).

Capítulo 2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad catalítica de nanorreactores con corazas de CeO_2 y núcleos de Au, AuPd y Pd.

2.2. Objetivos específicos

- Optimizar las condiciones de síntesis de nanoesferas huecas de CeO_2 mediante la técnica hidrotermal.
- Sintetizar nanoesferas huecas de CeO_2 con cristalinidad controlada.
- Obtener nanorreactores con estructura yolk-shell mediante la ruta de síntesis de arriba hacia abajo (top-down), usando Au, AuPd y Pd como núcleos y CeO_2 como coraza.
- Caracterizar las nanoesferas huecas de CeO_2 y los nanorreactores obtenidos (estructura, composición química, entre otras).
- Evaluar el desempeño catalítico de los nanorreactores en la reducción de 4-nitrofenol.
- Estudiar el papel de las nanoesferas huecas de CeO_2 como soportes de los nanorreactores en la reducción de 4-nitrofenol mediante el análisis de la adsorción de 4-nitrofenol.

2.3. Hipótesis

La síntesis asistida por el método hidrotermal permite la obtención eficiente de nanorreactores, catalíticamente activos en la reducción de 4-nitrofenol.

Capítulo 3. Metodología

3.1. Síntesis de esferas huecas de CeO₂

Las nanoesferas huecas @CeO₂ fueron sintetizadas en un tratamiento hidrotermal utilizando una autoclave de acuerdo a los procedimientos previamente reportados (Qi et al., 2014).

3.1.1. Materiales y reactivos

Para el proceso de síntesis se utilizaron los reactivos especificados en la Tabla 1. Todos los reactivos fueron utilizados sin ningún tipo de purificación.

Tabla 1. Reactivos utilizados para la síntesis de nanorreactores Au@CeO₂ y su respectivo papel.

Reactivo	Papel que desempeña en la síntesis
nitrate de cerio hexahidratado (Ce(NO ₃) ₃ *6H ₂ O (Sigma Aldrich)	Precursor de cerio
urea (N ₂ H ₄ CO) (Sigma Aldrich)	agente hidrolizante
citrate trisódico anhidro (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇) (Sigma Aldrich)	agente estructural
peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) (Fisher Chemical)	Agente Oxidante

En una síntesis típica, se disolvieron 0.52 g de urea en 85.5 ml de agua desionizada, entonces se agregaron 36 ml de una solución acuosa (10mM) de Na₃C₆H₅O₇ y agitando continuamente durante 10 minutos. A continuación, se agregaron 0.52 g de Ce(NO₃)₃*6H₂O sólido y la mezcla resultante se mantuvo en una agitación vigorosa constante por 15 minutos. Posteriormente se añadió 1 ml de H₂O₂ (30%) gota a gota a la solución previa durante 30 minutos. Finalmente, la mezcla resultante fue transferida a una autoclave de acero inoxidable revestida de Teflón con capacidad de 200 ml, y calentada a una temperatura de 180°C por 22 h. La muestra obtenida fue centrifugada y lavada 3 veces con agua desionizada, posteriormente secada a 80°C en aire por 2h.

Típicamente, el proceso de calentamiento para la síntesis hidrotérmal de nanoesferas huecas de ceria, consiste únicamente en un aumento de temperatura hasta 180°C. Teniendo en cuenta los procesos involucrados para la formación de las nanoesferas (ver Figura 19), se propuso modificar el perfil de calentamiento durante la síntesis hidrotérmal, con el fin de homogeneizar las características del producto final. De esta forma, la temperatura de la autoclave se elevó a 100°C y se mantuvo a esta temperatura por dos horas; en ese momento, la temperatura se elevó hasta 180°C y se mantuvo a dicha temperatura durante 18 h. La modificación en el perfil de calentamiento resultó en un aumento en la homogeneidad de las nanoesferas obtenidas (ver figuras TEM-histogramas).

Las muestras fueron sintetizadas variando la tasa de peso urea/nitrato de cerio (U/Ce) (0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 y 1.75) para ajustar las propiedades texturales de las nanoesferas finales. Una parte seleccionada de las muestras obtenidas de @CeO₂ se calcinó a 400°C en aire por 4 horas con el propósito de homogenizar su estructura cristalina.

3.2. Síntesis de nanorreactores mediante impregnación de esferas huecas de CeO₂ con precursores de núcleos metálicos

En función de la elevada densidad del óxido de cerio (IV) resulta recomendable emplear la técnica de síntesis del tipo top-down ya que la eficiencia de recuperación del material a sintetizar es bastante elevada. En una segunda instancia, se propone sintetizar nanorreactores a partir de la impregnación de las nanoesferas huecas de óxido de cerio (IV) preparadas de acuerdo a lo reportado por (C.-M. Fan et al., 2012).

3.2.1. Materiales y reactivos

En la Tabla 2 se presentan los reactivos utilizados durante la síntesis de nanorreactores Au@CeO₂, así como el papel que cada uno de estos juegan durante la síntesis.

Tabla 2. Reactivos utilizados para la síntesis de nanorreactores Au@CeO₂ y su respectivo papel.

Reactivo	Papel que desempeña en la síntesis
Ácido tetracloroáurico (HAuCl ₄ , Alfa-Aesar) 99.9%	Precursor del núcleo metálico
Cloruro de Paladio (II) (PdCl ₂ , Alfa-Aesar) 99.9%	Precursor del núcleo metálico
Borohidruro de Sodio (NaBH ₄ , Alpha-Aesar) 99.9%	Agente Reductor
Esferas huecas de óxido de cerio (IV)	Plantilla de nanorreactor

Los nanorreactores fueron sintetizados dispersando 0.2 g de @CeO₂ en 10 ml de H₂O desionizada. Posteriormente, se añadieron 3.0 mL de una solución 10 mM de HAuCl₄ la dispersión anterior. La mezcla de reacción se agitó magnéticamente durante 12 horas. Enseguida, se centrifugó la mezcla a 4000 rpm durante 10 minutos. El precipitado fue separado y redispersado en 10 ml de H₂O desionizada. Posteriormente, se agregaron 10 ml de una solución 0.1 M de NaBH₄ a la dispersión y se agitó de forma vigorosa durante 15 minutos. Finalmente, la suspensión (color morado claro) fue separada por centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos y lavada con agua desionizada, para ser secada a 80°C durante 12 horas, obteniendo un polvo de color morado claro. El procedimiento anterior fue repetido variando el contenido metálico de la mezcla (1.5 ml de HAuCl₄ 10mM + 1.5 ml de PdCl₂ 10 mM y 3.0 mL de PdCl₂ 10 mM), con el fin de obtener nanorreactores con núcleos de Au (color morado claro), AuPd (color gris oscuro) (proporción molar 1:1) y Pd (color café claro).

3.3. Caracterización fisicoquímica de esferas huecas (@CeO₂) y de nanorreactores (M@CeO₂)

La estructura de los materiales fue analizada por microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizando un microscopio JEOL JEM-2010 con un detector XMAX OXFORD. Antes del análisis las muestras fueron dispersadas en 2-propanol y una gota fue depositada en una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono. Se midieron más de 100 especímenes para determinar el tamaño promedio de las nanoesferas @CeO₂. Las fases cristalográficas de las nanoesferas @CeO₂ se examinaron utilizando difracción de rayos X en un difractómetro X'pert MPD (Philips) utilizando radiación CuK_α (0.154 nm). La estructura porosa de

las muestras preparadas fue determinada por mediciones de adsorción de nitrógeno en un dispositivo TriStar II-3020 (Micromeritics). Antes del análisis, las muestras fueron tratadas en vacío (10^{-3} torr) a 300°C por cuatro horas utilizando un sistema de desgasificación VacPrep 061-Sample (Micromeritics). El área superficial específica fue estimada utilizando el modelo Brunauer Emmet Teller (BET). La distribución del tamaño de poro fue determinada con el modelo Barret Joined Halenda (BJH). El tamaño promedio de poro y el volumen de poros fue estimado basados en las ramas de desorción de cada isoterma de la fisisorción de nitrógeno.

Las propiedades ópticas y electrónicas de las muestras (recién preparadas o después del tratamiento térmico), antes y después de la adsorción de 4-nitrofenol se estudiaron por medio de espectroscopia UV-visible. Los espectros de UV-visible se obtuvieron utilizando un equipo proveído por Avantes: espectrómetro Avaspec-2048 UV-visible equipado con una fuente de luz AvaLight-DHS y una esfera de integración AvaSphere-30. Se utilizó MgO en forma de polvo como muestra de referencia. La interacción del 4-nitrofenol con la superficie de las nanoesferas @CeO₂ fue evaluada por espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) y Raman antes y después de la adsorción de 4-nitrofenol. Para lo anterior se utilizó un espectrómetro FT-IR Nexus-760 (Thermo Scientific) con una celda de reflectancia difusa (Harrick) y un sistema Raman AvaSpec-ULS2048LTEC-USB2 (Avantes) equipado con dos diodos laser de temperatura controlada (potencias 500 mW, y una longitud de onda de excitación de 525 nm y 785 nm).

El tamaño promedio de las nanoesferas huecas de CeO₂ y los nanorreactores así como el potencial ζ de dichos sistemas, fue evaluado mediante la técnica de Análisis de dispersión de luz dinámica (DLS), para lo cual se utilizó un equipo Zeta-sizer model 7.2 (Malvern).

3.4. Evaluación de la adsorción de 4-nitrofenol sobre esferas huecas de CeO₂

La cinética del 4-nitrofenol fue medida *in situ por* medio de espectroscopia UV-Vis en modo de transmitancia, utilizando el espectrómetro previamente descrito. El equipo estaba equipado con un soporte de temperatura regulada (CUV-UV/VIS-TC, Avantes) la cual proporciona tanto control de temperatura como agitación magnética a la solución dentro del recipiente. En un experimento típico, se agregan 300 μL de una suspensión acuosa de @CeO₂ (1 mg/ml) (tratado ultrasónicamente durante 30 min antes del experimento) a 3.7 mL de agua desionizada dentro de una celda de cuarzo (camino óptico de 10

mm) a 30°C. Entonces se agregan a la mezcla 10 µL de una solución de 4-nitrofenol (30 mM). Los espectros UV-Vis fueron registrados cada 5 s durante 3000 s. La cinética de adsorción del 4-nitrofenol fue monitoreada por el decaimiento de la intensidad del pico característico del 4-nitrofenol a 315 nm bajo agitación vigorosa (1100 rpm) (la concentración del 4-nitrofenol en la solución fue evaluada utilizando una curva de calibración, ver Anexo A). La validez de la metodología utilizada, se especifica en el anexo C.

Se estimó la cantidad de 4-nitrofenol adsorbido utilizando la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{W} \quad (1)$$

Donde, q_t es la cantidad de 4-nitrofenol adsorbido por gramo de @CeO₂ a un tiempo t ; C_0 es la concentración inicial de 4-nitrofenol, C_t es la concentración presente de 4-nitrofenol a un tiempo t , V es el volumen de la mezcla y W es la carga de @CeO₂.

Las isothermas de la adsorción de 4-nitrofenol se estudiaron como sigue: en un matraz de 25 ml, se colocaron 18 mL de una solución acuosa de 4-nitrofenol con diferentes concentraciones a intervalos de 5-1000 mg/L y 2 mL de una suspensión acuosa de @CeO₂ (1 mg/ mL) previamente sonicada por 15 min. La mezcla fue agitada magnéticamente (300 rpm) a temperatura ambiente durante 24 h. Finalmente la muestra de @CeO₂ fue separada por centrifugación (4000 rpm) y se determinó la concentración de 4-nitrophenol en la solución final por medio de espectroscopia UV-Vis en modo de transmitancia. La cantidad de 4-nitrophenol adsorbido en equilibrio fue calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (2),$$

Donde, q_e es la cantidad de 4-nitrofenol adsorbido por gramo de @CeO₂ en equilibrio; C_0 es la concentración inicial del 4-nitrofenol, C_e es la concentración de 4-nitrofenol en la solución en equilibrio, V es el volumen de la mezcla y W es la carga de @CeO₂.

El contenido metálico de los nanorreactores fue determinado mediante el análisis de plasma inductivamente acoplado con espectroscopía de emisión óptica (ICP-OES). Para ello se utilizó un equipo Vista Pro (Varian). Se prepararon tres soluciones patrón con concentraciones iguales a 1, 5 y 10 ppm, para la calibración del análisis.

La preparación de las muestras de nanorreactores se llevó a cabo de la siguiente manera. Típicamente, se pesaron de 12 a 20 mg de muestra y fue digerida durante 24 horas en medio ácido (1 ml de HNO₃ (70%) y 1ml de HCl (30%)) (primera dilución). Posteriormente se tomó 1 ml de la solución anterior y se diluyó en agua con una proporción 1:25 (segunda dilución). La concentración de Au y Pd fue determinada a partir del análisis de la segunda dilución.

3.5. Evaluación catalítica de nanorreactores en la reducción de 4-nitrofenol

Los nanorreactores obtenidos fueron probados en la reacción de reducción de 4-nitrofenol (4-NP) con un exceso de NaBH₄, a temperatura controlada (20, 25, 30, 40, 50 y 60°C). Típicamente, las soluciones recién preparadas de 4-NP (0.01 mL, 30 mM) y NaBH₄ (3.7 mL, 1 mM) fueron mezcladas en una celda de cuarzo (de 1 cm de paso de la luz, con volumen de 4 mL) con H₂O desionizada (0.29 mL) por 15 minutos bajo agitación magnética a 1200 RPM. Después, con una micropipeta se inyectaron a la mezcla entre 0.028-0.1 mL (aproximadamente 5×10^{-3} μ mol de material metálico) en suspensión acuosa, ésta última, fue previamente dispersada en ultrasonido 30 minutos antes de su inyección. El progreso de la reacción se monitoreo in situ por espectroscopia de UV -Vis en modo transmitancia, usando equipo proveído por Avantes tales como el espectrometro Avaspec-2048 UV-Vis, la fuente de luz Avalight-DHS y portaceldas CUV-UV/VIS-TC aislado, con control de temperatura y agitación, como se representa en la Figura 19. Exclusivamente fueron utilizados agitadores magnéticos con superficie lisa para disminuir el efecto de las burbujas de H₂ en las mediciones, las cuales se producen y pueden ser acumuladas en las paredes de la celda e inclusive en el agitador. Los espectros fueron colectados cada 2 segundos hasta el consumo total del 4-NP correspondiente, según la desaparición de su señal característica a 400 nm en los espectros de UV-Vis. Los reactivos utilizados durante las pruebas de actividad son de grado reactivo proveídos por Sigma-Aldrich.

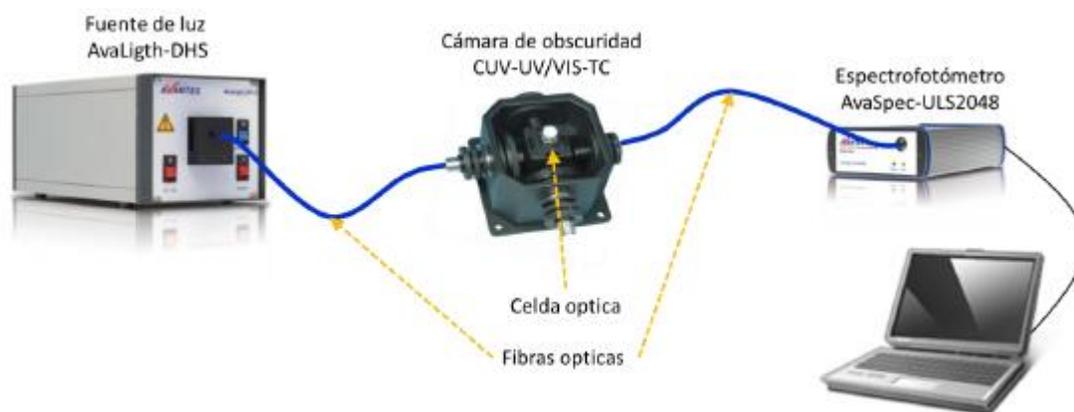


Figura 20. Configuración del equipo experimental utilizado para las mediciones por espectrometría de UV-Vis en modo transmitancia.

3.5.1. Modelo de pseudo-primer orden aplicado a la reducción de 4-nitrofenol

En la Figura 21 se presenta la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol y sus correspondientes espectros de absorción en de luz en el rango UV-Visible. Para esta reacción la velocidad de reacción será determinada por las concentraciones de los reactivos en este caso 4-nitrofenol y borohidruro de sodio (NaBH_4).

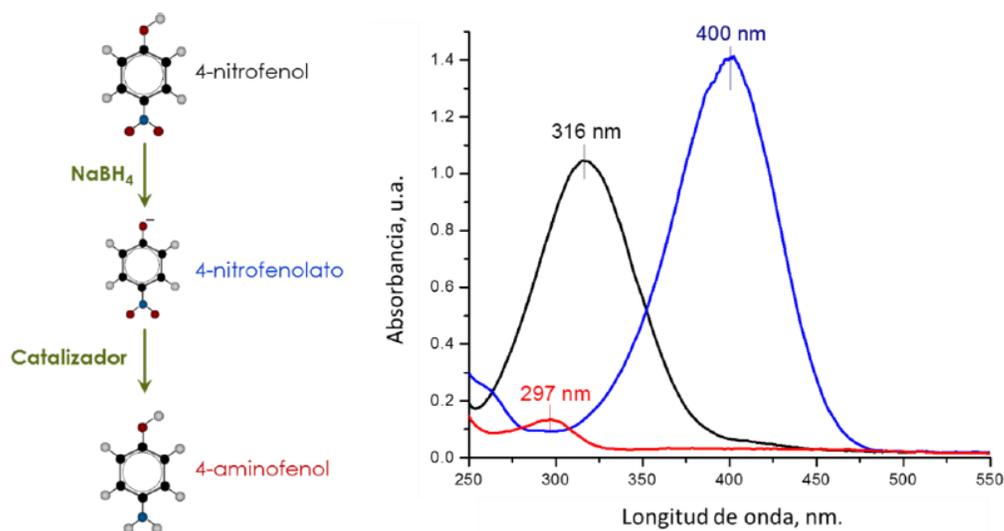


Figura 21. Secuencia de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol (izquierda) y sus correspondientes espectros de UV-Vis (derecha).

Para determinar la actividad catalítica de cada uno de los nanorreactores a analizar, se utilizó el modelo de pseudo-primer orden. Este modelo permite reducir el orden de la reacción mediante el aumento relativo de uno de los reactivos involucrados en la reacción, de la siguiente manera:

$$-\frac{dC_{Np}}{dt} = K C_{Np} C_{NaBH_4} \quad (3)$$

En donde, K es la constante de velocidad de reacción, y C_{Np} y C_{NaBH_4} son las concentraciones de 4-nitrofenolato y $NaBH_4$ respectivamente. En este caso si $C_{NaBH_4} \gg C_{Np}$; dado que el consumo de $NaBH_4$ debido a la reducción será igual al consumo de 4-nitrofenol, es posible considerar que C_{NaBH_4} permanecerá prácticamente constante durante el transcurso de la reacción. Al mismo tiempo podemos definir:

$$K C_{NaBH_4} = K_{app} \quad (4)$$

En donde, K_{app} se conoce como la constante aparente de velocidad de reacción. Si sustituimos (4) en (3) obtenemos que:

$$-\frac{dC_{Np}}{dt} = K_{app} C_{Np} \quad (5)$$

Al integrar esta expresión entre un tiempo 0 y un tiempo t y desde una concentración C_{Np0} y C_{Np} obtenemos la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{C_{Np}}{C_{Np0}}\right) = K_{app} t \quad (6)$$

Con el fin de determinar el cambio en la concentración, se monitoreó el cambio en la intensidad del pico centrado en 400 nm, dicho pico corresponde a la presencia del ion 4-nitrofenolato. De acuerdo a la ley de Lambert-Beer es posible relacionar la concentración y la absorbancia del ion 4-nitrofenolato de la siguiente manera:

$$A = \varepsilon c l \quad (7)$$

En donde, A es la absorbancia, ε es el coeficiente de extinción molar y l es la longitud de paso óptico. Si sustituimos la ecuación 7 en la ecuación 6 para C_{Np} y C_{Np0} (dado que se tiene el mismo coeficiente de extinción molar y la misma longitud de paso óptico), tenemos que:

$$\ln\left(\frac{A_{Np}}{A_{Np0}}\right) = K_{app} t \quad (8)$$

De esta forma, se utilizará la ecuación 8 para obtener los valores de K_{app} , a partir del ajuste lineal de una gráfica que presente t en el eje de las abscisas y $\ln(A_{Np}/A_{Np0})$ en el eje de las ordenadas (ver Figura 22).

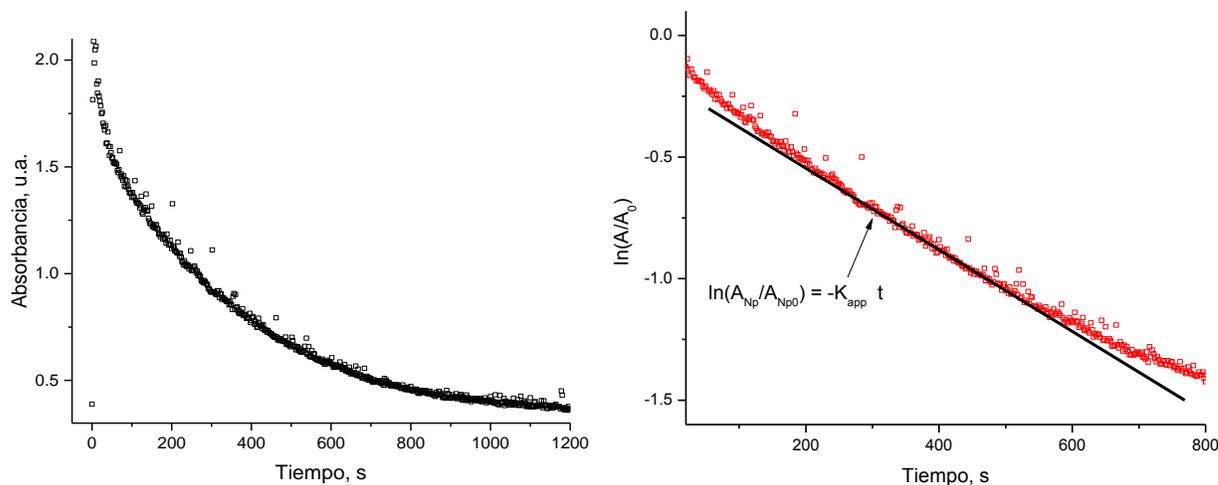


Figura 22. Comportamiento típico de la absorbancia a 400 nm (a) y gráfico de $\ln(A/A_0)$ vs t .

El valor de la pendiente, obtenido de dicho ajuste lineal, corresponderá al valor de la K_{app} del catalizador en cuestión. El valor de K_{app} será utilizado para comparar las actividades catalíticas entre los diferentes nanorreactores y para los diferentes ciclos de reacción.

3.5.2. Estabilidad catalítica de los nanorreactores

Existen diversas formas de estudiar la estabilidad de los nanorreactores en la reducción de 4-nitrofenol:

- Lavando el nanorreactor después de cada ciclo de reacción
- Reinyectando el reactivo (4-nitrofenol) después de su consumo completo.

En el primer caso, es posible evitar la contaminación de los nanorreactores con productos de reacción acumulados durante diferentes corridas. Sin embargo, la cantidad de nanorreactor utilizado es bastante pequeña (~ 0.07 mg) y su recuperación completa es cuestionable. En el segundo caso, el uso continuo de la suspensión catalítica permite evitar los problemas asociados a la pérdida de material. Por otro lado, la acumulación de productos de reacción puede afectar el desempeño catalítico de los nanorreactores. No obstante, estas condiciones concuerdan en mayor medida con las condiciones empleadas en la industria.

Por lo tanto, las pruebas de estabilidad fueron realizadas mediante la reinyección de 4-NP (0.01 mL, 30 mM) al medio de reacción bajo el monitoreo continuo por UV-Vis. Para estandarizar las mediciones, el espectro final de la corrida de reacción, es considerado como el espectro de referencia para la siguiente corrida. Tras la adición de una nueva cantidad de reactivo, la señal de 4-NP a 400 nm recupera su nivel para después empezar a disminuir nuevamente.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1. Nanoesferas huecas de óxido de cerio (IV)

Una vez realizada la síntesis de las nanoesferas huecas de óxido de cerio (IV), se determinó la eficiencia de la síntesis realizada en función de la masa teórica esperada (0.211 g) y la masa obtenida (0.198 g). La eficiencia fue prácticamente la misma para las diferentes síntesis e igual a un 94 %.

4.1.1. Caracterización fisicoquímica de nanoesferas huecas de óxido de cerio (IV)

En la Figura 23 se presentan imágenes típicas de TEM tanto de las nanoesferas@CeO₂ sintetizadas, utilizando condiciones similares a las reportadas en (Qi et al., 2014) así como de las que se sintetizaron modificando el perfil de calentamiento del tratamiento hidrotérmal descrito en la sección de detalles experimentales. El análisis de las imágenes de TEM revela que las modificaciones al perfil de temperatura, afectan significativamente la estructura y uniformidad de las nanoesferas @CeO₂ preparadas. En consecuencia, la distribución de tamaños, el tamaño promedio y el espesor de la capsula disminuyeron considerablemente debido a las modificaciones en el perfil de calentamiento: el diámetro promedio disminuyó desde los 600 nm hasta los 250 nm y el espesor de la pared cambió de 160 a 60 nm, mientras que el rango de las variaciones de diámetro disminuyó de los 1100 nm a un rango de 200 nm (Figura 24).

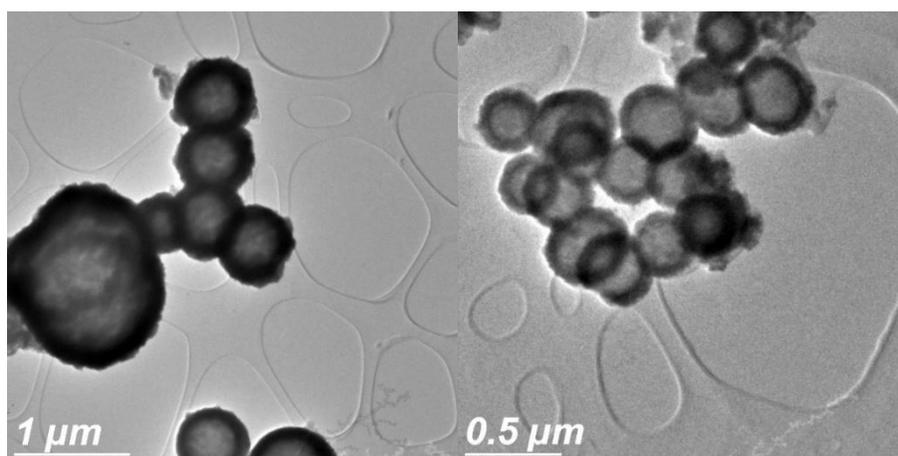


Figura 23. Imágenes de TEM de las muestras @CeO₂ sintetizadas por el método hidrotérmal a temperatura constante (180°C) (izquierda) y aquellas obtenidas al modificar el perfil de temperatura (derecha).

Se determinó el diámetro promedio, así como la distribución de tamaño de las nanoesferas de @CeO₂. En la Figura 24, se muestran los histogramas de distribución de tamaño de las nanoesferas de @CeO₂ sintetizadas (a, b) utilizando el método reportado por (Qi et al., 2014) y (c, d) el procedimiento propuesto en este trabajo.

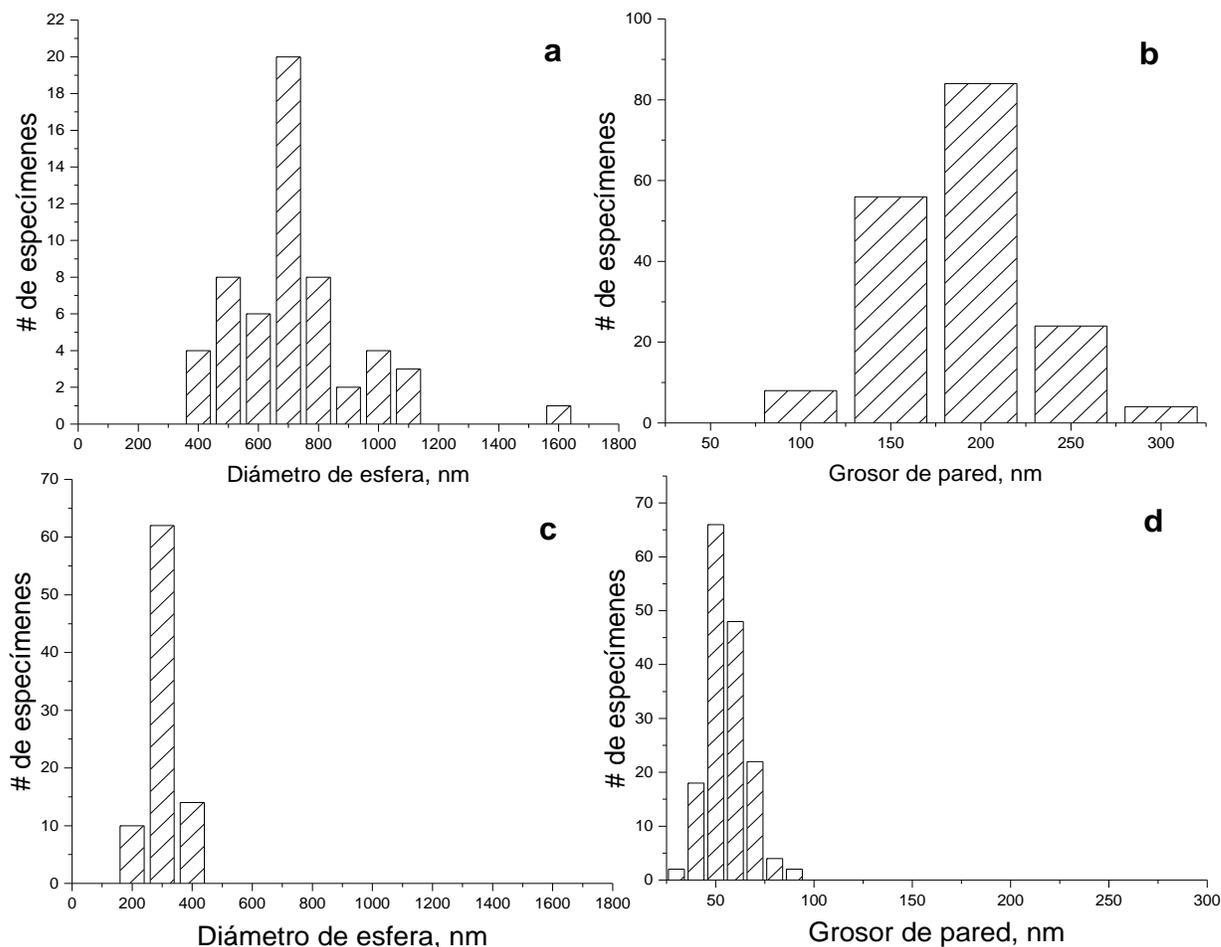


Figura 24. Histograma de distribución de diámetros (a, c) y grosor de pared (b, d) de nanoesferas de @CeO₂ 1.00 y temperatura de tratamiento hidrotérmico constante (180°C/18h) (a, b) y para @CeO₂ 1.00 con tratamiento hidrotérmico escalonado (100°C/2h + 180°C/16h) (c, d), después de tratamiento térmico a 300°C durante 5 horas.

En las Figura 25a y 25c se presentan imágenes típicas de TEM para las muestras de @CeO₂ preparadas bajo diferentes tasas de U/Ce. Se puede apreciar que la variación en las tasas de U/Ce desde 1.00 a 0.25 no cambia de forma notable la forma esférica de las nanoesferas de @CeO₂, mientras que, por otro lado, el tamaño de los cristales de cerio se vio fuertemente afectado por el contenido relativo de urea. Estos datos concuerdan con una proposición hecha previamente respecto a la importancia de la urea dentro de la síntesis. De hecho, la disminución del contenido relativo de urea, conlleva a un aumento del tamaño de

los cristales de cerio que forman las paredes de las nanoesferas de @CeO₂ (Figuras 25b y 25d). Se puede notar, que a un bajo contenido de urea (Figura 25d) los cristales de cerio se caracterizan con facetas bien formadas, mientras a que aún contenido alto de urea, las nanopartículas de cerio son casi en su totalidad amorfas (Figura 25b).

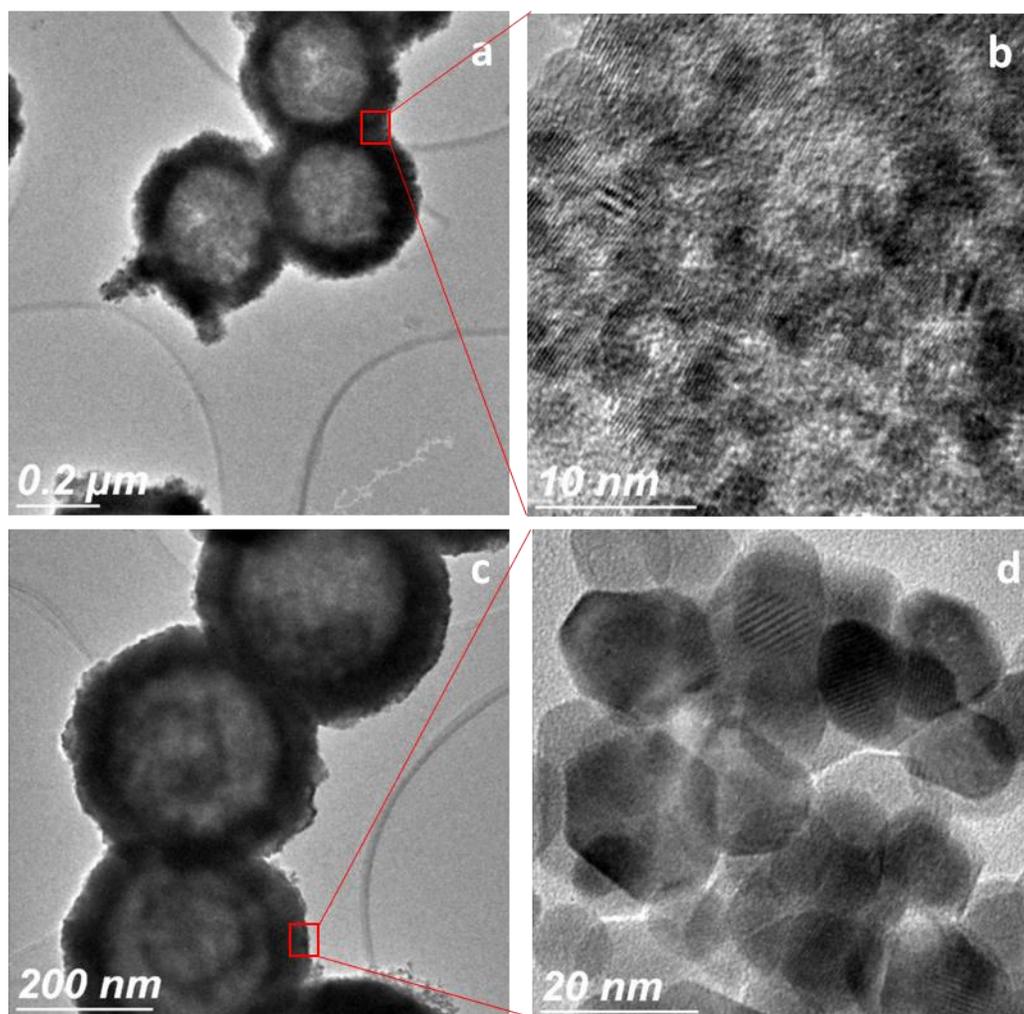


Figura 25. Imagen típica de TEM de nanoesferas de @CeO₂ preparadas bajo diferentes razones de U/Ce: 1.0 (a, b) y 0.25 (c, d).

Las muestras calcinadas a 400°C fueron analizadas mediante TEM, encontrando que, la estructura esférica permanece sin cambios notables a pesar del tratamiento térmico (Figura 26). También, es posible apreciar que la estructura de las esferas huecas se conserva para muestras preparadas utilizando diferentes relaciones U/Ce.

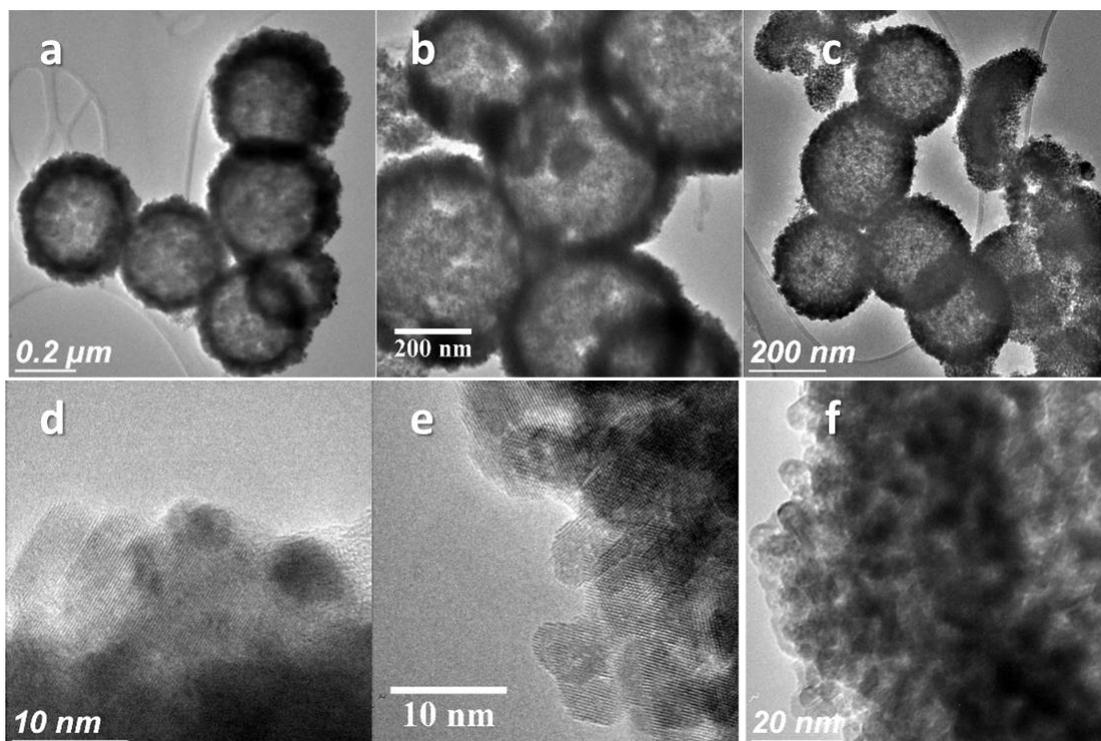


Figura 26. Imágenes TEM de alta y baja resolución para nanoesferas de @CeO₂ preparadas utilizando relaciones U/Ce iguales a 0.25 (a, d), 0.75 (b, e) y 1.75 (c, f) después de tratamiento térmico a 400°C durante 4 horas.

En la Figura 27 se muestran los histogramas de distribución de diámetros de esferas, así como del grosor de la pared de las mismas, para nanoesferas huecas de ceria calcinadas a 400°C durante 4 horas. Es posible notar que, aun cuando no se presentan cambios significativos debido a la variación en la relación U/Ce, es posible considerar una ligera disminución tanto en el diámetro de las esferas como en el grosor de su pared, a medida que se aumenta la relación U/Ce.

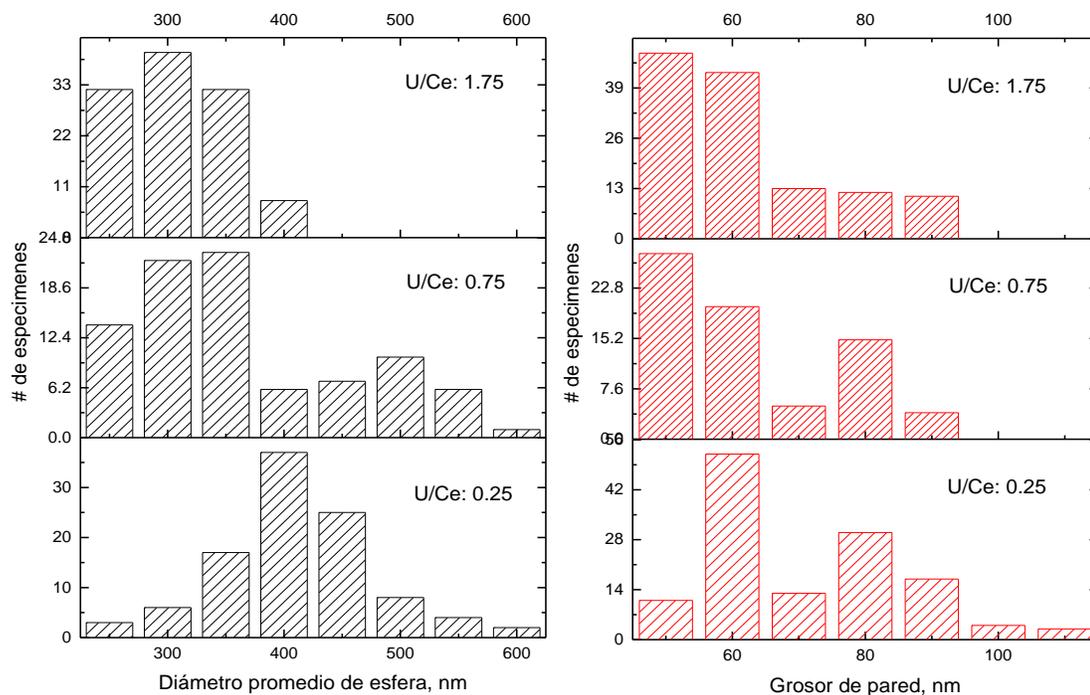


Figura 27. Histograma de distribución de diámetro (izquierda) e histograma de distribución de grosor de pared para nanoesferas huecas de CeO_2 preparadas utilizando diferentes relaciones U/Ce y calcinadas a 400°C durante 4 horas.

Los diámetros y grosores de pared promedio para las esferas calcinadas a 400°C durante cuatro horas sintetizadas bajo diferentes relaciones U/Ce, se presenta en la Tabla 3. Es posible notar que a medida que se aumenta el contenido relativo de Urea durante la síntesis (U/Ce) disminuye notablemente el diámetro promedio de las nanoesferas. Por su parte el grosor de las paredes de las nanoesferas no presenta una disminución significativa para con el contenido relativo de Urea durante la síntesis. Los valores de desviación estándar fueron menores o iguales al 10% con respecto al valor promedio, lo cual está relacionado con el ancho de la distribución tanto para los diámetros de las esferas como para los grosores de las mismas, dicho ancho de distribución fue bastante similar para las tres muestras analizadas.

Tabla 3. Diámetro y grosor de pared promedio para nanoesferas huecas de CeO₂ preparadas utilizando diferentes relaciones U/Ce y calcinadas a 400°C durante 4 horas.

U/Ce, g/g	Diámetro promedio, nm	Desviación estándar, nm	Grosor de pared, nm	Desviación estándar, nm
0.25	411	19	71	6
0.75	346	31	56	6
1.75	295	21	60	5

Los valores de diámetro hidrodinámico promedio obtenido mediante Dispersión dinámica de Luz (DLS), así como el potencial ζ para nanoesferas de @CeO₂ se presentan en la Tabla 4. Es posible notar que, el diámetro promedio para las esferas sintetizadas bajo relaciones U/Ce iguales a 0.25 y 1.00 son bastante similares a los valores de diámetros promedio de las nanoesferas obtenidos a partir del análisis de las imágenes de TEM. Por el contrario, la muestra preparada utilizando un alto contenido de urea (U/Ce igual a 1.50) presenta un valor de diámetro hidrodinámico promedio mucho mayor que la muestra con alto contenido de urea analizada mediante microscopía electrónica de transmisión. Esto puede estar relacionado, con la aglomeración de las esferas de menor tamaño, dada la naturaleza defectuosa de su superficie. Al mismo tiempo los valores de potencial ζ fueron muy pequeños para la muestra sintetizada bajo el menor contenido relativo de urea (U/Ce igual a 0.25) y aumentó para la muestra con una relación U/Ce igual a 1.00. Este comportamiento es esperado dado que la disminución el diámetro hidrodinámico conlleva a un aumento en el potencial ζ , sin embargo, si comparamos con la muestra preparada con un alto valor de relación U/Ce (1.50), podemos notar que, aun cuando el diámetro hidrodinámico de la muestra @CeO₂ U/Ce 1.50 es mayor que el diámetro hidrodinámico de la muestra @CeO₂ U/Ce 0.25, su potencial ζ es considerablemente mayor; en consecuencia es posible asumir que, la superficie específica de las nanoesferas preparadas con un alto contenido relativo de urea presenta una mayor cantidad de defectos, lo cual puede ser asociado con un aumento en su potencial ζ .

Tabla 4. Diámetro promedio y potencial ζ medidos a partir del análisis de DLS

U/Ce, g/g	Diámetro hidrodinámico promedio, nm	Desviación estándar, nm	Potencial ζ , mV	Desviación estándar, mV
0.25	385	64	-0.81	4.96
1.00	319	62	-11.60	6.35
1.50	436	65	-8.69	5.66

La estructura cristalina de las nanoesferas de @CeO₂ recién preparadas con diferentes tasas de U/Ce y sin ningún tratamiento térmico adicional a alta temperatura, corresponde principalmente a la fase fluorita del CeO₂ (JCPDS No. 34-0394). Sin embargo, algunos de los patrones de difracción de rayos X para estas muestras (Figura 28) presentan picos adicionales a 26.4°, 29.4°, 31.9°, 32.8° y 38.2° que corresponden con la fase cristalina del material precursor del óxido de cerio (IV) (Ce(NO₃)₃*6H₂O) (JCPDS No. 16-0196). Además, se encontró un pico centrado en 39.7°, el cual empata con el pico de difracción para el plano (1 1 1) de la fase hidróxido de cerio (IV) (JCPDS No. 019-0284). Tanto el hidróxido de cerio (IV) como el nitrato de cerio presenta una temperatura de transición de fase menor a 350°C de acuerdo con (Z. Guo, Du, Li, & Cui, 2006; Vratny, Kern, & Gugliotta, 1961) . Considerando lo anterior, las muestras fueron calcinadas a 400°C durante 4 horas, con el propósito de completar la transformación de los residuos de hidróxido y nitrato de cerio en óxido de cerio (IV) y así obtener un material homogéneo. Los patrones de DRX para las muestras calcinadas a 400°C exhiben únicamente los picos característicos de la fase fluorita FCC del CeO₂ (Figura 28) corroborando la desaparición de los residuos de hidróxido y nitrato de cerio debido al tratamiento térmico. Los valores promedio de los dominios cristalinos, estimados a partir de los patrones XRD utilizando el software JADE (Chelliah, Balaguru, & Maheshwari, 2012), como función de la tasa de U/Ce se presentan en la Figura 28c. Como era de esperarse, el incremento del contenido relativo de urea resultó en una disminución considerable del tamaño de los cristales de cerio.

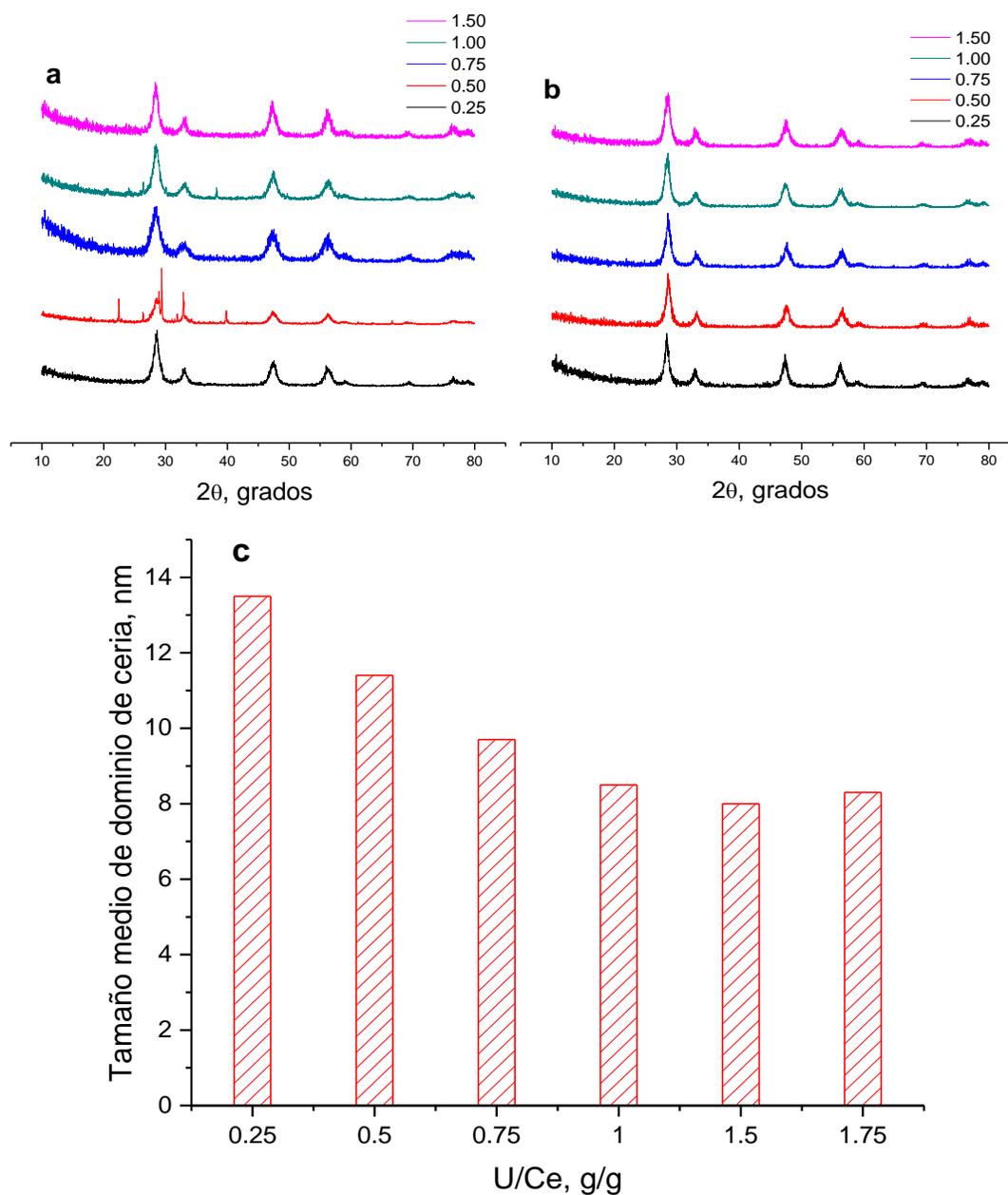


Figura 28. Patrones XRD de las nanoesferas de @CeO₂ preparadas con diferentes tasas de U/Ce: (a) recién sintetizadas, (b) tratadas térmicamente a 400°C y (c) tamaño de los dominios de cerio para las nanoesferas de @CeO₂ calcinadas a 400°C vs la tasa de U/Ce.

El área superficial específica BET y la estructura de poros de las nanoesferas de @CeO₂ obtenidas fue evaluada por adsorción térmica de nitrógeno. Las isotermas de la adsorción de nitrógeno, se presentan en la Figura 29 corresponden a isotermas tipo IV, estas son típicas de los materiales mesoporosos. El ciclo de histéresis muestra características similares para todas las muestras analizadas, iniciando en todos los casos en una presión relativa aproximadamente igual a 0.5 al tiempo que no presenta un límite de adsorción a

presión relativa cercana a 1.0. Estas características corresponden a un lazo de histéresis tipo H3 que, es típicamente asociado a materiales con poros de tipo rejilla con huecos internos de forma irregular (Sing et al., 2008). Se puede observar, que la calcinación de las muestras a 300°C o a 400°C afecta de manera diferente las propiedades texturales de las nanoesferas.

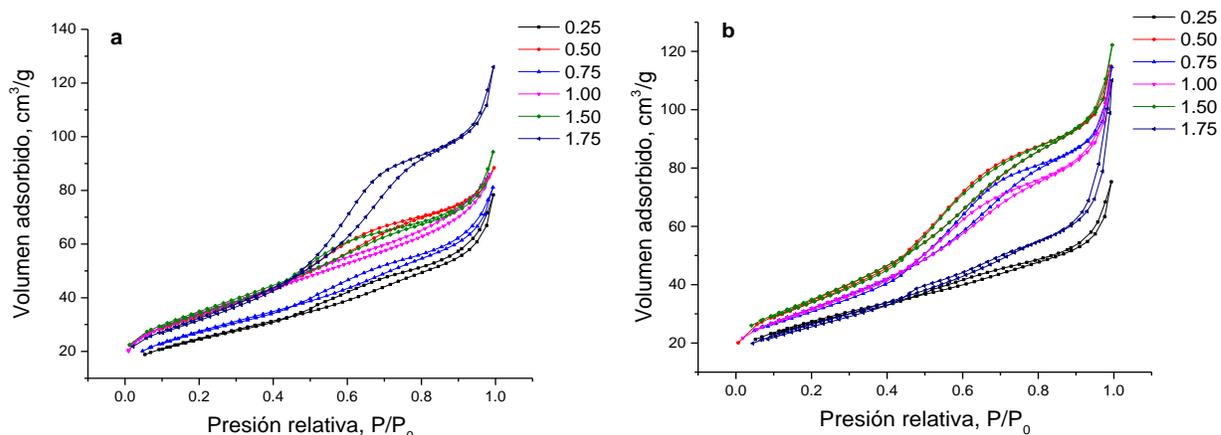


Figura 29. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para las nanoesferas de @CeO₂ después del tratamiento térmico a 300°C (a) y a 400°C (b).

Las propiedades texturales (área superficial específica, volumen de poros, y diámetro promedio de poros) de las muestras calcinadas a 300°C y a 400°C, se muestran en la Figura 30. El incremento de la tasa de U/Ce desde 0.50 hasta 1.75 no modifica de forma significativa los valores de área superficial específica, diámetro de promedio de poro y del volumen de poro. Los cambios en las propiedades texturales sólo fueron apreciables para muestras preparadas con muy bajos contenido de urea (U/Ce igual a 0 y 0.25). La calcinación de las muestras a 400°C resultó en una transformación estructural parcial de las esferas de CeO₂, lo cual se vio reflejado en un ligero incremento en el volumen de poro. El cambio en el contenido relativo de Urea (U/Ce) afecta al tamaño promedio de los cristales primarios de ceria, formados durante el proceso de hidrólisis (ver Figura 30). Por otra parte, los valores de área superficial específica y diámetro de poro reflejan la morfología de las partículas formadas debido a la aglomeración de cristales primarios de ceria. Por lo tanto, los valores de las propiedades texturales pueden no estar directamente relacionados con el tamaño de los mencionados cristales primarios.

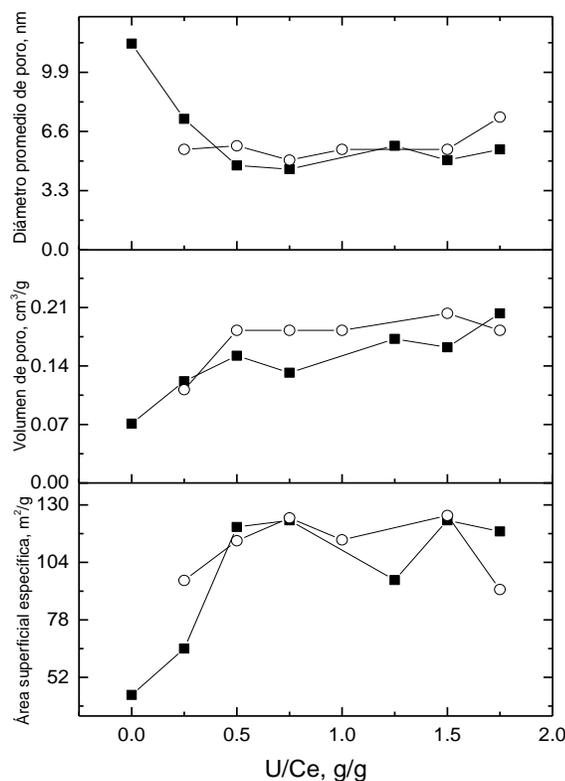


Figura 30. Propiedades texturales de las nanoesferas de @CeO₂ preparadas con diferentes tasas de U/Ce después del tratamiento termal a 300°C (cuadros negros) y a 400°C (círculos huecos).

La Figura 31 presenta los perfiles de la distribución del tamaño de poro para las muestras calcinadas a 300°C y a 400°C. Los perfiles para todas las muestras presentan un pico principal con un máximo alrededor de los 50 Å. El incremento de la temperatura de calcinación afecta la amplitud del pico. Los cambios más notables en la amplitud de este pico se pueden observar en las muestras preparadas con mayor contenido de urea. El cambio en la forma del pico después de la calcinación a alta temperatura está relacionado con la transformación de la estructura por medio de la aparición y desaparición de poros ocasionada por el sinterizado gradual de las nanopartículas de CeO₂ formando las paredes de las nanoesferas. Los cambios más notables fueron encontrados en la muestra de @CeO₂ con una tasa de U/Ce igual a 1.75. Además de esto, la calcinación de las muestras a 400°C resultó en la aparición de poros con diámetros de alrededor de 500 Å. Esto último parece ser resultado de la aglomeración parcial de las nanoesferas de @CeO₂.

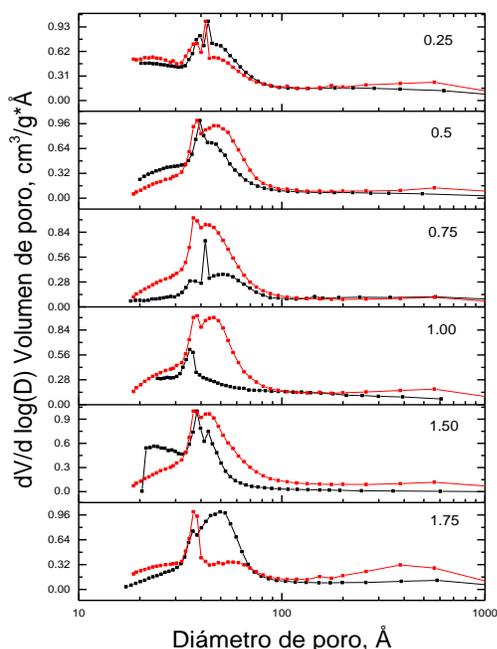


Figura 31. Distribución del tamaño de poros para las nanoesferas de @CeO₂ preparadas con diferentes tasas de U/Ce después del tratamiento térmico a 300°C (cuadros negros) y a 400°C (cuadros rojos).

Las propiedades optoelectrónicas de las nanoesferas de CeO₂ fueron estudiadas mediante espectroscopía UV-Vis en modo reflectancia difusa (Figura 32). Las nanoesferas calcinadas a 300°C mostraron valores de ancho de banda prohibida dentro del intervalo 3.11 a 3.16 eV, dichos valores mostraron una ligera dependencia con la relación U/Ce utilizada para preparar cada una de las muestras. Los valores correspondientes de ancho de banda prohibida resultan comparables con los reportados en la literatura para nanoesferas densas de CeO₂ (Phokha, Pinitsoontorn, Chirawatkul, Poo-arporn, & Maensiri, 2012). Las nanoesferas calcinadas a 400°C presentaron un ligero decremento en sus respectivos valores de ancho de banda prohibida en comparación con las muestras calcinadas a 300°C. Las nanoesferas preparadas utilizando una relación U/Ce superior a 1.00 y calcinadas a 400°C mostraron cambios más notables en sus valores de ancho de banda prohibida. Además, todos los espectros de UV-Vis para las muestras calcinadas a 400°C presentaron una componente adicional a elevadas longitudes de onda (>600 nm) la cual es asociada con la aparición de defectos estructurales en la ceria (Subbiah et al., 2018). La aparición de dichos defectos estructurales a causa del tratamiento térmico a 400°C puede estar relacionada con la sinterización de los cristales de ceria, así como la transformación del material residual (nitratos e hidróxidos) en pequeñas especies de ceria, las cuales provocan la aparición de la mencionada componente a elevadas longitudes de onda. Un comportamiento similar fue observado en los análisis de espectroscopía Raman, en donde los espectros medidos para las muestras de nanoesferas de CeO₂, dicha componente mostró considerables cambios después de la calcinación a 400°C.

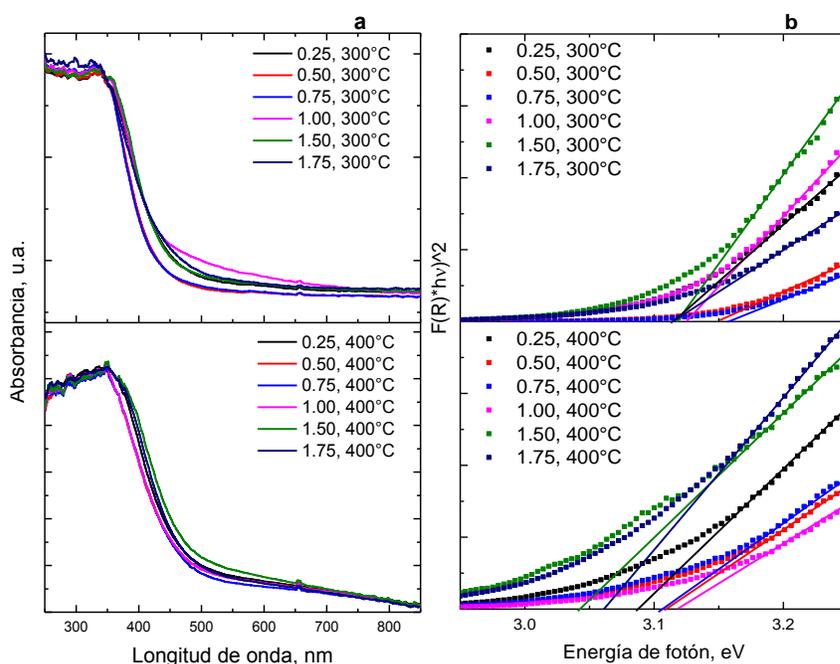


Figura 32. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis (a) y función $(F(R)*hv)^2$ vs Energía de fotón (b).

Cambios similares en los valores de ancho de banda prohibida a los presentados en este trabajo (Figura 33), fueron reportados por Acosta et al. para nanotubos de CeO_2 (Acosta et al., 2012), encontrando que, el cambio en los valores de ancho de banda prohibida manifiesta la aparición de defectos estructurales en el volumen y superficie del material. No obstante, sólo los defectos superficiales del material presentan un impacto directo en los procesos de adsorción o catálisis. Un resultado similar fue obtenido por (Phokha et al., 2012) para nanoesferas densas de ceria.

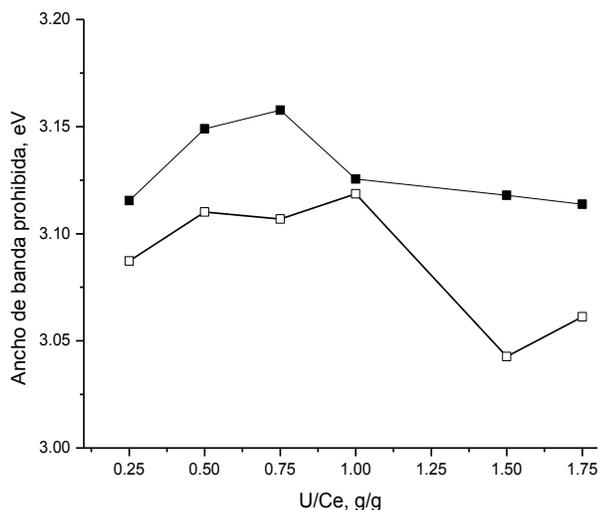


Figura 33. Valores estimados de band-gap vs tasa de U/Ce para las muestras calcinadas a 300°C (cuadros negros) y a 400°C (cuadros huecos).

Otra técnica que permite detectar la presencia de defectos estructurales en las nanoesferas de CeO_2 es la espectroscopía Raman. La Figura 34 muestra los espectros Raman para muestras de nanoesferas de CeO_2 después de dos diferentes tratamientos térmicos. Todos los espectros Raman de las muestras analizadas muestran un pico característico a $\sim 464 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al modo de simetría F_{2g} del CeO_2 (H. Li et al., 2016). La relativa baja uniformidad de las muestras calcinadas a 300°C resultó en la distorsión del pico F_{2g} (ensanchamiento y desplazamiento) en función de la relación U/Ce. Por el contrario, las muestras calcinadas a 400°C mostraron alta uniformidad en la forma y posición del pico a 464 cm^{-1} . Además, es posible apreciar la aparición de un hombro centrado en 602 cm^{-1} , el cual resultó más notorio para las muestras calcinadas a 400°C . Dicho hombro suele ser asociado con la presencia de vacancias de oxígeno en el material (Krishnamoorthy, Veerapandian, Zhang, Yun, & Kim, 2014). El incremento en la intensidad del hombro a 602 cm^{-1} coincide con los cambios en el valor de ancho de banda prohibido presentados anteriormente para estas muestras. Dicha relación podría estar relacionada con la sinterización de cristales de ceria debido al tratamiento térmico a 400°C conduce a la formación de un material con un alto contenido de defectos.

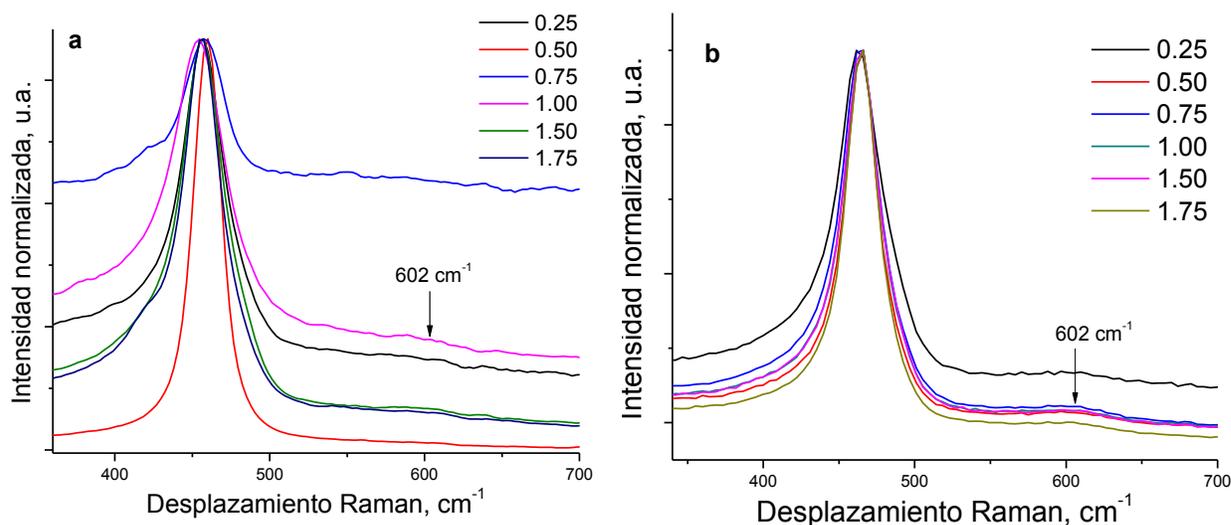


Figura 34. Espectro Raman de las muestras de @ CeO_2 después del tratamiento térmico a 300°C (a) y a 400°C (b). Se utilizó un láser con longitud de onda de excitación de 785 nm .

La caracterización fisicoquímica de las esferas sintetizadas nos permite observar una dependencia considerable entre las propiedades medidas y el contenido relativo de urea durante el tratamiento hidrotérmico (relación U/Ce), particularmente en lo que respecta al tamaño promedio de los dominios cristalinos de CeO_2 que conforman las paredes de las nanoesferas.

4.1.2. Adsorción de 4-nitrofenol

4.1.2.1 Cinética de la adsorción 4-nitrofenol

En la Figura 35 se presenta las cinéticas de adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de CeO_2 calcinadas a 400°C y preparadas bajo diferentes relaciones U/Ce. Cabe resaltar que, los datos fueron obtenidos a partir de un estudio in situ, a diferencia de experimentos reportados para sistemas similares (Jiabin Zhou et al., 2013, 2012). En consecuencia, se obtuvieron una cantidad significativa de datos, lo cual aumenta confiabilidad estadística de los experimentos. La concentración en equilibrio para los sistemas estudiados fue alcanzada durante los primeros 4 minutos a partir de la inyección del adsorbente ($@\text{CeO}_2$), este tiempo es mucho menor al reportado en la literatura para la adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de alúmina (Jiabin Zhou et al., 2013) u óxido de hierro (III) (Jiabin Zhou et al., 2012) (60 minutos).

Se utilizaron los modelos cinéticos no lineales de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO) para ajustar los datos recabados (Lin & Wang, 2009; Simonin, 2016). El ajuste mediante el modelo PPO se llevó a cabo utilizando la ecuación (7):

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (9),$$

donde k_1 es la constante cinética de pseudo-primer orden, q_t y q_e son las cantidades de 4-nitrofenol adsorbido a un tiempo t y en el equilibrio por gramo de adsorbente, respectivamente. Los parámetros cinéticos para la adsorción de 4-nitrofenol sobre las nanoesferas huecas de CeO_2 correspondientes al modelo pseudo-segundo orden fueron estimados utilizando la ecuación (8):

$$q_t = \frac{t k_2 q_e^2}{1 + t k_2 q_e} \quad (10),$$

donde K_2 es la constante cinética de pseudo-segundo orden y t es el tiempo. Con el propósito de determinar cuál de los dos modelos de ajuste utilizados describe de forma más precisa los datos experimentales recabados, se estimó el valor del error medio cuadrado (*EMC*) para cada uno de los sistemas analizados y sus respectivos ajustes. El valor del *EMC* fue calculado utilizando la ecuación (9):

$$EMC = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (q_{exp_i} - q_{calc_i})^2, \quad (11)$$

donde N es el número de mediciones analizadas q_{expi} es el valor experimental para la cantidad de 4-nitrofenol adsorbida por gramo de adsorbente y q_{calci} es la cantidad de 4-nitrofenol adsorbida por gramo de adsorbente calculada para la medición i .

La comparación entre los ajustes no lineales utilizando los modelos PPO y PSO (Figura 35) con los datos experimentales, permite notar que, el ajuste no lineal para el modelo PSO describe con mayor exactitud los datos experimentales recabados.

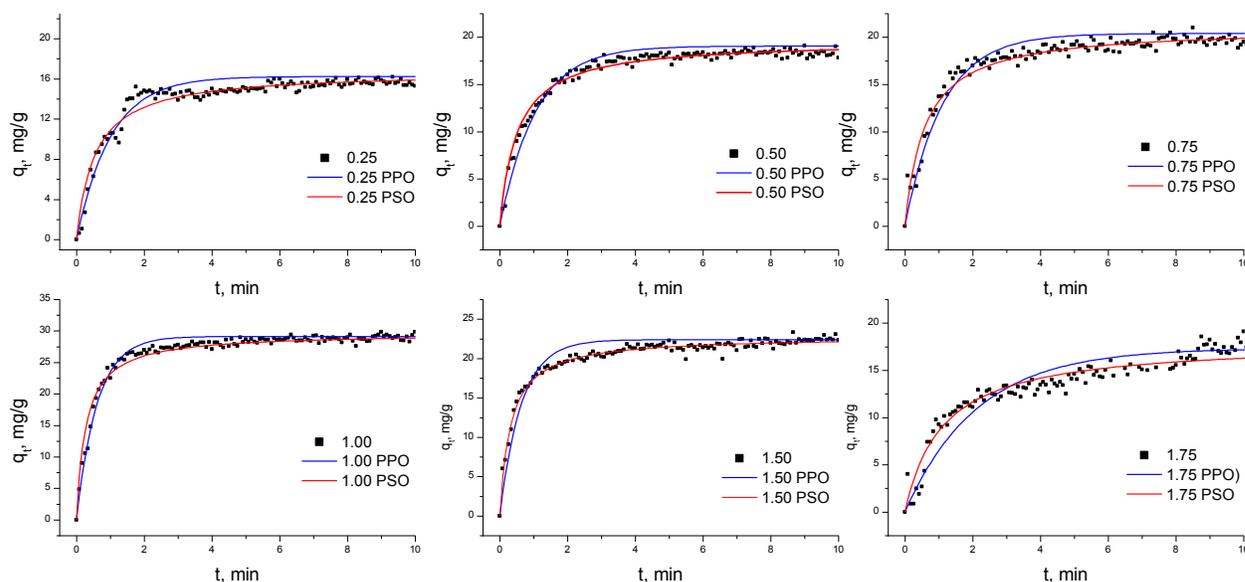


Figura 35. Cinética de adsorción de 4-nitrofenol q_t vs t , Datos experimentales (puntos), datos calculados usando parámetros cinéticos obtenidos por PPO (líneas azules) o PSO (líneas rojas).

Los valores estimados de los parámetros cinéticos, así como el EMC y el coeficiente de determinación (R^2) se presentan en la Tabla 5. Al comparar los valores de R^2 y EMC para los modelos aplicados, podemos observar que, en general el modelo PSO ajusta con mayor precisión a los datos experimentales recabados. Por otra parte, se encontró que los parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste no lineal (Lin & Wang, 2009; Simonin, 2016) proporcionan una mejor aproximación a los datos experimentales que los ajustes lineales, los cuales son ampliamente utilizados en la literatura.

Tabla 5. Parámetros cinéticos estimados, coeficientes EMC y R^2 para los modelos PPO y PSO aplicados para el análisis de la adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de @CeO₂ preparadas bajo diferentes tasas de U/Ce.

U/Ce	Modelo PPO				Modelo PSO			
	k_1	$q_e \text{ calc. (mg/g), } C_0 = 10\text{mg/g}$	Error medio cuadrado	R^2	k_2	$q_e \text{ calc. (mg/g), } C_0 = 10\text{mg/g}$	Error medio cuadrado	R^2
0.25	0.99	16.23	0.29	0.906	0.11	16.74	0.19	0.941
0.50	0.95	19.05	0.25	0.939	0.10	19.62	0.14	0.965
0.75	0.90	20.38	0.45	0.908	0.08	21.06	0.25	0.947
1.00	1.64	29.12	0.27	0.954	0.12	29.67	0.24	0.960
1.50	1.58	22.38	0.38	0.893	0.14	22.83	0.15	0.954
1.75	0.47	17.33	0.93	0.855	0.05	18.07	1.08	0.824

La difusión intrapartícula fue estimada de acuerdo al modelo propuesto por Weber y Morris utilizando la ecuación (10) como en (Allen, McKay, & Khader, 1989; Hall, Eagleton, Acrivos, & Vermeulen, 1966; Sen Gupta & Bhattacharyya, 2011; Tan & Hameed, 2017).

$$q_t = k_{di}\sqrt{t} + B \quad (12),$$

donde k_{di} es la constante de difusión intrapartícula para la etapa i , calculada a partir de la pendiente de las líneas rectas ajustadas a los datos de la gráfica de q_t vs $t^{0.5}$ (Figura 36), y B es el intercepto de la etapa i , cuyo valor está relacionado con el grosor de la capa límite formada entre adsorbato-adsorbente (Tan & Hameed, 2017). Un valor elevado de B se debe a una elevada resistencia de difusión a través de la capa límite. En el caso de las cinéticas controladas exclusivamente por la difusión intrapartícula, la línea q_t vs $t^{0.5}$ debe de cruzar a través del origen ($B=0$) (Sen Gupta & Bhattacharyya, 2011). En la Figura 35 es posible observar que los valores de B son prácticamente iguales a cero para todas las muestras. La multilinearidad de las curvas q_t vs $t^{0.5}$ es un indicio de los múltiples mecanismos que controlan al proceso en general. De acuerdo con (Allen et al., 1989) la difusión del 4-nitrofenol durante el proceso de adsorción consiste en tres diferentes etapas: i) adsorción de 4-nitrofenol en la superficie externa, ii) difusión intrapartícula del 4-nitrofenol hacia el interior de los mesoporos y, iii) difusión intrapartícula al interior de los microporos de las nanoesferas de CeO₂ (IV).

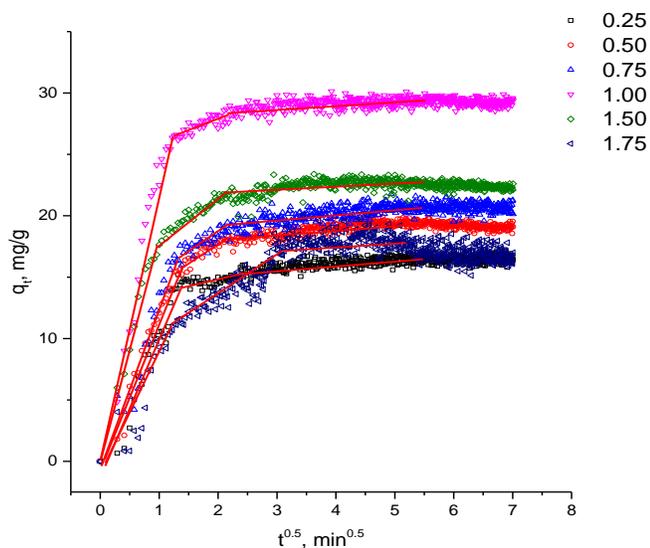


Figura 36. Difusión intrapartícula de 4-nitrofenol q_t vs $t^{0.5}$. Datos experimentales (puntos), datos calculados (líneas) para muestras preparadas utilizando diferentes relaciones U/Ce (0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 1.75).

Los valores de K_{d1} , K_{d2} y K_{d3} fueron estimados a partir de la pendiente de las líneas correspondientes a cada sistema (Tabla 6). En general la segunda y tercera etapas observadas en la gráfica de q_t vs $t^{0.5}$ están relacionadas con la interacción presente entre el 4-nitrofenol y las nanoesferas de ceria. En este sentido, todas las muestras presentan valores de K_{d3} cercanos a cero y en su mayoría, menores al valor de desviación estándar calculado para los datos colectados correspondientes a dicha etapa, lo que implica que la difusión intrapartícula al interior de microporos es despreciable (K_{d3}). Lo anterior, concuerda con la ausencia de microporos dentro de las nanoesferas, lo cual fue observado previamente en la distribución de tamaño de poros (Figura 31). Por otra parte, si se comparan los valores obtenidos de K_{d2} con los valores de diámetro promedio de dominio cristalino para las respectivas muestras, es posible observar una clara tendencia: a menor tamaño de dominio cristalino mayor velocidad de difusión intrapartícula dentro de los mesoporos de las nanoesferas. La Figura 37 presenta una correlación entre el tamaño promedio de dominio cristalino y los valores de K_{d2} obtenidos del análisis de difusión intrapartícula (Tabla 6). Es posible notar que los valores de K_{d2} aumentan a medida que disminuye el tamaño promedio de los cristales de ceria.

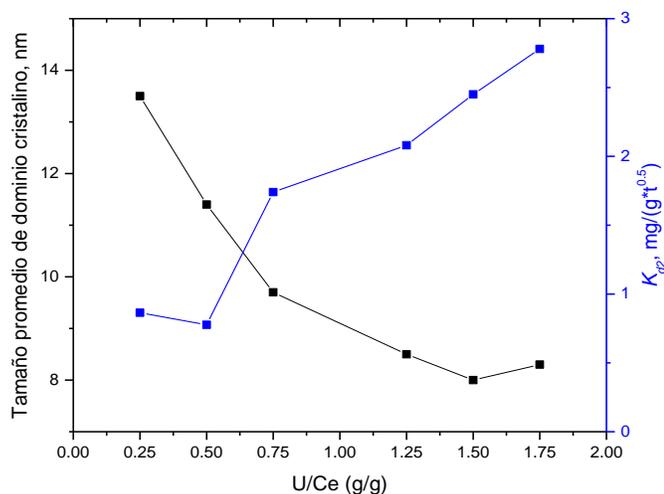


Figura 37. Correlación entre el tamaño promedio de los dominios cristalinos de CeO_2 y la velocidad de difusión intrapartícula del 4-nitrofenol dentro de los mesoporos (k_{d2}) de las muestras preparadas con diferentes relaciones U/Ce.

Tal cual fue mostrado con anterioridad, las nanoesferas de ceria formadas a partir de cristales primarios pequeños, exhiben una elevada afinidad en la adsorción de 4-nitrofenol. Una tendencia similar fue observada en el trabajo presentado por (Hall et al., 1966), en donde se muestra una clara relación entre la velocidad de difusión dentro de poros y la afinidad de adsorción.

Tabla 6. Parámetros de difusión estimados (k_{d1} , k_{d2} y k_{d3}) para la adsorción de 4-nitrofenol sobre las nanoesferas de CeO_2 preparadas a diferentes tasas de U/Ce. La concentración inicial de 4-nitrofenol en la mezcla fue igual a 10.2 mg/L.

U/Ce	k_{d1} ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{0.5}$)	k_{d2} , ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{0.5}$)	Tamaño promedio de dominio cristalino* (nm)
0.25	12.05 ± 0.88	0.84 ± 0.23	13.5
0.50	12.05 ± 0.65	0.77 ± 0.21	11.4
0.75	14.18 ± 0.92	1.74 ± 0.31	9.7
1.0	22.56 ± 1.01	2.08 ± 0.35	8.5
1.50	15.46 ± 0.93	2.45 ± 0.42	8.0
1.75	6.45 ± 0.65	2.78 ± 0.50	8.3

*-Los valores fueron estimados a partir de los patrones de DRX utilizando el software JADE.

4.1.2.2 Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol

Las isotermas de adsorción se ajustaron tanto al modelo de Langmuir (ecuación (13)) (Figura 38a) como al modelo de Freundlich (ecuación (14)) (Figura 38c).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L * q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (13),$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio del 4-nitrofenol (mg/L), q_e es la capacidad de adsorción del 4-nitrofenol (mg/g) en el adsorbente, K_L es la constante de adsorción de Langmuir (L/mg).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (14),$$

Donde K_F y n son parámetros la constante de Freundlich y el orden del proceso de adsorción de acuerdo con el modelo de Freundlich. El ajuste al modelo Langmuir de los datos experimentales (Figura 38b) mostró una conformidad mayor entre los datos experimentales y calculados ($R^2 > 0.99$) que el ajuste de datos con el modelo de Freundlich ($R^2 > 0.915$), particularmente para la alta concentración de 4-nitrofenol en la solución (Figura 38d). Adicionalmente los valores $1/n$ para todos los sistemas fueron menores a 1, lo que corresponde a una adsorción favorable típica de un proceso de quimisorción (Allen et al., 1989). Los parámetros de adsorción estimados para ambos modelos se presentan en la Tabla 7. Es interesante notar, que la capacidad máxima de adsorción (experimental o calculada en términos de gramos de 4-nitrofenol adsorbido sobre un gramo de muestra) para las nanoesferas de @CeO₂ sintetizadas en el presente trabajo, fue más alta que la reportada para las nanoesferas huecas de @Al₂O₃ (Jiabin Zhou et al., 2013) o @Fe₂O₃ (Zhou et al., 2012) (Figura 37).

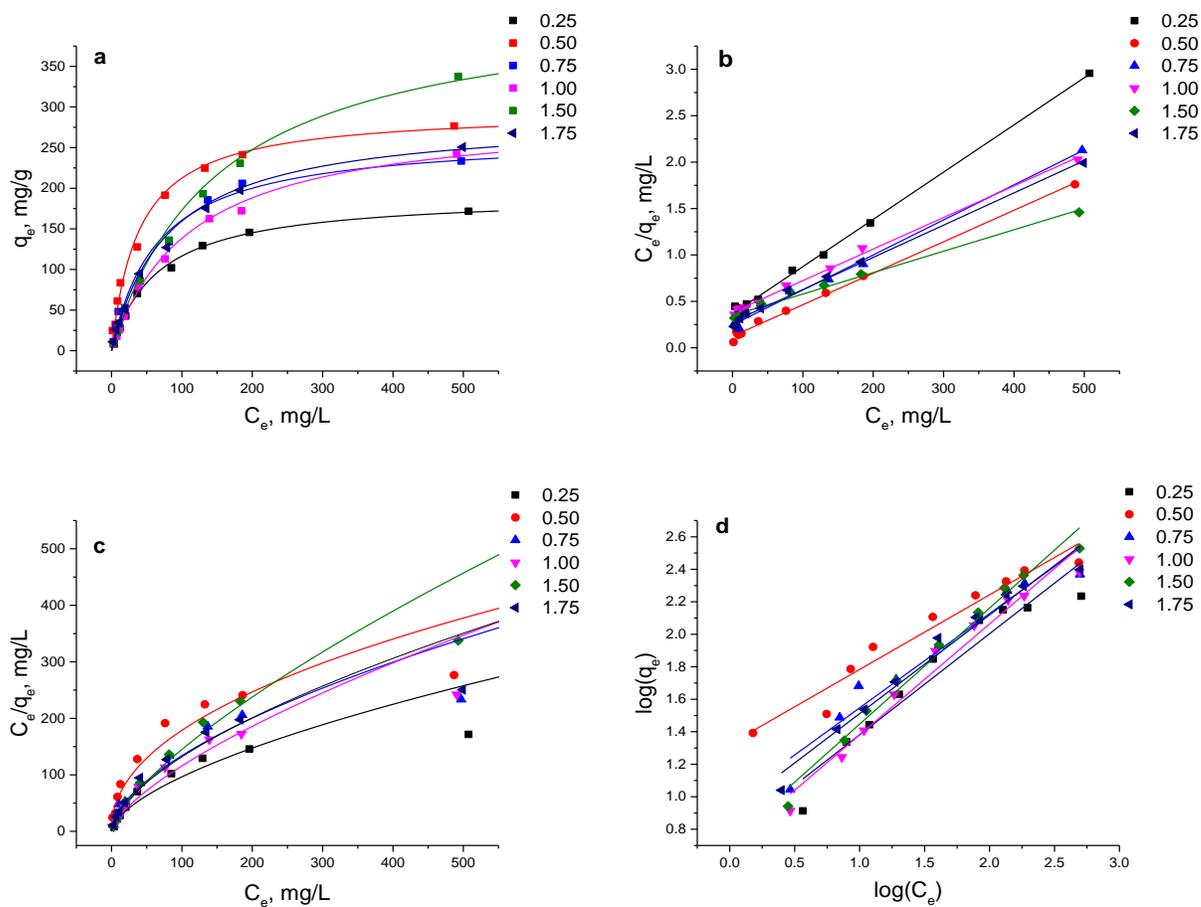


Figura 38. Isotherma de adsorción de 4-nitrofenol. Ajustes de Langmuir (a y b) y Freundlich (c y d).

Notar que los valores de K_L disminuyen con el incremento de la tasa de U/C_e . Es bien sabido que el valor de K_L refleja el equilibrio entre el adsorbato en la solución y aquel en la superficie del adsorbente. Por lo que, puede ser concluido que una fuerza de interacción entre el 4-nitrofenol y la superficie de las nanoesferas de $@CeO_2$ incrementa ligeramente con el aumento en la tasa de U/C_e .

Tabla 7. Parametros de adsorción de 4-nitrofenol y coeficientes de determinación estimados para los modelos de Langmuir y Freundlich.

U/Ce (g)	Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich		
	$q_{max\ surf.}^*$ (mg/m ²)	$q_{max.}$ (mg/g)	K_L (mM ⁻¹)	R^2	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
0.25	2.01	192.31	2.14	0.998	5.74	1.61	0.915
0.50	2.58	295.63	3.55	0.996	21.10	2.18	0.946
0.75	2.69	265.18	2.13	0.991	9.27	1.72	0.932
1.00	2.58	294.12	1.23	0.996	5.00	1.47	0.966
1.50	3.39	434.78	0.92	0.990	6.85	1.51	0.978
1.75	3.40	288.07	0.99	0.885	8.03	1.64	0.972

*- q_{max} normalizada al área superficial específica correspondiente a cada muestra.

En términos generales, puede observarse (Figura 39), que el aumento en la relación U/Ce (disminución del tamaño de dominios cristalinos) está relacionado con el aumento en la capacidad de adsorción de 4-nitrofenol por parte de las nanoesferas.

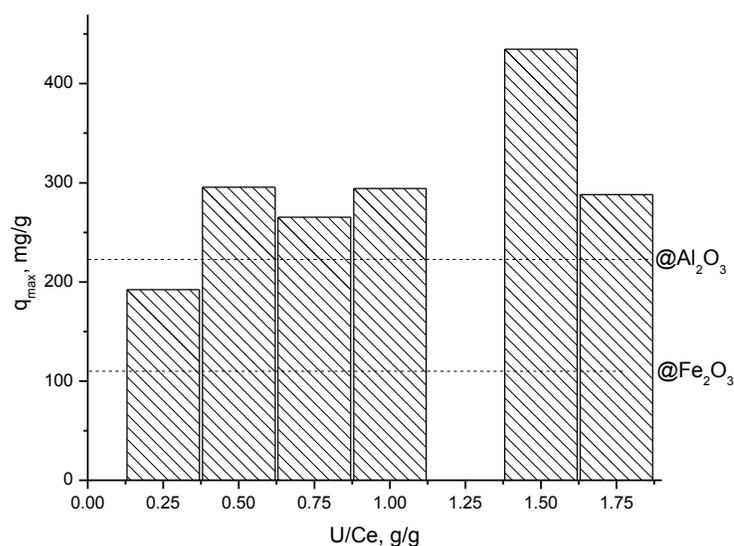


Figura 39. Capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de las nanoesferas de @CeO₂ preparadas bajo diferentes tasas de U/Ce en comparación con los datos obtenidos para las nanoesferas huecas de @Al₂O₃ y @Fe₂O₃ (líneas punteadas).

Por otra parte, en la Figura 40, se muestra la correlación entre el tamaño promedio de dominio cristalino de ceria y la capacidad de adsorción de las nanoesferas de @CeO₂ en términos del 4-nitrofenol adsorbido sobre un área superficial de un metro cuadrado en función del contenido relativo de urea durante el proceso de síntesis de las nanoesferas. El cambio de la capacidad de adsorción máxima (normalizada al área superficial específica de la muestra correspondiente) con el incremento de la tasa de U/Ce sugiere que la densidad superficial de los sitios de adsorción es afectada por el contenido de urea.

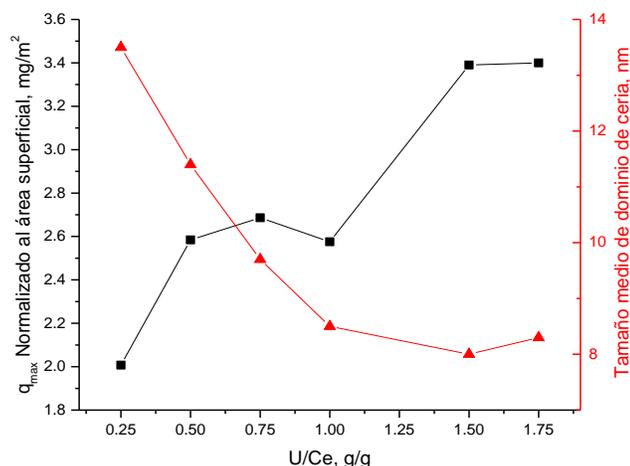


Figura 40. Correlación entre tamaño promedio de dominio de ceria y la capacidad de adsorción de 4-nitrofenol normalizada al área superficial específica para muestras preparadas con diferentes relaciones U/Ce.

En general, se puede deducir que las nanoesferas @CeO₂ formadas con nanocristales de cerio pequeños se caracterizan con una alta afinidad en la adsorción del 4-nitrofenol comparada con aquellas construidas con cristales grandes.

4.1.2.3. Análisis espectroscópico de la adsorción de 4-nitrofenol en las @CeO₂

El efecto de la tasa de U/Ce en la fuerza de la adsorción de 4-nitrofenol se evaluó utilizando espectroscopia Raman y FTIR. La Figura 41 a presenta el espectro Raman para las muestras de @CeO₂ con 4-nitrofenol adsorbido, así como para referencia muestras con 4-nitrofenol solido mezclado con KBr. Anteriormente fue mostrado por Zhang (S. Zhang et al., 2016), que la adsorción de 4-nitrofenol en oxido ocurre a través de la interacción del grupo nitro con el catión metálico. Esto último fue confirmado aquí por medio de un gran descenso en la intensidad del pico a 1321 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de estiramiento simétrica -NO₂ encontrada para el 4-nitrofenol adsorbido comparado con la referencia de 4-nitrofenol (Figura 40). por otro lado, el pico en ~860 cm⁻¹ correspondiente al modo de flexión de la vibración del

grupo $-\text{NO}_2$ (Tanaka, Nakajima, Watanabe, Ohno, & Ozaki, 2004) presento un significativo corrimiento al rojo en comparación con aquel del 4-nitrofenol/KBr (Figura 41), probablemente debido a una fuerte interacción entre los átomos de cerio en la superficie de las nanoesferas de CeO_2 y el oxígeno del grupo nitro causando una polarización menor del enlace N-O. Adicionalmente, todos los espectros mostraron una banda fuerte alrededor de los 1600 cm^{-1} , lo que corresponde a la vibración del grupo fenilo en un modo de flexión de acuerdo a (S. Zhang et al., 2016). Su intensidad se correlaciona bien con la cantidad de 4-nitrofenol adsorbido. Ha sido propuesto que el corrimiento hacia el azul para los picos en $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ puede ser atribuido a la interacción entre los átomos de cerio en la superficie del material y átomos de carbón del anillo aromático, causando una disminución en la polarización de los enlaces C-C-N y C-O.

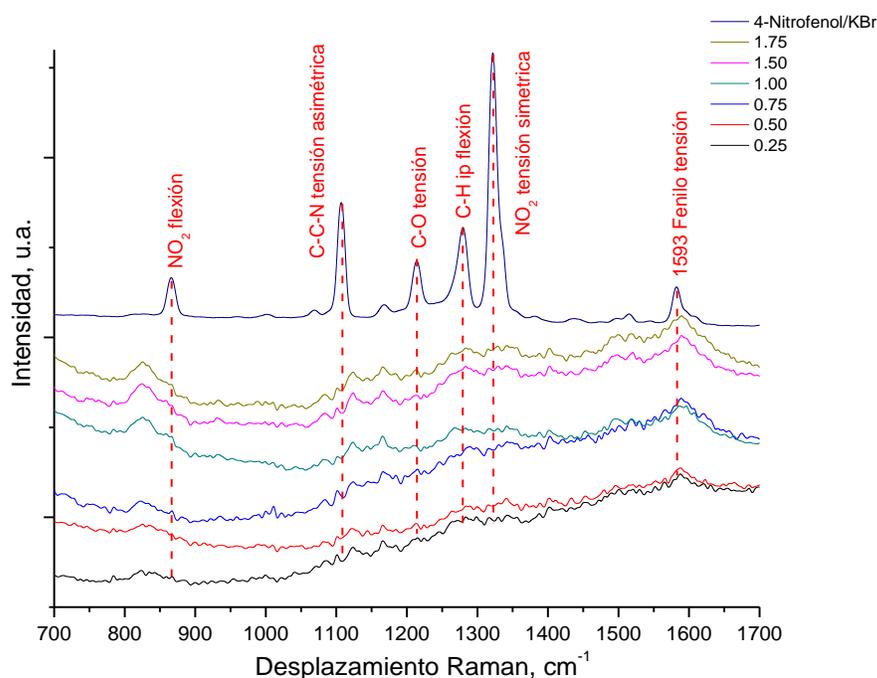


Figura 41. Espectro Raman del 4-nitrofenol adsorbido en las nanoesferas de CeO_2 preparadas bajo diferentes contenidos de urea. Fue utilizado un láser con longitud de onda de excitación de 525 nm .

Como era de esperarse, en el espectro de DRIFT para todas las muestras después de la adsorción de 4-nitrofenol, la intensa banda de adsorción a 1319 cm^{-1} , correspondiente a una vibración por flexión simétrica NO_2 para el 4-nitrofenol libre (S. Zhang et al., 2016), casi desapareció. Mientras que la banda en 1514 cm^{-1} , correspondiente a la vibración asimétrica de N-O (Tanaka et al., 2004; S. Zhang et al., 2016), mostro un decaimiento significativo en su intensidad y un corrimiento al azul para todas las muestras (Figura 42). Este resultado coincide con los resultados obtenidos por espectroscopia Raman, presentado previamente y con aquellos resultados reportados por Zhang (S. Zhang et al., 2016), quien revelo que la

adsorción del 4-nitrofenol en óxidos ocurre a través del grupo nitro. Es de notar que las muestras preparadas con una alta tasa de U/Ce presentaron un desplazamiento mayor del pico a 1514 cm^{-1} , lo cual puede ser atribuido a una interacción fuerte entre el 4-nitrofenol y las nanoesferas de CeO_2 con alto valor de U/Ce debido a la relativamente alta densidad superficial en los sitios de adsorción sobre su superficie (Figura 42). El pico a 1319 cm^{-1} correspondiente a la vibración asimétrica del $-\text{NO}_2$ (Tanaka et al., 2004), mostró un corrimiento hacia el azul, lo cual puede ser atribuido al efecto de la interacción entre el grupo nitro y la superficie de la ceria. Además, el pico correspondiente a la vibración por flexión simétrica del C-O mostró un ligero corrimiento para todas las muestras con respecto al pico correspondiente para la mezcla de 4-nitrofenol con KBr. De acuerdo a (Erol et al., 2009) la interacción adsorbente-adsorbato puede afectar especialmente los modos de vibración correspondientes al anillo aromático y el grupo $-\text{OH}$. Tal efecto debe ser inversamente proporcional a la cantidad de 4-nitrofenol adsorbido.

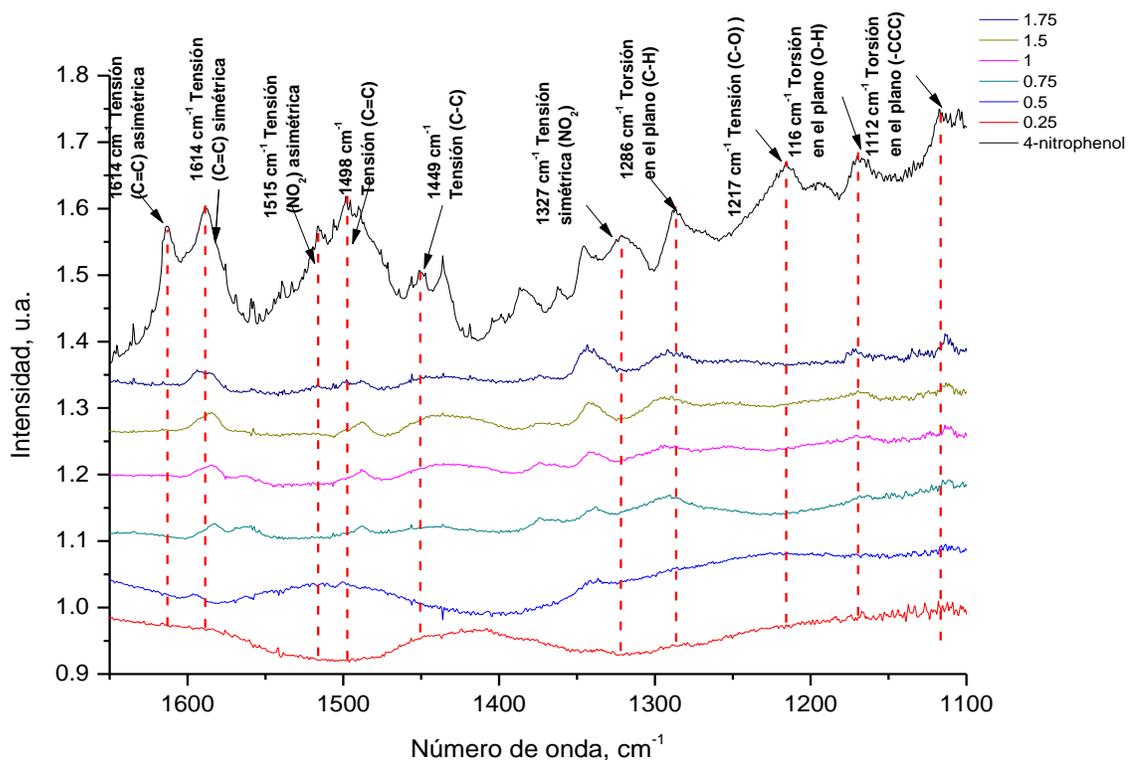


Figura 42. Espectros DRIFTS del 4-nitrofenol adsorbido en las muestras de CeO_2 con diferentes tasas de U/Ce en la región $1400 - 1250\text{ cm}^{-1}$.

En resumen, el tamaño promedio de dominio cristalino afecta a la capacidad de adsorción de 4-nitrofenol por parte de las nanoesferas de CeO_2 , así como a la velocidad de difusión intrapartícula de dicho adsorbato.

Por último, el análisis espectroscópico mediante FT-IR y Raman permite evidenciar que, existe una interacción entre la superficie de ceria y el 4-nitrofenol, presumiblemente a través del grupo $-\text{NO}_2$.

4.2. Nanorreactores M@CeO_2

Una vez obtenidas nanoesferas de ceria con tamaño controlado de cristal, se evaluó el efecto de este parámetro en las propiedades de los nanorreactores sintetizados a partir de las mencionadas nanoesferas de ceria (propiedades fisicoquímicas así como desempeño catalítico para la reducción de 4-nitrofenol). Dado que, la principal diferencia en las propiedades de las cápsulas utilizadas para la síntesis de nanorreactores reside en su tamaño promedio de cristal. La caracterización fisicoquímica y el análisis del desempeño catalítico de los nanorreactores serán expresados directamente en función de dicho parámetro.

4.2.1 Caracterización fisicoquímica de nanorreactores

4.2.1.1. Análisis estructural de nanorreactores M@CeO_2

Los nanorreactores sintetizados fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el fin de determinar la estabilidad y presencia de la estructura esférica. Así como de, dilucidar la incorporación de partículas metálicas al sistema. En la Figura 43 se muestran las micrografías típicas de TEM, obtenidas para los nanorreactores Au@CeO_2 con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm. Es posible notar que, la introducción del metal, no modificó de forma apreciable la estructura de las nanoesferas. A partir de la imagen de campo oscuro (izquierda) se observó, que el material metálico ha sido incorporado a las esferas huecas de CeO_2 . Al mismo tiempo, mediante las micrografías de alta resolución, se puede observar la presencia de nanopartículas de Au con un tamaño de alrededor de 7 nm (ver Figura 43). Con base en los resultados de difracción de electrones, se puede apreciar la aparición de puntos de difracción correspondientes al plano cristalino (1 1 1) del Au (JCDPS: 004-0784) (distancia interplanar 0.25 nm) (ver Figura 43).

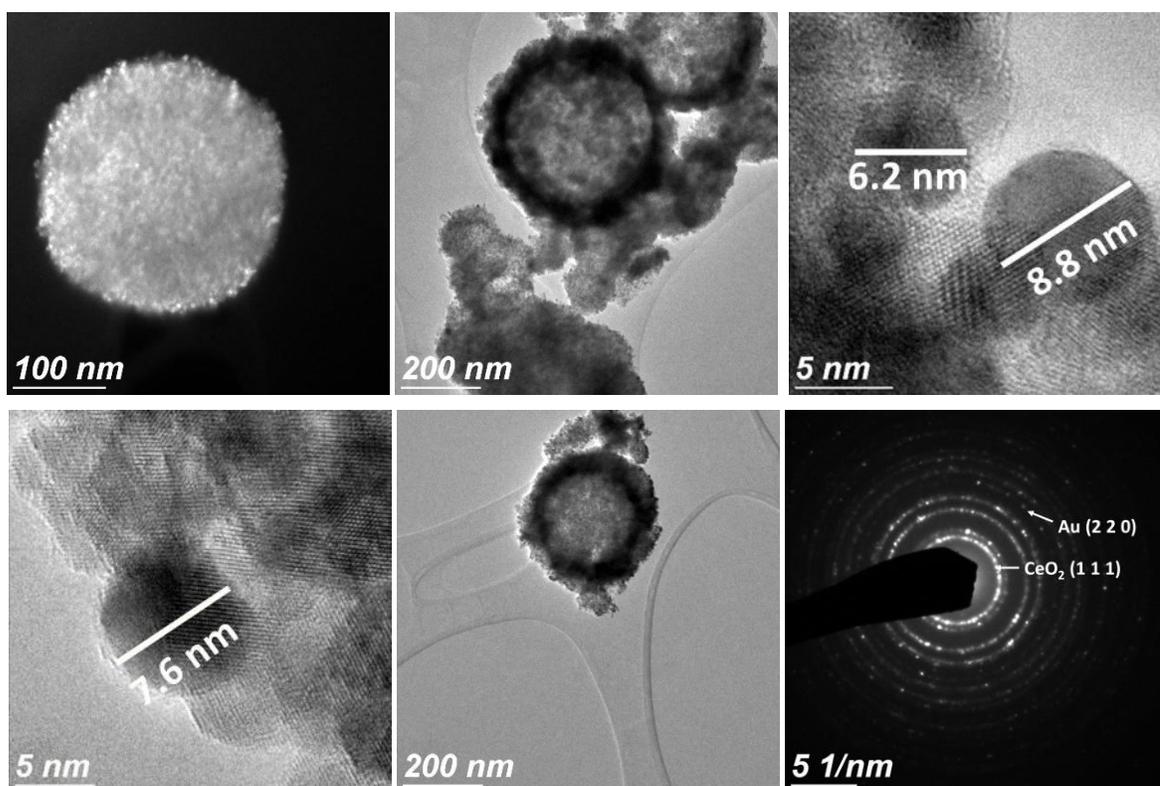


Figura 43. Imágenes de TEM, HRTEM y difracción de electrones de nanorreactors con núcleo de Au preparados utilizando esferas huecas de óxido de cerio (IV) con tamaño promedio de cristal igual a 13.5 nm.

En la Figura 44 se presentan las micrografías electrónicas típicas para nanorreactors con núcleos de AuPd. Al igual que como se observó en la Figura 43. Las imágenes de campo oscuro revelan la incorporación de especies bimetalicas a las nanoesferas de ceria. A partir de las imágenes de TEM de alta resolución es posible apreciar que el tamaño de las especies incorporadas se encuentra alrededor de los 5 nm, lo cual resulta menor que el tamaño de los núcleos en Au@CeO₂. Con base en los resultados de difracción de electrones se confirma la incorporación de las especies metálicas, esto concuerda con lo reportado por (L.-X. Chen et al., 2016) para nanopartículas bimetalicas de AuPd. La presencia de planos cristalinos correspondiente al Au no resulta evidente debido al traslape de los mismos con los planos de difracción del CeO₂.

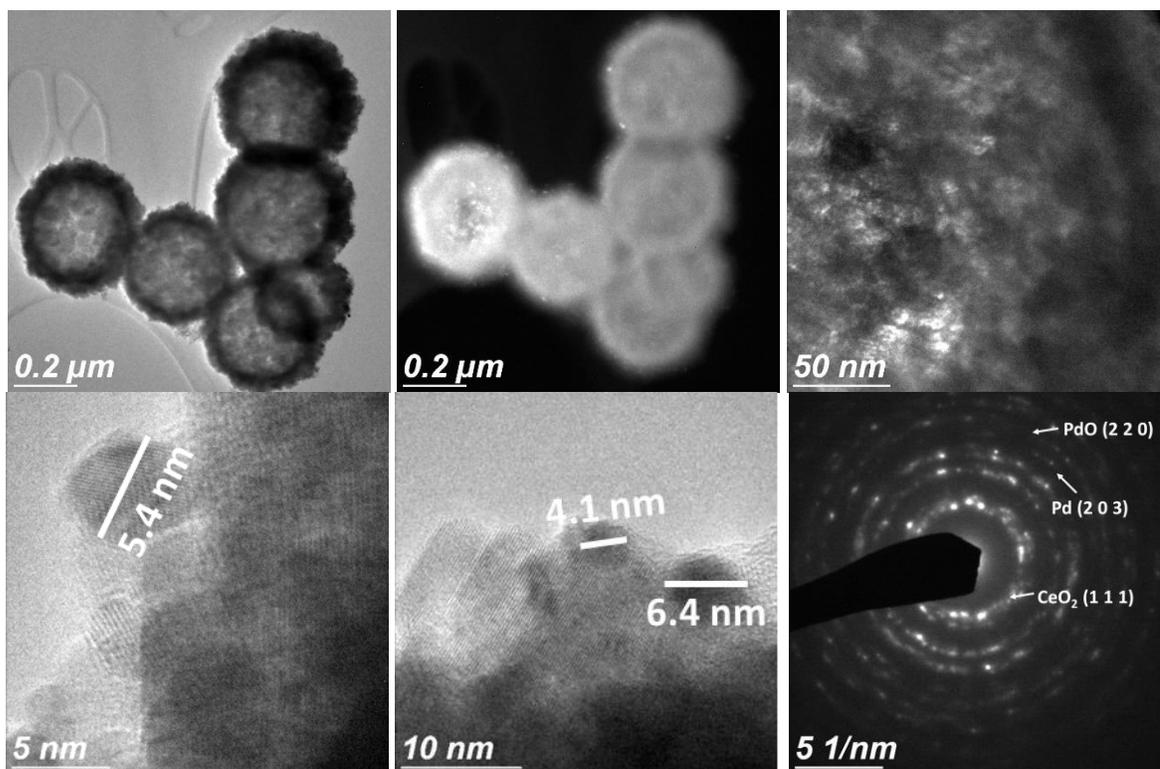


Figura 44. Imágenes de TEM, HRTEM y difracción de electrones de nanorreactores con núcleo de AuPd preparados utilizando esferas huecas de óxido de cerio (IV) con tamaño promedio de cristal igual a 13.5 nm.

Los nanorreactores de CeO_2 con núcleos de Pd fueron examinados mediante microscopía electrónica de transmisión, de forma similar. Se observa la presencia de especies metálicas distribuidas en las nanoesferas huecas de CeO_2 (ver Figura 45). Basado en las imágenes de alta resolución, las especies metálicas de Pd presentan un tamaño de alrededor de 4 nm, esto fue observado también en las imágenes de campo oscuro. Los resultados de difracción de electrones revelan la presencia de planos de difracción correspondiente al plano (2 0 2) del Pd (JCPDS: 046-1043) y a los planos (2 2 0) y (1 1 0) del PdO (041-1107). Dadas las condiciones de la síntesis de los nanorreactores (secado a 80°C en aire), es posible esperar que parte de las especies metálicas de Pd se hayan oxidado para formar PdO.

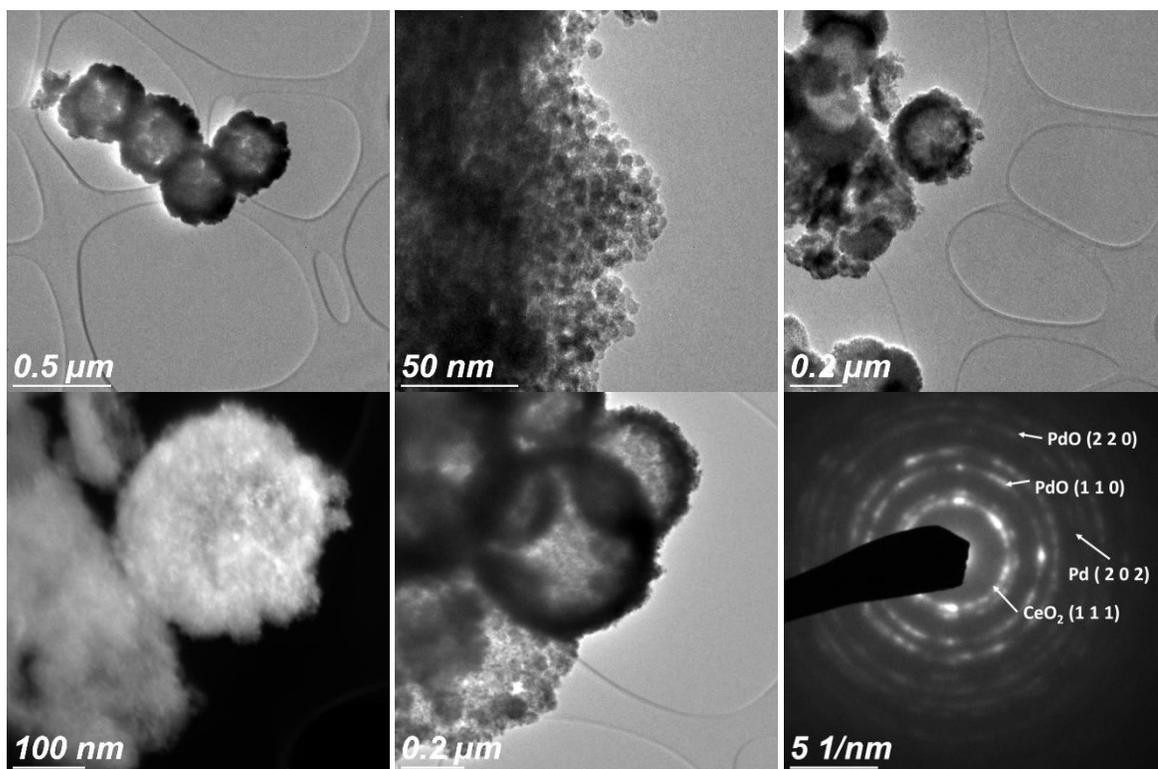


Figura 45. Imágenes de TEM, HRTEM y difracción de electrones de nanorreactores con núcleo de Pd preparados utilizando esferas huecas de óxido de cerio (IV) con tamaño promedio de cristal igual a 13.5 nm.

Es preciso resaltar que, debido a la elevada densidad electrónica del CeO_2 , resulta complicado, estimar la distribución de las especies metálicas dentro de las nanoesferas de CeO_2 , mediante esta técnica.

4.2.1.2. Análisis del tamaño y potencial ζ de nanorreactores

En la Tabla 8 se muestran los resultados de DLS para los nanorreactores con diferentes núcleos metálicos y para diferentes cápsulas de CeO_2 . Es posible notar que los valores de diámetro promedio para los nanorreactores preparados utilizando nanoesferas de CeO_2 con diferentes tamaños de cristales primarios (13.5, 8.4 y 7.9 nm respectivamente), no fue afectado por el proceso de impregnación con precursores metálicos. A diferencia de los valores obtenidos mediante las imágenes de TEM las nanoesferas con menor tamaño de cristal (7.9 nm) muestran un diámetro mayor, con base en las distribuciones de diámetros hidrodinámicos obtenidas por DLS (ver Anexo D). Resulta claro que, dicho aumento en el diámetro hidrodinámico está relacionado con un proceso de aglomeración durante 10 minutos, el cual es más marcado para las muestras preparadas a partir de esferas CeO_2 con menor tamaño de cristal. Por lo tanto, la disminución del tamaño de cristal en las nanoesferas aumenta la fuerza de interacción entre ellas. El análisis de los resultados de DLS para nanorreactores con diferentes núcleos,

permite concluir que, la naturaleza del núcleo afecta al proceso de aglomeración de los nanorreactores. Por lo tanto, es posible proponer que una parte de los núcleos se encuentra depositada en la superficie externa de las nanoesferas. Los valores de los diámetros de nanorreactores (recientemente sonicados) evaluados mediante DLS corresponden a los obtenidos por TEM.

Tabla 8. Valores de diámetro hidrodinámico promedio para nanorreactores recientemente sonicados, mediante DLS

Tamaño promedio de cristal, nm	Au@CeO ₂ , nm	D.E., nm	AuPd@CeO ₂ , nm	D.E., nm	Pd@CeO ₂ , nm	D.E., nm
13.5	354	26	394	60	425	25
8.4	285	25	289	20	314	56
7.9	368	22	339	60	490	18

*D.E.: Desviación estándar

Por otra parte, se evaluó el potencial ζ de los distintos nanorreactores mediante el análisis de movilidad electroforética. Con base en lo observado en la Tabla 9. Resulta claro que existe un aumento en el potencial ζ de los nanorreactores en comparación con el potencial ζ de las nanoesferas de @CeO₂, posiblemente debido a la presencia de especies metálicas en la superficie externa de los nanorreactores.

Tabla 9. Potencial ζ de nanorreactores M@CeO₂ medido mediante análisis de movilidad electroforética.

Tamaño promedio de cristal, nm	@CeO ₂ , mV	D.E., mV	Au@CeO ₂ , mV	D.E., mV	AuPd@CeO ₂ , mV	D.E., mV	Pd@CeO ₂ , mV	D.E., mV
13.5	-0.81	4.96	-34.60	4.86	-18.70	3.34	-32.10	4.64
8.4	11.60	6.35	-23.77	4.47	-25.93	4.72	-18.83	5.58
7.9	-8.69	5.66	-14.67	4.13	-20.57	4.85	-15.30	4.72

*D.E.: Desviación estándar

Es posible notar que, en términos generales el aumento en el potencial ζ (Tabla 9) el aumento es menos marcado para muestras preparadas a partir de nanoesferas de ceria con menor tamaño de cristal, y más evidente para muestras basadas en nanoesferas de ceria con mayor tamaño de cristal. Tal diferencia, puede estar asociada con la dinámica de formación de nanopartículas mediante la interacción entre el precursor metálico y el reductor. En general, para las nanoesferas con baja afinidad para la adsorción de precursor metálico es posible esperar la formación preferente de los núcleos en la superficie externa.

Mientras que un aumento en la afinidad de adsorción de precursor metálico ayudará a la formación de los núcleos en el interior de las nanoesferas.

4.2.1.3. Análisis de propiedades ópticas de nanorreactores

Los nanorreactores de Au @CeO₂ con diferentes tamaños de cristal de ceria, fueron analizados mediante espectrometría UV-Vis en modalidad de reflectancia difusa (RD-UV-Vis) (Figura 46), la aparición del plasmón en los espectros de UV-Vis (ver Figura 47 a y b), centrado entre 530 y 540 nm evidencia la presencia de AuNPs en el material.

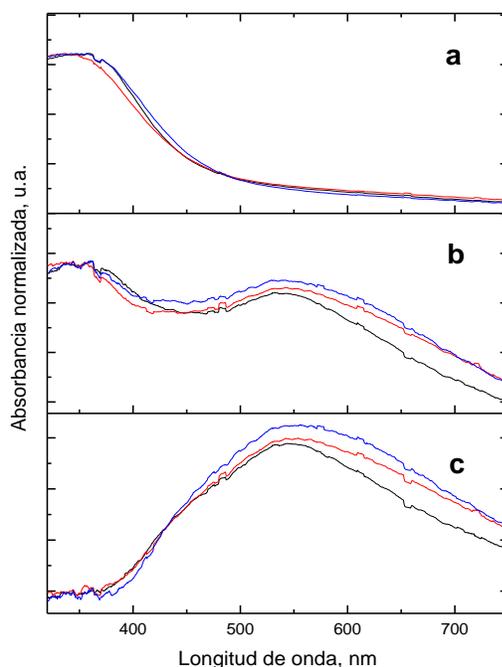


Figura 46. Espectros UV-Visible de nanoesferas huecas de CeO₂ (a), nanorreactores con Au@CeO₂ (b) y resta de los espectros de nanorreactores y nanoesferas huecas de CeO₂ (c) con tamaño promedio de cristal igual a 13.5 nm (línea negra), 8.4 nm (línea roja) y 7.9 nm (línea azul).

Se ha reportado que el plasmón de resonancia para partículas de Au con diámetro similar al observado en nuestro sistema se encuentra centrado alrededor de los 521 nm (Link & El-Sayed, 1999; Liz-Marzán, Giersig, & Mulvaney, 1996). Se sabe también que, la posición del plasmón depende de la función dieléctrica del medio en contacto con las nanopartículas (Miller & Lazarides, 2005).

El plasmón para la muestra Au@CeO₂ (13.5 nm) se encuentra centrado en 546 nm, mientras que las muestras con tamaños de cristal iguales a 8.4 y 7.9 nm muestran plasmones centrados en 552 y 558 nm,

respectivamente. El cambio en la posición de los plasmones, indica que existe una diferente interacción entre los núcleos de Au y las nanoesferas con diferentes tamaños de cristal. Por lo tanto, la disminución en el tamaño de cristal aumenta la interacción entre las nanoesferas y los núcleos de Au.

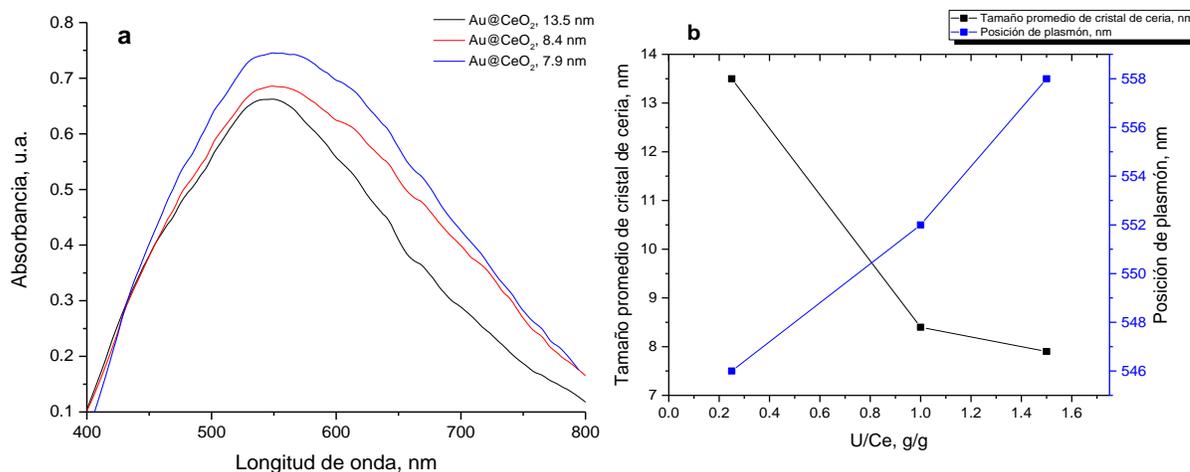


Figura 47. Plasmón de resonancia para las muestras (a) y correlación entre el tamaño promedio de cristal de ceria y la posición del plasmón con la relación U/Ce.

Los espectros obtenidos para los nanorreactores bimetalicos (ver Figura 48), muestran una disminución notable en la intensidad del plasmón de Au en comparación con lo observado para nanorreactores con núcleos de Au. En el trabajo reportado por (X. Chen, Pan, Liu, & Du, 2010) para nanopartículas bimetalicas AuPd, se estableció que el recubrimiento de partículas de Au con Pd provoca la disminución gradual de la intensidad del plasmón de Au. Con base en lo anterior, se concluyó que los nanorreactores AuPd@CeO₂ contienen núcleos bimetalicos de AuPd en lugar de núcleos monometalicos de Au y Pd. Dado que, la disminución en la intensidad del plasmón resulta más notable para nanorreactores con tamaños menores de cristal de ceria, es posible considerar que la interacción entre el Pd y el Au se ve afectada por la naturaleza de las nanoesferas de ceria.

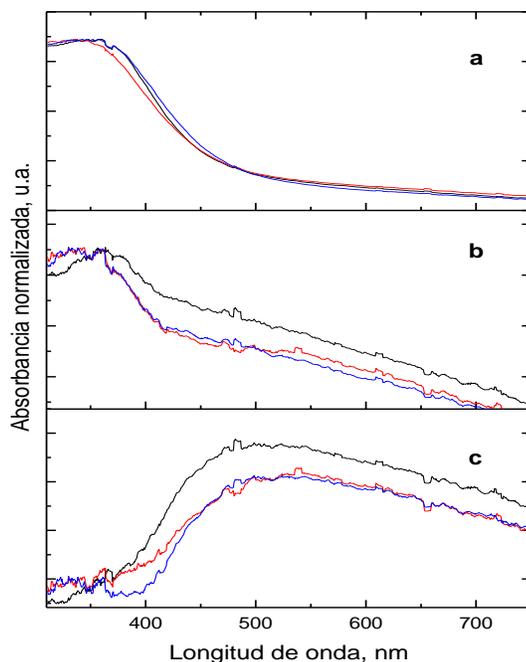


Figura 48. Espectros UV-Visible de nanoesferas huecas de CeO_2 (a), nanorreactores AuPd@CeO_2 (b) y resta de los espectros de nanorreactores y nanoesferas huecas de CeO_2 (c) con tamaño promedio de cristal igual a 13.5 nm (línea negra), 8.4 nm (línea roja) y 7.9 nm (línea azul).

Los nanorreactores Pd@CeO_2 no presentan en el espectro UV-Vis fichas características que puedan ser relacionadas con la naturaleza o presencia de especies de Pd.

4.2.1.4. Análisis de composición química de nanorreactores

El contenido de Au y Pd en los nanorreactores sintetizados fue analizado mediante ICP-OES (Tabla 10). Es posible observar que, en general, los nanorreactores sintetizados a partir de nanoesferas de ceria con mayor tamaño de cristal (13.5 nm) presentan mayor contenido metálico que aquellas con tamaño promedio de cristal de 8.4 nm, y estos a su vez presentaron mayor contenido metálico que aquellos nanorreactores preparados con nanoesferas de ceria con menor tamaño de cristal (7.9 nm). Aun cuando, las propiedades texturales de las diferentes nanoesferas son bastante similares, las capacidades de estabilización de especies metálicas en su superficie parecen ser mayores en aquellos nanorreactores con mayor tamaño de cristal, debido posiblemente a un menor contenido relativo de especies Ce^{3+} , las cuales podrían no ser favorables para la adsorción de especies metálicas debido a su carga eléctrica.

Tabla 10. Contenido metálico de nanorreactores M@CeO₂

Nanorreactor	Tamaño de cristal, nm	% Au	% Pd	Relación molar Au:Pd	Eficiencia de recuperación de especies metálicas, %
Au@CeO ₂	13.5	1.65	-		54
AuPd@CeO ₂	13.5	0.63	0.60	3:5	56
Pd@CeO ₂	13.5	-	0.72		45
Au@CeO ₂	8.4	0.73	-		25
AuPd@CeO ₂	8.4	0.53	0.52	3:5	46
Pd@CeO ₂	8.4	-	1.02		64
Au@CeO ₂	7.9	1.26	-		43
AuPd@CeO ₂	7.9	0.62	0.24	7:5	38
Pd@CeO ₂	7.9	-	0.45		28

La determinación del contenido metálico permite notar que una parte importante de los precursores metálicos utilizados durante la impregnación de las nanoesferas se pierde durante el lavado de los nanorreactores.

Por otra parte, la eficiencia final de los nanorreactores obtenidos (estimada a partir de la cantidad teórico esperado teniendo en cuenta los precursores tanto del núcleo como de la cápsula de los nanorreactores), resultó bastante similar para los diferentes nanorreactores e igual a 86 %. Cabe resaltar que el tiempo de obtención para 100 mg de nanorreactores mediante la técnica hidrotermal es de alrededor de 4 días, lo cual es mucho menor al requerido por la técnica coloidal, en donde para la misma cantidad de muestra es requerido un tiempo promedio de 30 días. Sumado a lo anterior, es posible realizar fácilmente un escalamiento en el volumen de producción mediante la técnica hidrotermal, mediante el uso de un mayor número de autoclaves.

4.2.2. Evaluación catalítica de nanorreactores en la reducción de 4-nitrofenol

4.2.2.1. Actividad catalítica de nanorreactores

El análisis de la actividad catalítica de los nanorreactores con núcleo de Au se presenta a continuación. En la Figura 49 se muestra el cambio en la intensidad del pico a 400 nm en función del tiempo para los nanorreactores con núcleo de Au con diferentes cápsulas de CeO₂. Es posible notar que, en todos los casos,

la desaparición del 4-nitrofenolato ocurrió dentro de los primeros 900 segundos de iniciada la reacción. Además de ellos se pudo observar que, existe una disminución marcada entre la caída de la intensidad para la primera y segunda corrida de cada uno de los diferentes nanorreactores. Con el fin de poder comparar de forma adecuada las actividades catalíticas de los nanorreactores evaluados, los valores de K_{app} para los diferentes nanorreactores fueron normalizados al contenido molar de material metálico presente durante las reacciones ($K_{app\ norm.}$). Con base en la comparación de los valores de $K_{app\ norm.}$ para los nanorreactores con núcleos de Au es posible observar un aumento en la actividad catalítica para nanorreactores con menor tamaño promedio de dominio cristalino.

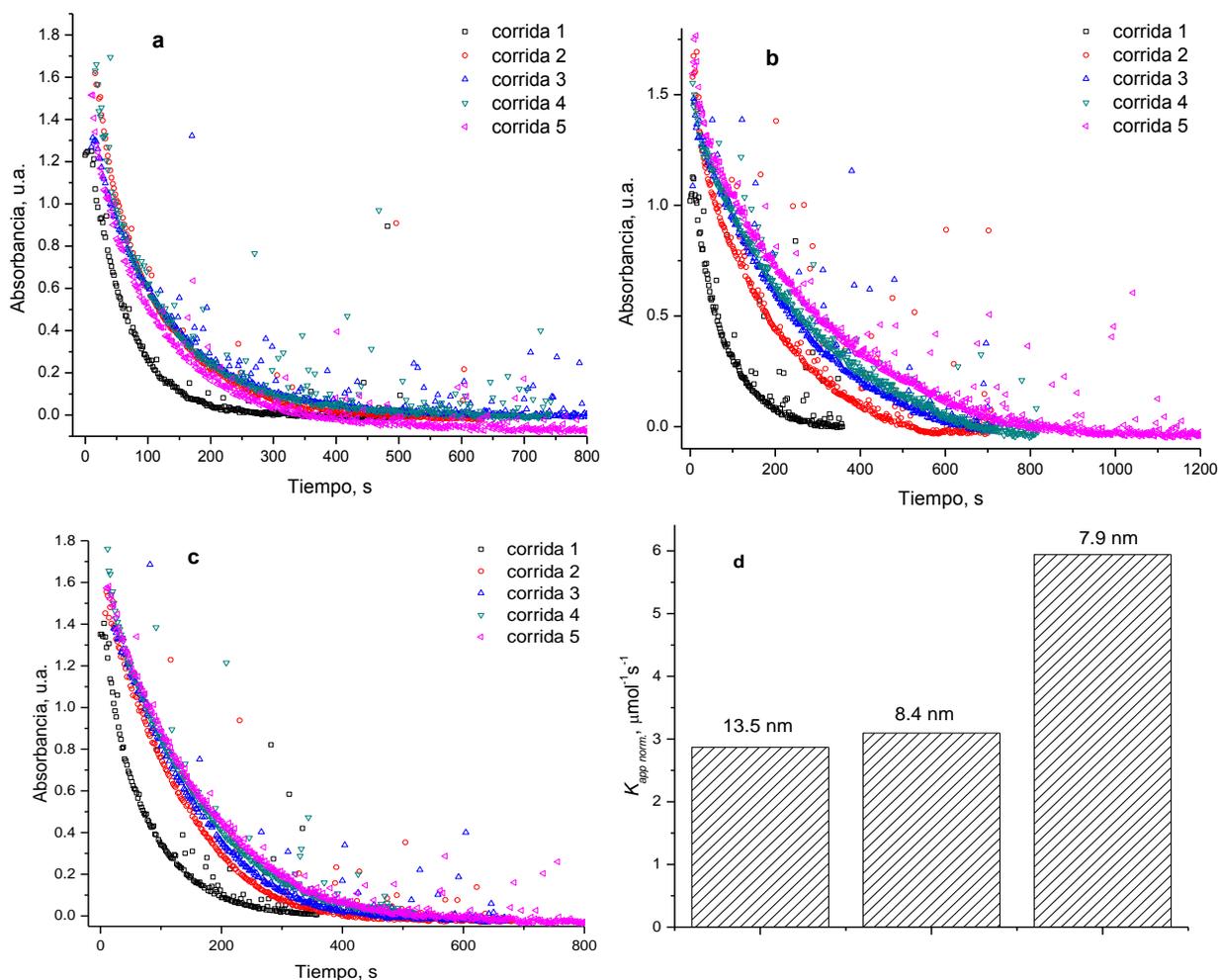


Figura 49. Variación de la absorbancia del pico a 400 nm en función del tiempo para los nanorreactores Au@CeO₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), y su valor de $K_{app\ norm.}$ para el primer ciclo de reacción (d).

En la Figura 50 se muestran las gráficas de absorbancia del pico de 400 nm y su variación en el tiempo para los nanorreactores con núcleos bimetalógicos (AuPd) en diferentes cápsulas de CeO₂. La velocidad de desaparición del ion 4-nitrofenolato (pico en 400 nm) resulta mayor a la presentada por los nanorreactores con núcleo de Au, tardando 600 segundo como máximo para finalizar la reacción. Se observa nuevamente una disminución pronunciada en la velocidad de desaparición del 4-nitrofenolato entre la primera y segunda corrida para los tres nanorreactores evaluados. Al igual que en los sistemas con núcleos de Au, la gráfica de $K_{app\ norm.}$ muestra un aumento en la actividad catalítica para nanorreactores con menor tamaño promedio de cristal de ceria.

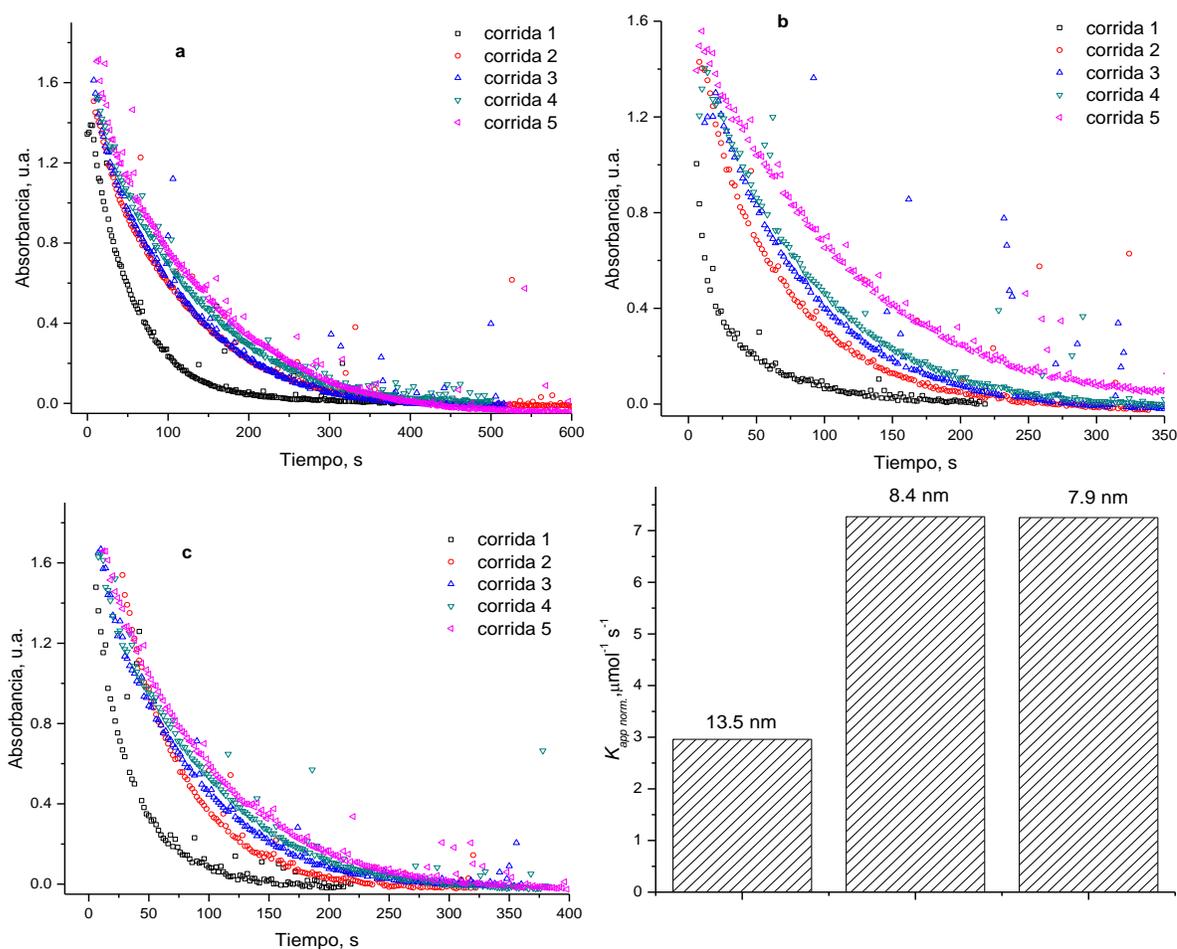


Figura 50. Variación de la absorbancia del pico a 400 nm en función del tiempo para los nanorreactores AuPd@CeO₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), y su valor de $K_{app\ norm.}$ para el primer ciclo de reacción (d).

Finalmente, en la Figura 51 se muestran los resultados para la reducción de 4-nitrofenol en presencia de los nanorreactores con núcleo de Pd y distintas cápsulas de CeO₂. Al igual que en el caso de los nanorreactores con núcleo de AuPd, la reacción se llevó a cabo en tiempos no mayores a 10 minutos (600

s). En el caso de los nanorreactores Pd@CeO₂ resulta notable que la actividad catalítica ($K_{app\ norm.}$) no se observa la misma tendencia que en los nanorreactores con núcleos de Au y AuPd aun así, persiste una mayor actividad catalítica para los nanorreactores con cristales de ceria con tamaño promedio de 8.4 y 7.9 nm, que la actividad mostrada por los nanorreactores con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm.

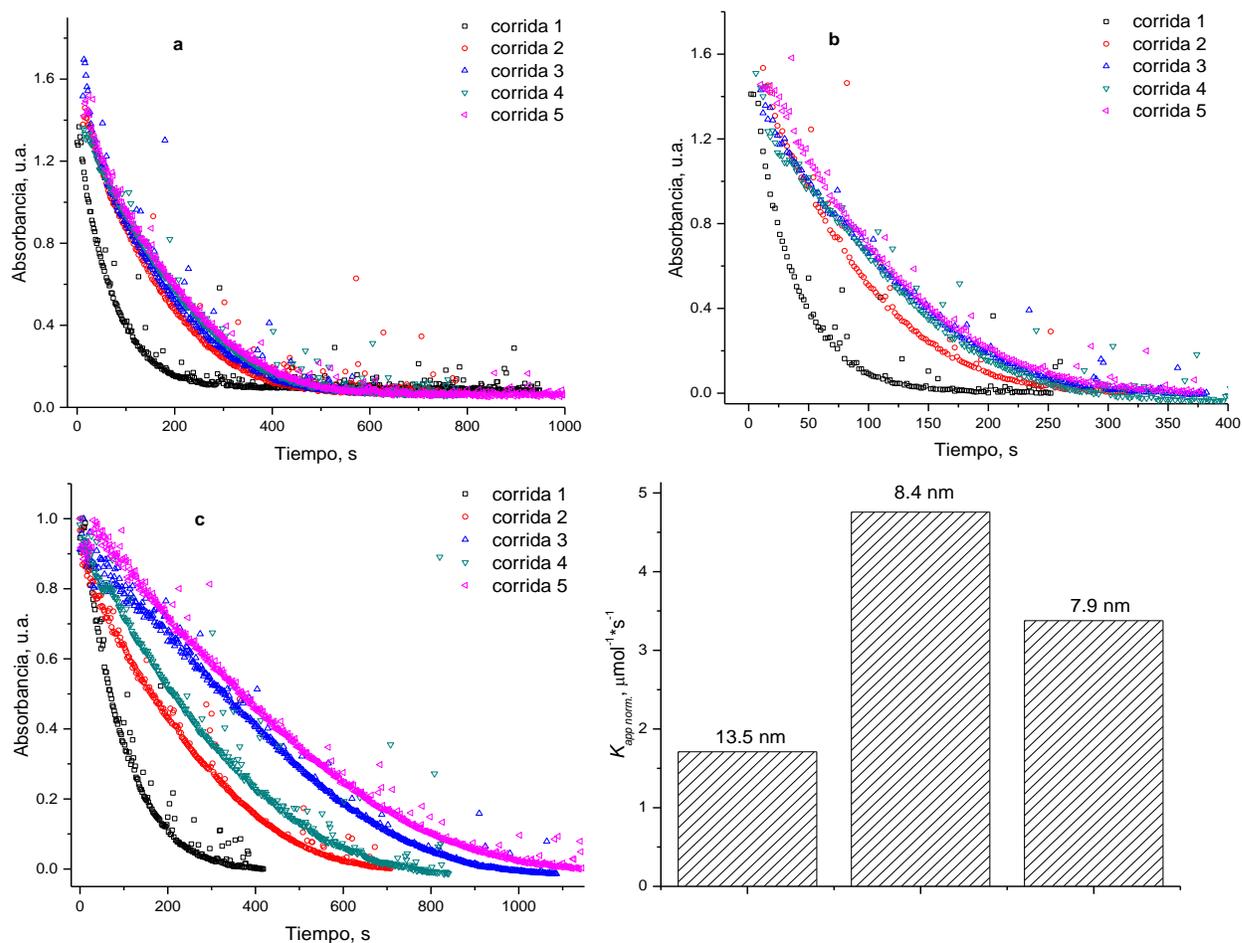


Figura 51. Variación de la absorbancia del pico a 400 nm en función del tiempo para los nanorreactores Pd@CeO₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), y su valor de $K_{app\ norm.}$ para el primer ciclo de reacción (d).

Es preciso resaltar que, los nanorreactores con núcleos de Au y AuPd presentan un ligero aumento en su actividad catalítica a medida que el tamaño de cristal de ceria disminuye.

4.2.2.2. Estabilidad catalítica de nanorreactores

Con el propósito de estimar la estabilidad catalítica de los nanorreactores, es preciso evaluar el desempeño catalítico de los mismos para diferentes ciclos (corridas) de reacción de forma consecutiva. Para realizar de forma adecuada la actividad catalítica entre las diferentes corridas se compararon los valores de $K_{app\ norm.}$ para un mismo catalizador en corridas diferentes. En la Figura 52, se presenta un comparativo de los valores de $K_{app\ norm.}$ para los nanorreactores con núcleos de Au dentro de diferentes cápsulas de @CeO₂. Es posible observar que, para los tres nanorreactores analizados, se presenta una caída notable en el valor de $K_{app\ norm.}$ entre la primera y segunda corrida. Sin embargo, los cambios en el valor de K_{app} para los tres sistemas estudiados después de la segunda corrida, no fueron demasiado pronunciados. La caída en el valor de $K_{app\ norm.}$ resulta más evidente para los nanorreactores con menor tamaño promedio de cristal de ceria (7.9 nm).

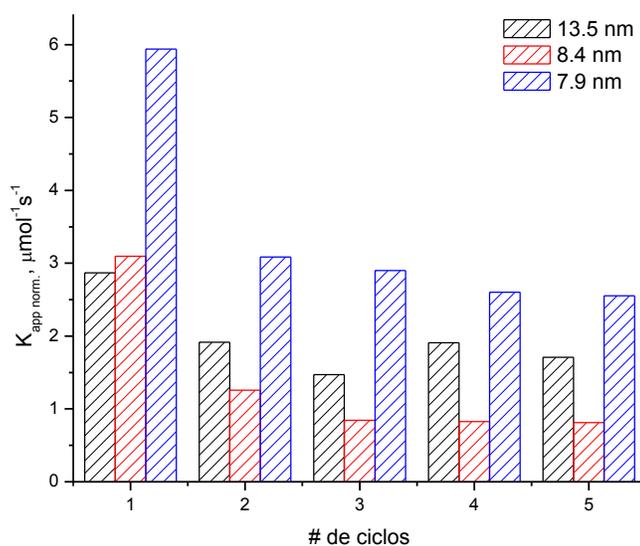


Figura 52. Valores de K_{app} para los nanorreactores Au@CeO₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm, 8.4 nm y 7.9 nm.; para 5 diferentes ciclos de reacción.

La estabilidad catalítica de los nanorreactores AuPd fue evaluada mediante el cambio en su actividad para la reducción de 4-nitrofenol durante diferentes ciclos de reacción. Los valores de $K_{app\ norm.}$ para diferentes corridas para nanorreactores con núcleos bimetálicos y cápsulas de CeO₂ con diferente tamaño de cristal presentan, al igual que en los nanorreactores con núcleos de Au (ver Figura 52), una caída considerable en el valor de la $K_{app\ norm.}$ entre la primera y la segunda corrida (Figura 53).

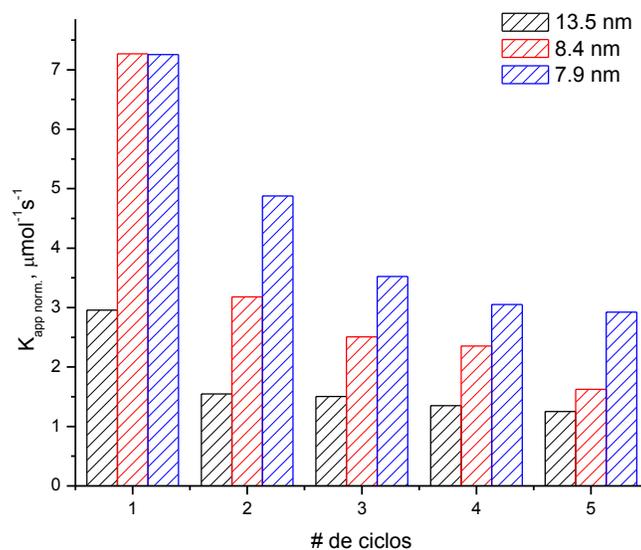


Figura 53. Valores de K_{app} para los nanorreactores AuPd@CeO₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm, 8.4 nm y 7.9 nm; para 5 diferentes ciclos de reacción.

Finalmente, la estabilidad catalítica de los nanorreactores Pd fue evaluada mediante el cambio en su actividad para la reducción de 4-nitrofenol durante diferentes ciclos de reacción (Figura 54). Los nanorreactores con núcleos de Pd presentaron una disminución en sus valores de K_{app} entre las corridas 1 y 2, para después mantener un valor bastante estable de la K_{app} . Cabe resaltar que, para algunos nanorreactores con núcleos de bimetálicos (AuPd) y monometálicos (Pd) se presentó un aumento en el valor de la K_{app} para diferentes ciclos de reacción. Tal aumento, puede estar relacionado con la reducción de especies de óxido de paladio (PdO) las cuales son reducidas a Pd metálico en presencia del borohidruro de sodio y aumentan así, el contenido de sitios activos disponibles para llevar a cabo la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

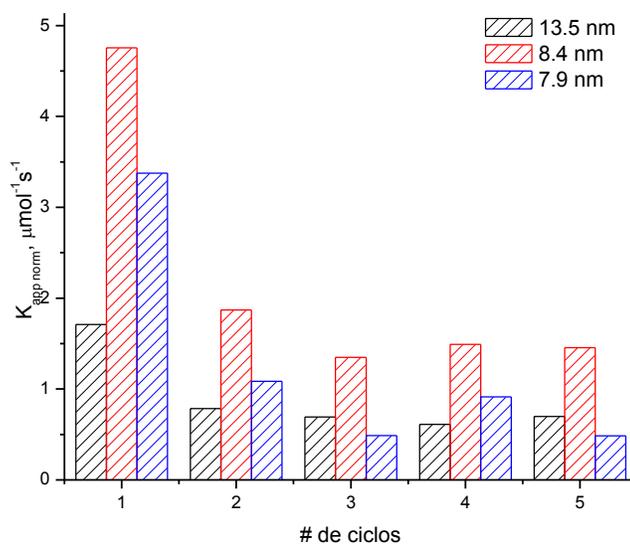


Figura 54. Valores de K_{app} para los nanorreactores Pd@CeO₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm, 8.4 nm y 7.9 nm; para 5 diferentes ciclos de reacción.

En general, es posible notar que la principal pérdida de actividad de los nanorreactores, independientemente de la naturaleza de su núcleo o de su coraza, se presenta entre el primer y segundo ciclos de reacción. Dada esta circunstancia, cabe considerar que la pérdida de actividad catalítica puede estar relacionada con condiciones específicas del medio de reacción.

4.2.2.3. Efecto de la adsorción de 4-aminofenol sobre la actividad catalítica de los nanorreactores

A partir de los resultados de estabilidad catalítica para los diferentes nanorreactores, resulta evidente que, el principal cambio en los valores de K_{app} se presenta entre el primer y segundo ciclos de reacción. Cabe considerar entonces que los nanorreactores sufren en la primera corrida un cambio en las condiciones de reacción el cual conlleva a una disminución en su actividad catalítica, y que no seguirá presentándose para los ciclos de reacción subsecuentes.

Dadas las propiedades adsorptivas de las nanoesferas de CeO₂ resulta pertinente considerar que uno de los factores que afecta la actividad catalítica de los nanorreactores es la adsorción de productos cerca de los sitios activos del catalizador. En la Figura 55 se muestra el efecto que supone la inyección de 4-aminofenol a la mezcla de reacción. Resulta claro que previo a la inyección de 4-aminofenol la disminución de la intensidad para ambos experimentos es igual. Sin embargo, después de la inyección de 4-aminofenol

se presenta un evidente cambio en el comportamiento de la absorbancia a 400 nm. Por lo tanto, podemos considerar que el 4-aminofenol tendrá un efecto negativo en la actividad catalítica de los nanorreactores.

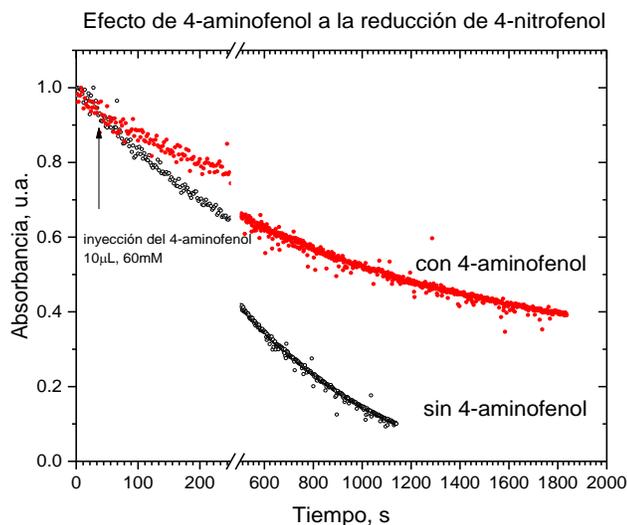


Figura 55. Absorbancia a 400 nm para nanorreactores Au@CeO₂ con tamaño de cristal igual a 13.5 sin inyección de 4-aminofenol (puntos rojos) y con inyección de 4-aminofenol (puntos negros).

Con el fin de determinar el efecto que podría tener la presencia de 4-aminofenol previamente adsorbido sobre los nanorreactores se evaluó su actividad catalítica después de la adsorción de 4-aminofenol sobre los mismos durante 20 minutos (tiempo similar al requerido para alcanzar el equilibrio en la adsorción de 4-nitrofenol sobre esferas huecas de Au@CeO₂). La Figura 56 muestra que el cambio en la concentración de 4-nitrofenol el nanorreactor Au@CeO₂ 13.5 nm, para el primer ciclo de reacción después de la adsorción de 4-aminofenol es prácticamente igual al comportamiento observado para el segundo ciclo de reacción para el mismo nanorreactor en ausencia de 4-aminofenol pre-adsorbido. En vista de ello es posible considerar que, la pérdida de actividad catalítica entre el primer y segundo ciclos de reacción se debe, principalmente, a la influencia del 4-aminofenol.

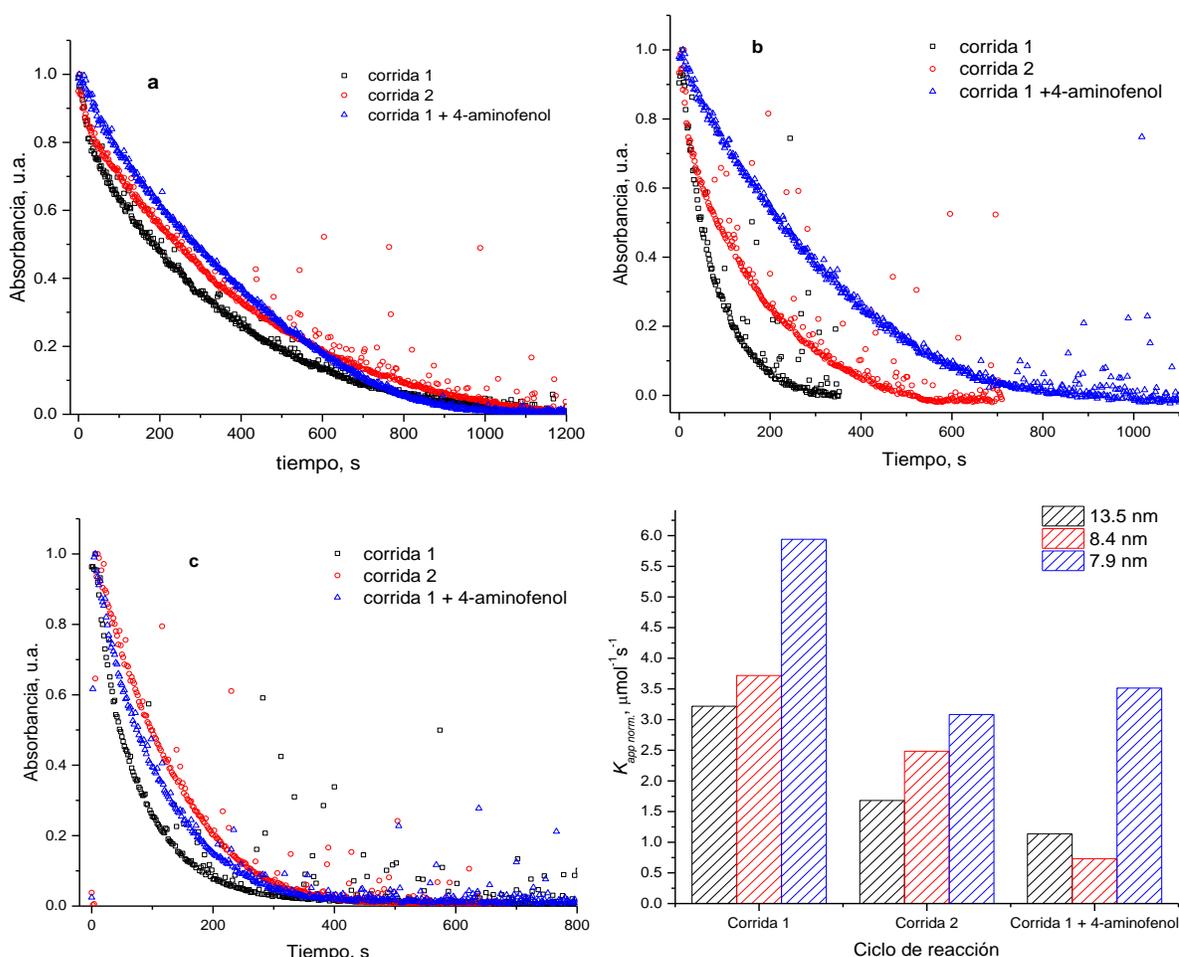


Figura 56. Absorbancia de pico en 400 nm vs t , para nanorreactores Au@CeO₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), fresco en primer ciclo de reacción (negro), segundo ciclo de reacción (rojo) y primer ciclo de reacción después de la pre-adsorción de 4-aminofenol (azul); y valores de $K_{app\ norm.}$ para catalizador fresco y con 4-aminofenol pre-adsorbido (d).

En la Figura 57 se muestra la comparación de las velocidades de desaparición del ion 4-nitrofenolato entre experimentos de reducción de 4-nitrofenol en presencia de nanorreactores con núcleos bimetálicos con y sin 4-aminofenol pre-adsorbido. En el caso de los nanorreactores de AuPd@CeO₂ es preciso notar que la disminución de la concentración del ion 4-nitrofenolato para la corrida 2 (puntos rojos) en presencia de catalizador sin 4-aminofenol pre-adsorbido, es casi idéntica a la disminución de la concentración de ion 4-nitrofenolato utilizando catalizador con 4-aminofenol pre-adsorbido (puntos azules). Este resultado, nos indica que, la caída de actividad entre la primera y segunda corrida se debe de forma casi completa al efecto de la adsorción de 4-aminofenol.

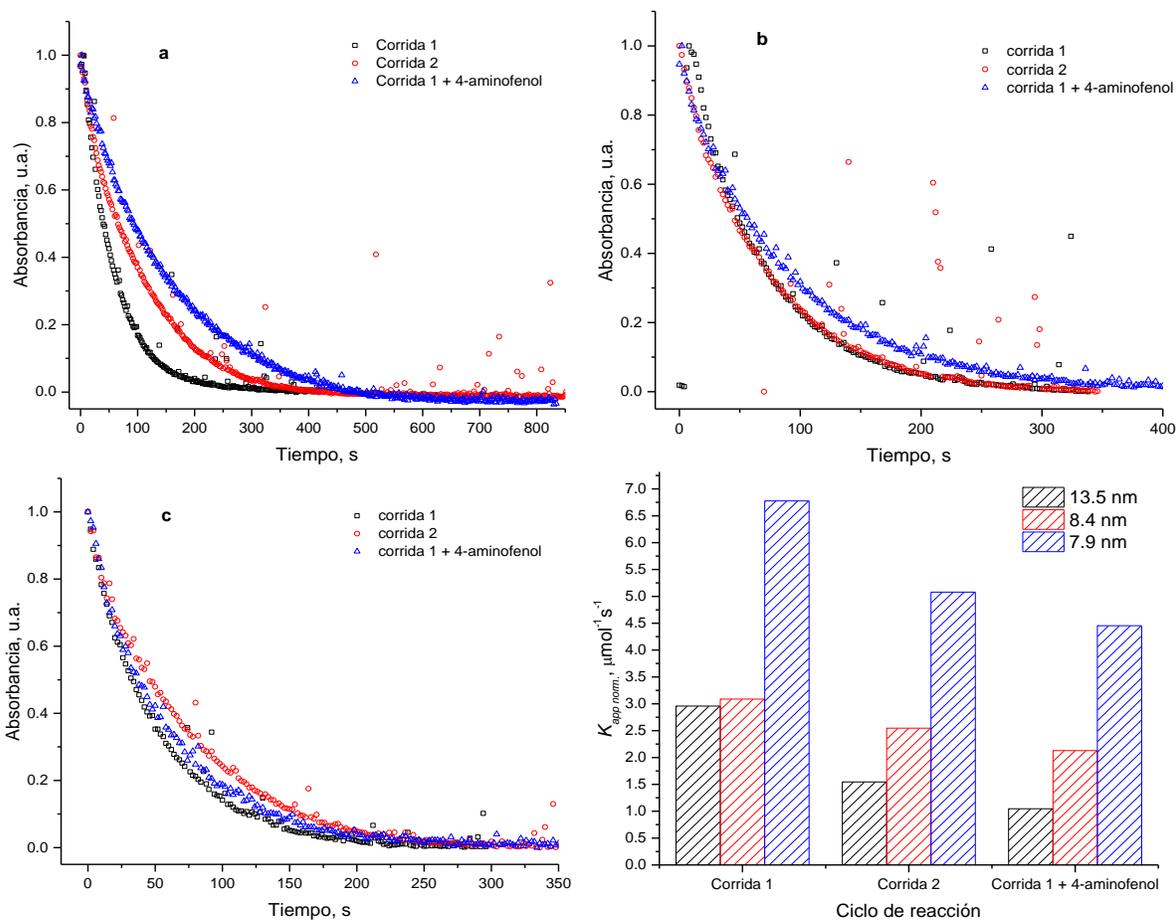


Figura 57. Absorbancia de pico en 400 nm vs t, para nanorreactores AuPd@CeO₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), fresco en primer ciclo de reacción (negro), segundo ciclo de reacción (rojo) y primer ciclo de reacción después de la pre-adsorción de 4-aminofenol (azul); y valores de $K_{app\ norm.}$ para catalizador fresco y con 4-aminofenol pre-adsorbido (d).

Por último, se evaluó el efecto de la pre-adsorción de 4-aminofenol para nanorreactores Pd@CeO₂ con diferentes tamaños promedio de cristal de ceria (Figura 58). Al igual que en el caso de los nanorreactores AuPd@CeO₂, las corridas 2 (puntos rojos) en presencia de catalizador sin 4-aminofenol pre-adsorbido y la corrida 1 (puntos azules) en presencia de catalizador con 4-aminofenol pre-adsorbido son bastante parecidas. Los nanorreactores con núcleo de AuPd y Pd no muestran (aparentemente) un proceso, aparte de la adsorción de 4-aminofenol que pueda asociarse a la pérdida de actividad catalítica entre la primera y segunda corridas de reacción. A diferencia de los nanorreactores antes mencionados, la pérdida de actividad catalítica entre las corridas 1 y 2 para los nanorreactores con núcleos Au, aparentemente, se debe no solamente a la adsorción de 4-aminofenol, sino también posiblemente a la modificación de las propiedades de las nanoesferas de CeO₂.

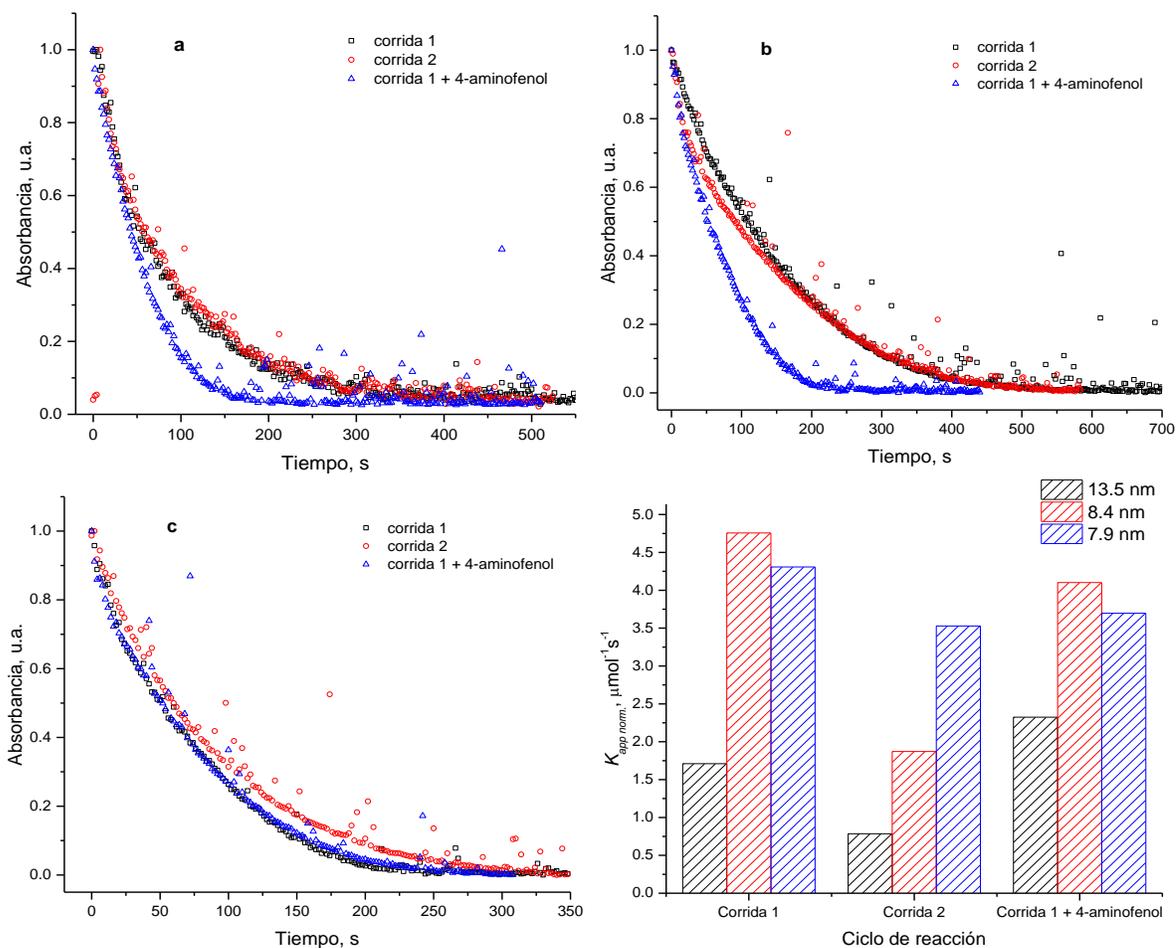


Figura 58. Absorbancia de pico en 400 nm vs t , para nanorreactores Pd@CeO₂ con tamaño promedio de cristal de ceria igual a 13.5 nm (a), 8.4 nm (b) y 7.9 nm (c), fresco en primer ciclo de reacción (negro), segundo ciclo de reacción (rojo) y primer ciclo de reacción después de la pre-adsorción de 4-aminofenol (azul); y valores de $K_{app\ norm.}$ para catalizador fresco y con 4-aminofenol preadsorbido.

De acuerdo con lo mencionado, resulta claro que, la caída en la actividad catalítica entre la primera y segunda corrida de reacción, obedece a diversos factores entre los que podemos mencionar, la modificación de las propiedades de la cápsula de ceria bajo condiciones de reacción, la adsorción de 4-aminofenol en los nanorreactores y (en el caso de los nanorreactores con contenido metálico de Pd) conversión de especies de PdO a Pd metálico durante la reacción.

4.2.2.4. Evaluación del mecanismo de reacción para la reducción de 4-nitrofenol

La reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol ha sido ampliamente estudiada durante los últimos años debido a su gran relevancia como reacción modelo para las reacciones de reducción de nitrocompuestos.

Es común que en la gran mayoría de los artículos reportados al respecto se asocie de forma directa la disminución de la concentración del ion 4-nitrofenolato con la aparición del 4-aminofenol. Bajo esta premisa, es posible asegurar que la concentración del producto sólo podrá ir en aumento gradual. Sin embargo, la dinámica de cambio de la intensidad del pico centrado en 297 nm (pico principal del 4-aminofenol) presenta un comportamiento diferente al esperado (ver Figura 61). Dicho comportamiento puede estar relacionado con la aparición de un intermediario que presente absorción de luz alrededor de los 300 nm.

De acuerdo a lo reportado por Haber (Haber, 1898), las reacciones de reducción de nitroaromáticos se llevan a cabo a través de dos rutas: i) reducción directa de grupo nitro a grupo amino; ii) condensación de intermediarios para la formación de compuestos tipo azo y su posterior reducción a amino-aromáticos (Figura 59).

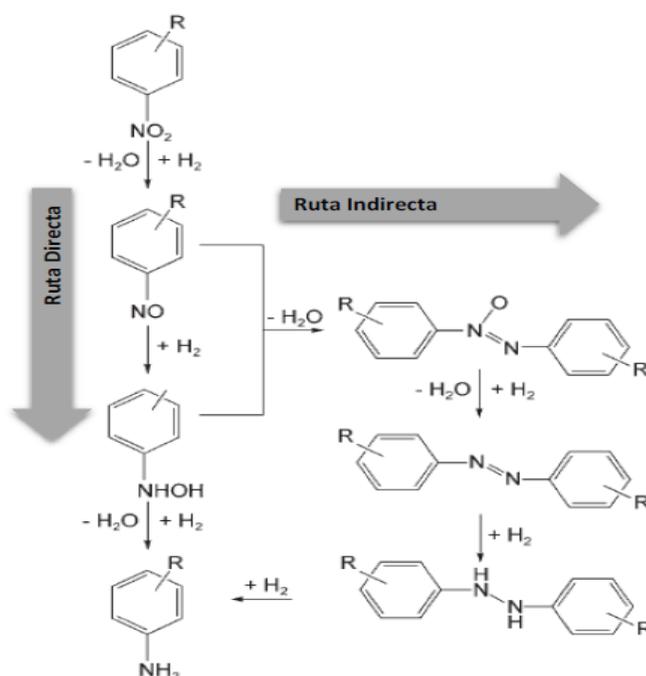


Figura 59. Mecanismo de reacción para la reducción de nitroaromáticos (Haber, 1898).

De acuerdo a lo presentado en la tesis doctoral de Brenda Acosta (Acosta, 2015) para la reducción de 4-nitrofenol, la ruta de condensación resulta en la formación del intermediario 4,4-azobisfenolato. De acuerdo a lo mostrado en la Figura 60, la aparición del producto de condensación (4-4 azo-bisfenolato) debe de aumentar la intensidad del espectro UV-Vis de la mezcla de reacción alrededor de los 300 nm.

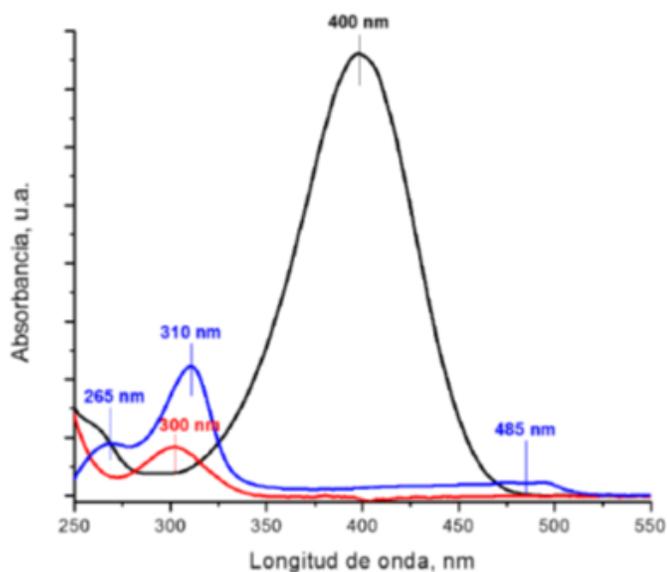


Figura 60. Espectros típicos de UV-Vis de 4-nitrofenolato (línea negra), 4-aminofenolato (línea roja) y 4,4-azobisfenolato (línea azul) obtenidos durante la reducción de 4-nitrofenol en presencia de $\text{Au}_{20}\text{Pd}@Z\text{rO}_2$ (Acosta, 2015).

En la Figura 61 se presenta la variación de la absorbancia alrededor de 297 nm durante la reducción de 4-nitrofenol para nanorreactores con núcleos de Au, AuPd y Pd preparados a partir de nanoesferas de ceria con diferentes tamaños de dominios cristalinos. Para los sistemas $\text{Au}@Z\text{rO}_2$ y $\text{Pd}@Z\text{rO}_2$ con tamaño de dominio cristalino igual a 13.5 nm y 8.4 nm, se observa un aumento en la concentración de 4,4-azobisfenolato a partir de la segunda corrida de reacción, mientras que el sistema $\text{Au}@Z\text{rO}_2$ con tamaño de cristal de 7.9 nm se caracteriza con la disminución de la concentración de 4,4-azobisfenolato a partir de la segunda corrida de reacción. Para los nanorreactores $\text{AuPd}@Z\text{rO}_2$ se presenta una tendencia contraria: la disminución del tamaño de cristal de ceria provoca un aumento en la concentración de 4,4-azobisfenolato.

La dinámica de formación de 4,4-azobisfenolato, observada para los nanorreactores $\text{Au}@Z\text{rO}_2$ y $\text{Pd}@Z\text{rO}_2$, no coincide con la afinidad de adsorción de 4-nitrofenol sobre las nanoesferas de ceria (ver sección 4.1.2). Por lo tanto, resulta necesario considerar otros factores presentes durante la reacción como: modificación de la cápsula por su reducción parcial en presencia de NaBH_4 , re-adsorción del producto de reacción (4-aminofenol) sobre los núcleos metálicos (ver sección 4.2.2.3), naturaleza del núcleo.

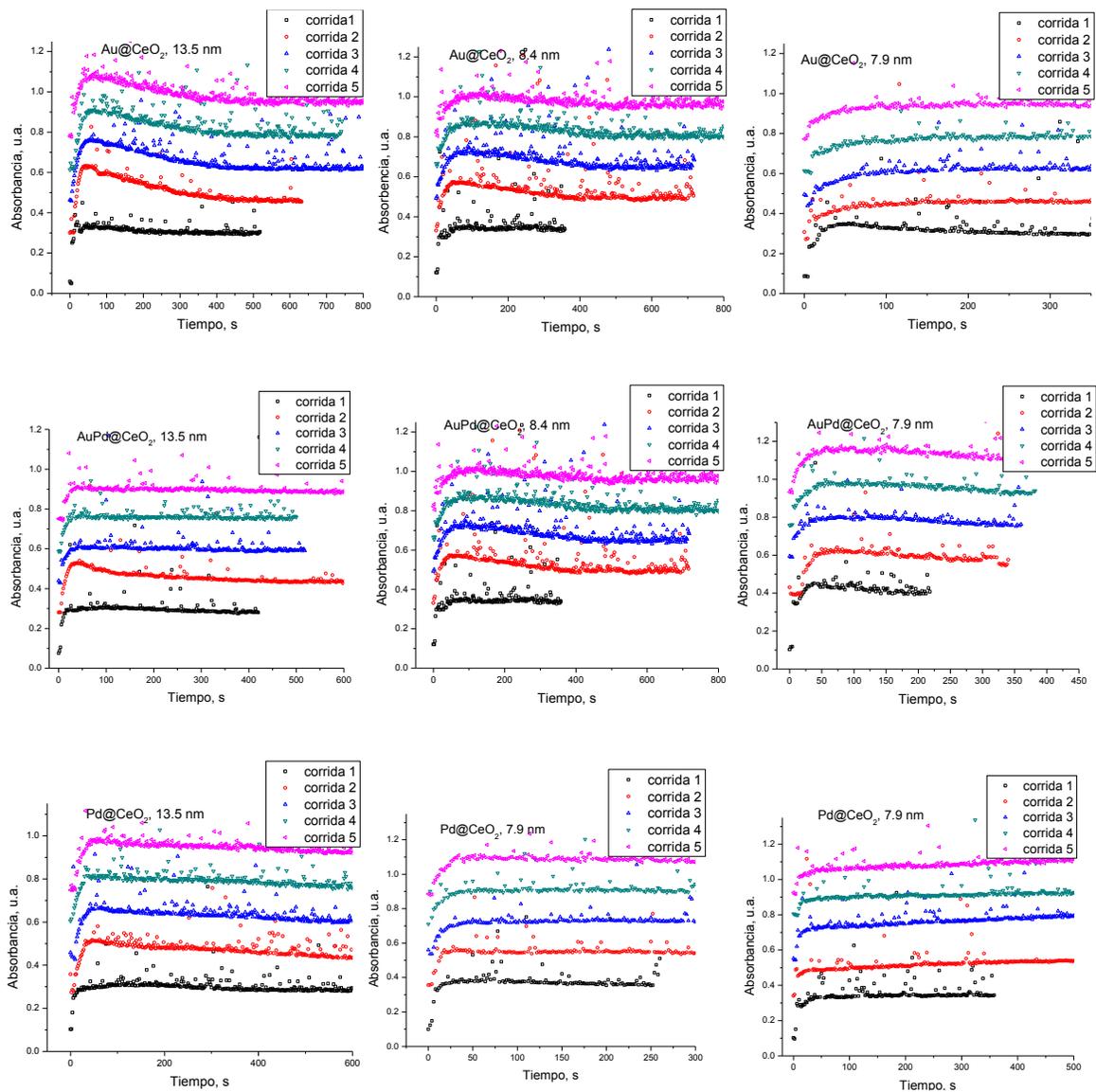


Figura 61. Variación en el tiempo de la señal a 297 nm para diferentes ciclos de reacción para nanorreactores con núcleos de Au, Pd y AuPd en cápsulas con diferentes tamaños promedio de cristal de ceria.

Con base en lo observado, la aparición del azo-compuesto intermedio, depende no solamente de la composición química del núcleo metálico del nanorreactor o de la afinidad que presenta la cápsula para la adsorción del reactivo 4-nitrofenol; sino también de la dinámica de cambios que se presentan durante el proceso de reducción.

4.2.3. Comparación del desempeño catalítico de nanorreactores en reducción de 4-nitrofenol

En la Tabla 11 se presentan la actividad catalítica en términos de K_{app} y $K_{app\ norm.}$ para nanorreactores $M@CeO_2$ sintetizados a partir de nanoesferas huecas de CeO_2 con diferente tamaño de cristal de ceria, para los sistemas $Au@CeO_2$, $AuPd@CeO_2$ y $Pd@CeO_2$. Con el fin de realizar una comparación adecuada de las actividades catalíticas para diferentes nanorreactores, es necesario tomar cuenta el contenido metálico de cada uno de los sistemas a comparar, por lo tanto se utilizó $K_{app\ norm.}$ como parámetro de comparación. De acuerdo a lo presentado, la actividad catalítica de los nanorreactores depende tanto de la naturaleza de su núcleo, así como de las propiedades de la cápsula. El sistema que presenta una mayor actividad catalítica en su primera corrida corresponde al nanorreactor $AuPd@CeO_2$ con tamaños promedio de cristal de ceria iguales a 8.4 y 7.9 nm.

Tabla 11. Valores de $K_{app\ norm.}$ para nanorreactores $M@CeO_2$.

Nanorreactor	Tamaño promedio de cristal, nm	% peso de metales (Au y/o Pd)	K_{app} , s^{-1}	$K_{app\ norm.}$, $\mu mol^{-1}s^{-1}$
$Au@CeO_2$	13.5	1.60	0.0163	2.87
$AuPd@CeO_2$	13.5	1.23	0.0183	3.10
$Pd@CeO_2$	13.5	0.72	0.0142	5.94
$Au@CeO_2$	8.4	0.73	0.0136	2.96
$AuPd@CeO_2$	8.4	1.05	0.0386	7.27
$Pd@CeO_2$	8.4	1.02	0.0275	7.25
$Au@CeO_2$	7.9	1.26	0.0152	1.71
$AuPd@CeO_2$	7.9	0.88	0.280	4.76
$Pd@CeO_2$	7.9	0.45	0.0100	3.38

Los resultados obtenidos, concuerdan con lo reportado en la literatura para esta reacción (Pozun et al., 2013), en donde, los sistemas bimetálicos (AuPd) presentan en general, una actividad catalítica superior que la de los sistemas monometálicos (Au o Pd).

4.2.3.1. Energía de activación para la reducción de 4-nitrofenol en presencia de nanorreactores $M@CeO_2$

Finalmente, se estimaron los valores de energía de activación (Figura 62) para los diferentes nanorreactores sintetizados, a partir de los valores de K_{app} para diferentes temperaturas de reacción en el intervalo de temperaturas entre 20 ° C y 60° C (ver anexo E). En la Figura 63 se muestran los valores

obtenidos para los diferentes nanorreactores. La energía de activación en función de la naturaleza del núcleo no muestra una tendencia clara. En el caso de los nanorreactores monometálicos (Pd y Au) se observa una tendencia creciente en la energía de activación a medida que disminuye el tamaño de cristal mientras que, los nanorreactores AuPd muestran una ligera disminución en el valor de energía de activación con la disminución en el tamaño de cristal de ceria. De acuerdo a lo presentado en la sección 4.2.2.4. la naturaleza de los nanorreactores afecta al mecanismo de reacción para la reducción de 4-nitrofenol. En consecuencia, los valores de energía de activación estimados también son afectados por la naturaleza de los nanorreactores, lo que se refleja en una diferente contribución relativa de dos rutas de reacción (ver Figura 61).

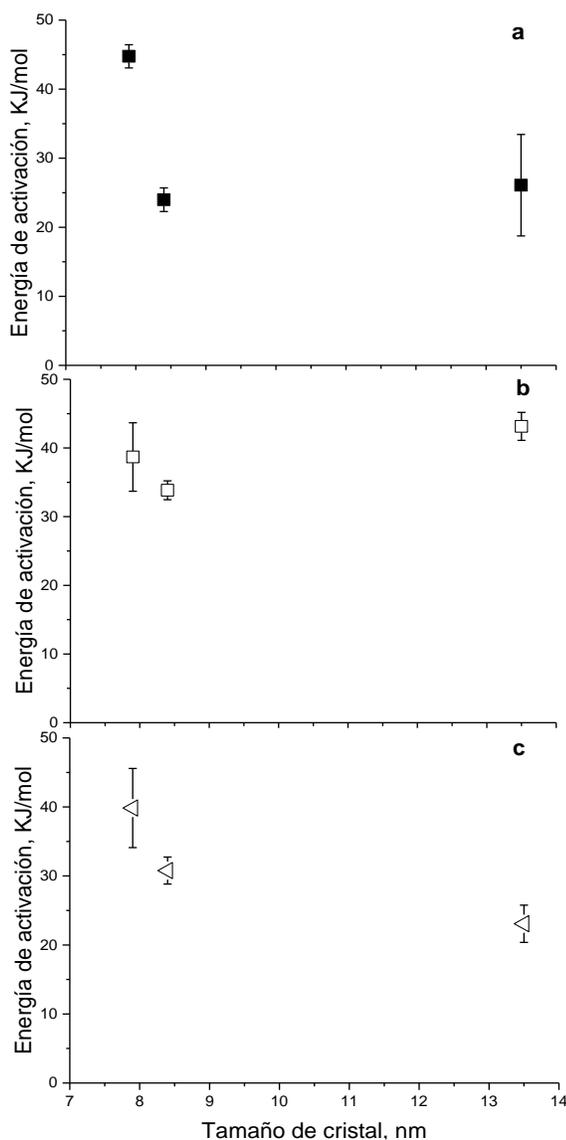


Figura 62. Energía de activación calculada a partir de la primera corrida de reacción para nanorreactores de Au@CeO₂ (a), AuPd@CeO₂ (b) y Pd@CeO₂ (c).

La actividad catalítica de los nanorreactores sintetizados en el presente trabajo, fue comparada con la de sistemas similares reportados en la literatura. En la Tabla 12, se muestra una comparación entre los desempeños catalíticos de los nanorreactores reportados en la literatura (C.-M. Fan et al., 2012; Narayanan, Park, & Han, 2015; P. Xu et al., 2014; K. Zhao et al., 2015). Es posible notar que, los nanorreactores sintetizados presentan valores de frecuencia de intercambio (TOF) comparables, y en algunos casos, superiores a los reportados en la literatura. Es preciso recalcar, que los resultados obtenidos para los valores de TOF deben de ser manejados con cautela, debido a la validez estadística de los valores de diámetro de las nanopartículas metálicas. Sin embargo, cabe resaltar que, los nanorreactores con núcleos de AuPd sintetizados en este trabajo, presentaron una mayor actividad catalítica, no solamente en comparación con los sistemas reportados dentro de la presente tesis, sino también en comparación con sistemas similares reportados en la literatura.

Tabla 12. Constantes de velocidad de reacción (K_{app}), K_{app} normalizada al contenido metálico ($K_{app\ norm.}$) y TOF para la reducción de 4-Nitrofenol con un exceso de NaBH_4 a temperatura de 25 °C sobre diferentes catalizadores basados en Au, Pd y CeO_2 .

Catalizador	Relación molar Metal: 4-Np	Diámetro de partícula metálica, nm	K_{app} , s^{-1}	Contenido metálico en la mezcla de reacción $\times 10^3$, μmol	$K_{app\ norm.}$, $\text{s}^{-1} \mu\text{mol}^{-1}$ metal	Dispersión del metal	^aTOF , s^{-1}
¹ Au/ CeO_2 @ CeO_2	1:33	4	0.0127	4.6	2.788	0.296	9.42
² Au@ CeO_2	1:1116	34.6	0.0350	305.0	0.115	0.034	3.36
³ AuNPs	1:0.31	20	0.0021	1430.0	0.001	0.059	0.02
⁴ Au@ CeO_2	1:12	5	0.0160	12.0	1.328	0.237	5.61
⁵ Au@ CeO_2 , 13.5 nm	1:51.2	7.2	0.0163	5.9	2.781	0.517	5.38
⁶ AuPd@ CeO_2 , 13.5 nm	1:48.5	5.1	0.0183	6.2	2.956	0.724	4.09
⁷ Pd@ CeO_2 , 13.5 nm	1:63.4	4.2	0.0142	4.7	2.994	0.905	3.31
⁸ Au@ CeO_2 , 8.4 nm	1:115.6	7.2	0.0136	2.6	5.234	0.517	10.12
⁹ AuPd@ CeO_2 , 8.4 nm	1:56.6	5.1	0.0386	5.3	7.270	0.724	10.04
¹⁰ Pd@ CeO_2 , 8.4 nm	1:44.7	4.2	0.0275	6.7	4.104	0.905	4.54
¹¹ Au@ CeO_2 , 7.9 nm	1:67.0	7.5	0.0152	4.5	3.394	0.517	6.57
¹² AuPd@ CeO_2 , 7.9 nm	1:79.3	5.2	0.0280	3.8	7.390	0.724	10.21
¹³ Pd@ CeO_2 , 7.9 nm	1:101.4	4.1	0.0101	3.0	3.396	0.905	3.75

^a TOF= $K_{app\ norm.}$ /dispersión del metal, fue estimado basándose en el tamaño de los núcleos de metal (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). Dichos valores han sido calculados a partir del conteo de pocos especímenes (< 10 conteos) por lo que carecen de validez estadística; solamente ha sido introducido por motivos de comparación.

- ¹ numerosas nanopartículas de Au soportadas sobre la superficie externa de una esfera de ceria cubiertas con una segunda esfera porosa de ceria (C.-M. Fan et al., 2012).
- ² esferas huecas de CeO₂ con múltiples núcleos de Au (K. Zhao et al., 2015).
- ³ AuNPs en bio-matrices generadas por hongos (Narayanan et al., 2015).
- ⁴ AuNPs soportadas en esferas huecas multicapa de CeO₂ (P. Xu et al., 2014).
- ⁵ Nanorreactores con núcleo de Au y coraza de CeO₂ con tamaño promedio igual a 13.5 nm, presentado en este trabajo.
- ⁶ Nanorreactores con núcleo de AuPd y coraza de CeO₂ con tamaño promedio igual a 13.5 nm, presentado en este trabajo.
- ⁷ Nanorreactores con núcleo de Pd y coraza de CeO₂ con tamaño promedio igual a 13.5 nm, presentado en este trabajo.
- ⁸ Nanorreactores con núcleo de Au y coraza de CeO₂ con tamaño promedio igual a 8.4 nm, presentado en este trabajo.
- ⁹ Nanorreactores con núcleo de AuPd y coraza de CeO₂ con tamaño promedio igual a 8.4 nm, presentado en este trabajo.
- ¹⁰ Nanorreactores con núcleo de Pd y coraza de CeO₂ con tamaño promedio igual a 8.4 nm, presentado en este trabajo.
- ¹¹ Nanorreactores con núcleo de Au y coraza de CeO₂ con tamaño promedio igual a 7.9 nm, presentado en este trabajo.
- ¹² Nanorreactores con núcleo de AuPd y coraza de CeO₂ con tamaño promedio igual a 7.9 nm, presentado en este trabajo.
- ³ Nanorreactores con núcleo de Pd y coraza de CeO₂ con tamaño promedio igual a 7.9 nm, presentado en este trabajo.

La actividad catalítica para los materiales sintetizados, fue afectada principalmente por el tamaño promedio de cristal de ceria y la naturaleza del núcleo metálico. El nivel de actividad catalítica para el primer ciclo de reacción para nuestros materiales estuvo de acuerdo con las expectativas de este trabajo. No obstante, es preciso resaltar que existen otros factores como, la adsorción de 4-aminofenol y la modificación de las propiedades tanto de la cápsula como del núcleo metálico, durante el proceso de reducción, que pueden afectar el desempeño catalítico de los nanorreactores.

Capítulo 5. Conclusiones

Con base en lo observado durante la evaluación de las diversas propiedades de los materiales obtenidos, así como de las características del método de síntesis utilizado, podemos concluir que:

- Se lograron obtener nanorreactores con corazas de CeO_2 y núcleos de Au, AuPd y Pd mediante la síntesis hidrotérmica, efectivos en la reducción de 4-nitrofenol.
- El método de síntesis hidrotérmica, permite la obtención eficiente de nanoesferas huecas de CeO_2 .
- La optimización del perfil de calentamiento durante la síntesis hidrotérmica resultó en una drástica homogeneización del tamaño de las nanoesferas de ceria.
- Mediante la variación sistemática del contenido relativo de urea durante la síntesis de las nanoesferas se logró controlar el tamaño promedio de los cristales de ceria.
- Se sintetizaron nanorreactores con núcleos de Au, AuPd y Pd a partir de la impregnación de cápsulas de ceria con precursores metálicos seleccionados.
- El cambio en el tamaño promedio de los cristales de ceria resultó en la modificación de las propiedades optoelectrónicas (ancho de banda prohibida) de las nanoesferas, así como a la interacción entre la coraza y el núcleo de los nanorreactores.
- Los estudios de la adsorción y reducción de 4-nitrofenol revelaron que, la disminución en el tamaño de los cristales de ceria provoca un aumento en la capacidad de adsorción de 4-nitrofenol sobre las nanoesferas de CeO_2 , afectando también el desempeño catalítico de los nanorreactores.
- Finalmente, la reducción de 4-nitrofenol en presencia de nanorreactores con 4-aminofenol pre-adsorbido, muestra que la acumulación del 4-aminofenol en la mezcla de reacción, afecta negativamente a la actividad catalítica de los nanorreactores.

Literatura citada

- Acosta, B. (2015). *Nanorreactores core-shell con núcleos bimetálicos Au-Pd* (Tesis Doctoral). CICESE, Ensenada, Baja California, México.
- Acosta, B., Smolentseva, E., Beloshapkin, S., Rangel, R., Estrada, M., Fuentes, S., & Simakov, A. (2012). Gold supported on ceria nanoparticles and nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, *449*, 96–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.045>
- Ahmaruzzaman, M., & Gayatri, S. L. (2010). Batch adsorption of 4-nitrophenol by acid activated jute stick char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, *158*(2), 173–180. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.027>
- Ahmaruzzaman, Md. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, *143*(1), 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>
- Allen, S. J., McKay, G., & Khader, K. Y. H. (1989). Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environmental Pollution*, *56*(1), 39–50. [http://dx.doi.org/10.1016/0269-7491\(89\)90120-6](http://dx.doi.org/10.1016/0269-7491(89)90120-6)
- Bhatti, Z. I., Toda, H., & Furukawa, K. (2002). p-Nitrophenol degradation by activated sludge attached on nonwovens. *Water Research*, *36*(5), 1135–1142. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00292-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00292-5)
- Biswas M.N., M. K. (2005). Preparation and Characterization of Activated Carbons from Terminalia Arjuna Nut with Zinc Chloride Activation for the Removal of Phenol from Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *44*(11), 4128–4138. <https://doi.org/10.1021/ie050162+>
- Boronat, M., Concepción, P., Corma, A., González, S., Illas, F., & 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 the American Chemical Society*, *129*(51), 16230–16237. <https://doi.org/10.1021/ja076721g>
- Ceylan, Z., Şişman, T., Yazıcı, Z., & Altıkat, A. Ö. (2014). Embryotoxicity of nitrophenols to the early life stages of zebrafish (*Danio rerio*). *Toxicology and Industrial Health*, *32*(8), 1414–1422. <https://doi.org/10.1177/0748233714562444>
- Chelliah, M., Balaguru, J. B., & Maheshwari, U. (2012). Synthesis and Characterization of Cerium Oxide Nanoparticles by Hydroxide Mediated Approach. *Journal of Applied Sciences*, *12*(16), 1734–1737. <https://doi.org/10.3923/jas.2012.1734.1737>
- Chen, F., & Cai, W. (2015). Nanomedicine for targeted photothermal cancer therapy: where are we now? *Nanomedicine*, *10*(1), 1–3. <https://doi.org/10.2217/nnm.14.186>
- Chen, H.-L., Su, C.-H., & Chen, H.-T. (2012). Catalytic CO oxidation by Au–Pd core–shell nanoparticles: A first-principles study. *Chemical Physics Letters*, *536*, 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.03.093>
- Chen, L.-X., Jiang, L.-Y., Wang, A.-J., Chen, Q.-Y., & Feng, J.-J. (2016). Simple synthesis of bimetallic AuPd dendritic alloyed nanocrystals with enhanced electrocatalytic performance for hydrazine oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, *190*, 872–878. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.151>

- Chen, Q., Xin, Y., & Zhu, X. (2015). Au-Pd nanoparticles-decorated TiO₂ nanobelts for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 186, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.095>
- Chen, X., Pan, H., Liu, H., & Du, M. (2010). Nonenzymatic glucose sensor based on flower-shaped Au@Pd core-shell nanoparticles-ionic liquids composite film modified glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, 56(2), 636–643. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.001>
- Cui, Z., Zhang, Z., Hao, C., Dong, L., Zhaoguo Meng, & Yu, L. (1998). Structures and properties of nanoparticles prepared by hydrogen arc plasma method. *Thin Solid Films*, 318(1), 76–82. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)01143-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)01143-7)
- Dai, Y., Lim, B., Yang, Y., Cobley, C. M., Li, W., Cho, E. C., ... Xia, Y. (2010). A Sinter-Resistant Catalytic System Based on Platinum Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanofibers and Covered by Porous Silica. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(44), 8165–8168. <https://doi.org/10.1002/anie.201001839>
- Dai, Y., Lim, B., Yang, Y., Cobley, C. M., Li, W., Cho, E. C., ... Xia, Y. (2012). Addition: A Sinter-Resistant Catalytic System Based on Platinum Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanofibers and Covered by Porous Silica. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(43), 10692–10692. <https://doi.org/10.1002/anie.201206806>
- Dash, P., Dehm, N. A., & Scott, R. W. J. (2008). Bimetallic PdAu nanoparticles as hydrogenation catalysts in imidazolium ionic liquids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 286(1), 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.02.003>
- Deng, W., Chen, D., & Chen, L. (2015). Synthesis of monodisperse CeO₂ hollow spheres with enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International*, 41(9), 11570–11575. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.170>
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2011). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 2. Development and Types of Solid Catalysts. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. https://doi.org/10.1002/14356007.o05_o02
- Du, J., Qi, J., Wang, D., & Tang, Z. (2012). Facile synthesis of Au@TiO₂ core-shell hollow spheres for dye-sensitized solar cells with remarkably improved efficiency. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 6914–6918. <https://doi.org/10.1039/C2EE21264A>
- Enustun, B. V., & Turkevich, J. (1963). Coagulation of Colloidal Gold. *Journal of the American Chemical Society*, 85(21), 3317–3328. <https://doi.org/10.1021/ja00904a001>
- Erol, M., Han, Y., Stanley, S. K., Stafford, C. M., Du, H., & Sukhishvili, S. (2009). SERS Not To Be Taken for Granted in the Presence of Oxygen. *Journal of the American Chemical Society*, 131(22), 7480–7481. <https://doi.org/10.1021/ja807458x>
- Evangelista, V., Acosta, B., Miridonov, S., Smolentseva, E., Fuentes, S., & Simakov, A. (2015). Highly active Au-CeO₂@ZrO₂ yolk-shell nanoreactors for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 518–528. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.006>
- Fan, C.-M., Zhang, L.-F., Wang, S.-S., Wang, D.-H., Lu, L.-Q., & Xu, A.-W. (2012). Novel CeO₂ yolk-shell structures loaded with tiny Au nanoparticles for superior catalytic reduction of p-nitrophenol. *Nanoscale*, 4(21), 6835–6840. <https://doi.org/10.1039/C2NR31713C>
- Fan, M., Long, Y., Zhu, Y., Hu, X., & Dong, Z. (2018). Two-dimensional covalent-organic-framework-derived nitrogen-rich carbon nanosheets modified with small Pd nanoparticles for the

- hydrodechlorination of chlorophenols and hydrogenation of phenol. *Applied Catalysis A: General*, 568, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.028>
- Fogler H. Scott. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (3ra.). New York: Prentice Hall.
- Ganesh, R. S., Navaneethan, M., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C., Kawasaki, S., Shimura, Y., & Hayakawa, Y. (2018). Enhanced photon collection of high surface area carbonate-doped mesoporous TiO₂ nanospheres in dye sensitized solar cells. *Materials Research Bulletin*, 101, 353–362. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.018>
- Guo, M.-N., Guo, C.-X., Jin, L.-Y., Wang, Y.-J., Lu, J.-Q., & Luo, M.-F. (2010). Nano-sized CeO₂ with extra-high surface area and its activity for CO oxidation. *Materials Letters*, 64(14), 1638–1640. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.04.018>
- Guo, Z., Du, F., Li, G., & Cui, Z. (2006). Synthesis and Characterization of Single-Crystal Ce(OH)CO₃ and CeO₂ Triangular Microplates. *Inorganic Chemistry*, 45(10), 4167–4169. <https://doi.org/10.1021/ic052189r>
- Güttel, R., Paul, M., & Schüth, F. (2011). Activity improvement of gold yolk–shell catalysts for CO oxidation by doping with TiO₂. *Catalysis Science & Technology*, 1(1), 65–68. <https://doi.org/10.1039/C0CY00026D>
- Haag, R. (2004). Supramolecular Drug-Delivery Systems Based on Polymeric Core–Shell Architectures. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(3), 278–282. <https://doi.org/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.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T. (1966). Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212–223. <https://doi.org/10.1021/i160018a011>
- Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., & Yamada, N. (1987). Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chemistry Letters*, 16(2), 405–408. <https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>
- Hu, Y., Ding, H., & Li, C. (2011). Preparation of hollow alumina nanospheres via surfactant-assisted flame spray pyrolysis. *Particuology*, 9(5), 528–532. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2011.06.003>
- Huang, C.-C., Huang, W., & Yeh, C.-S. (2011). Shell-by-shell synthesis of multi-shelled mesoporous silica nanospheres for optical imaging and drug delivery. *Biomaterials*, 32(2), 556–564. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.08.114>
- Huang, W., & Gao, Y. (2014). Morphology-dependent surface chemistry and catalysis of CeO₂ nanocrystals. *Catalysis Science & Technology*, 4(11), 3772–3784. <https://doi.org/10.1039/C4CY00679H>
- Jia, Z., Jiang, M., & Wu, G. (2017). Amino-MIL-53(Al) sandwich-structure membranes for adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 307, 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.090>
- Ketpang, K., Oh, K., Lim, S.-C., & Shanmugam, S. (2016). Nafion-porous cerium oxide nanotubes composite membrane for polymer electrolyte fuel cells operated under dry conditions. *Journal of Power Sources*, 329, 441–449. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.086>
- Kim, J. H., Kang, Y. C., Choi, Y. J., Kim, Y. S., & Lee, J.-H. (2014). Electrochemical properties of yolk-shell structured layered-layered composite cathode powders prepared by spray pyrolysis. *Electrochimica Acta*, 144, 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.015>

- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Zhang, L.-H., Yun, K., & Kim, S. J. (2014). Surface chemistry of cerium oxide nanocubes: Toxicity against pathogenic bacteria and their mechanistic study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 3513–3517. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.043>
- Kumar, V., Kim, K.-H., Park, J.-W., Hong, J., & Kumar, S. (2017). Graphene and its nanocomposites as a platform for environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 315, 210–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.008>
- Lee, J., Park, J. C., Bang, J. U., & Song, H. (2008). Precise Tuning of Porosity and Surface Functionality in Au@SiO₂ Nanoreactors for High Catalytic Efficiency. *Chemistry of Materials*, 20(18), 5839–5844. <https://doi.org/10.1021/cm801149w>
- Levenspiel, O. (1986). *Chemical reaction engineering* (2nd.). New York, N.Y.: John Wiley and Sons, Inc.
- Li, H., Zhang, P., Li, G., Lu, J., Wu, Q., & Gu, Y. (2016). Stress measurement for nonstoichiometric ceria films based on Raman spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.272>
- Li, L., Bai, S., Yin, W., Li, S., Zhang, Y., & Li, Z. (2016). A novel etching and reconstruction route to ultrathin porous TiO₂ hollow spheres for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3), 1627–1634. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.110>
- Li, R., Yao, W., Jin, Y., Jia, W., Chen, X., Chen, J., ... Zhao, J. (2018). Selective hydrogenation of the CC bond in cinnamaldehyde over an ultra-small Pd-Ag alloy catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 351, 995–1005. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.146>
- Lin, J., & Wang, L. (2009). Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3(3), 320–324. <https://doi.org/10.1007/s11783-009-0030-7>
- Link, S., & El-Sayed, M. A. (1999). Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21), 4212–4217. <https://doi.org/10.1021/jp984796o>
- Liu, B., Wang, Q., Yu, S., Zhao, T., Han, J., Jing, P., ... Yan, C.-H. (2013). Double shelled hollow nanospheres with dual noble metal nanoparticle encapsulation for enhanced catalytic application. *Nanoscale*, 5(20), 9747–9757. <https://doi.org/10.1039/C3NR02759G>
- Liu, B., Yu, S., Wang, Q., Hu, W., Jing, P., Liu, Y., ... Zhang, J. (2013). Hollow mesoporous ceria nanoreactors with enhanced activity and stability for catalytic application. *Chemical Communications*, 49(36), 3757–3759. <https://doi.org/10.1039/C3CC40665B>
- Liu, J., Qiao, S. Z., Chen, J. S., Lou, X. W. (David), Xing, X., & Lu, G. Q. (Max). (2011). Yolk/shell nanoparticles: new platforms for nanoreactors, drug delivery and lithium-ion batteries. *Chemical Communications*, 47(47), 12578–12591. <https://doi.org/10.1039/C1CC13658E>
- Liu, S., Tan, S., Li, W., Song, J., Yu, H., Liu, Y., ... Song, Z. (2018). Hydrogenation of fatty acid methyl ester over Pd nanoparticles stabilized by thermoregulated ionic liquid. *Molecular Catalysis*, 458, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.05.011>
- Liz-Marzán, L. M., Giersig, M., & Mulvaney, P. (1996). Synthesis of Nanosized Gold–Silica Core–Shell Particles. *Langmuir*, 12(18), 4329–4335. <https://doi.org/10.1021/la9601871>
- Lu, P., Teranishi, T., Asakura, K., Miyake, M., & Toshima, N. (1999). Polymer-Protected Ni/Pd Bimetallic Nano-Clusters: Preparation, Characterization and Catalysis for Hydrogenation of Nitrobenzene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(44), 9673–9682. <https://doi.org/10.1021/jp992177p>

- Miller, M. M., & Lazarides, A. A. (2005). Sensitivity of Metal Nanoparticle Surface Plasmon Resonance to the Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, *109*(46), 21556–21565. <https://doi.org/10.1021/jp054227y>
- Missem, R., Mims, R., & Saville, B. (1999). *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. New York, N.Y.: John Wiley and Sons, Inc.
- Mitsudome, T., Yamamoto, M., Maeno, Z., Mizugaki, T., Jitsukawa, K., & Kaneda, K. (2015). One-step Synthesis of Core-Gold/Shell-Ceria Nanomaterial and Its Catalysis for Highly Selective Semihydrogenation of Alkynes. *Journal of the American Chemical Society*, *137*(42), 13452–13455. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07521>
- Nakajima, A., Kobayashi, T., Isobe, T., & Matsushita, S. (2011). Preparation and visible-light photocatalytic activity of Au-supported porous CeO₂ spherical particles using templating. *Materials Letters*, *65*(19–20), 3051–3054. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.051>
- Narayanan, K. B., Park, H. H., & Han, S. S. (2015). Synthesis and characterization of biomatrixed-gold nanoparticles by the mushroom *Flammulina velutipes* and its heterogeneous catalytic potential. *Chemosphere*, *141*, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.101>
- Olmos, C. M., Chinchilla, L. E., Rodrigues, E. G., Delgado, J. J., Hungría, A. B., Blanco, G., ... Chen, X. (2016). Synergistic effect of bimetallic Au-Pd supported on ceria-zirconia mixed oxide catalysts for selective oxidation of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*, *197*, 222–235. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.050>
- Papp, S., Patakfalvi, R., & Dékány, I. (2007). Formation and Stabilization of Noble Metal Nanoparticles. *Croatica Chemica Acta*, *80*(3–4), 493–502.
- Park, J. C., & Song, H. (2011). Metal@Silica yolk-shell nanostructures as versatile bifunctional nanocatalysts. *Nano Research*, *4*(1), 33–49. <https://doi.org/10.1007/s12274-010-0039-z>
- Phokha, S., Pinitsoontorn, S., Chirawatkul, P., Poo-arporn, Y., & Maensiri, S. (2012). Synthesis, characterization, and magnetic properties of monodisperse CeO₂ nanospheres prepared by PVP-assisted hydrothermal method. *Nanoscale Research Letters*, *7*(1), 425. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-425>
- Piraman, S., Sundar, S., Mariappan, R., Kim, Y. Y., & Min, K. (2016). Nanospheres and nanoleaves of γ -Fe₂O₃ architecturing for magnetic and biomolecule sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *234*, 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.168>
- Pozun, Z. D., Rodenbusch, S. E., Keller, E., Tran, K., Tang, W., Stevenson, K. J., & Henkelman, G. (2013). A Systematic Investigation of p-Nitrophenol Reduction by Bimetallic Dendrimer Encapsulated Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, *117*(15), 7598–7604. <https://doi.org/10.1021/jp312588u>
- Qi, J., Chen, J., Li, G., Li, S., Gao, Y., & Tang, Z. (2012). Facile synthesis of core-shell Au@CeO₂ nanocomposites with remarkably enhanced catalytic activity for CO oxidation. *Energy & Environmental Science*, *5*(10), 8937–8941. <https://doi.org/10.1039/C2EE22600F>
- Qi, J., Zhao, K., Li, G., Gao, Y., Zhao, H., Yu, R., & Tang, Z. (2014). Multi-shelled CeO₂ hollow microspheres as superior photocatalysts for water oxidation. *Nanoscale*, *6*(8), 4072–4077. <https://doi.org/10.1039/C3NR06822F>
- Rai, P., Yoon, J.-W., Jeong, H.-M., Hwang, S.-J., Kwak, C.-H., & Lee, J.-H. (2014). Design of highly sensitive and selective Au@NiO yolk-shell nanoreactors for gas sensor applications. *Nanoscale*, *6*(14), 8292–8299. <https://doi.org/10.1039/C4NR01906G>

- Selishchev, D. S., Kolobov, N. S., Bukhtiyarov, A. V., Gerasimov, E. Y., Gubanov, A. I., & Kozlov, D. V. (2018). Deposition of Pd nanoparticles on TiO₂ using a Pd(acac)₂ precursor for photocatalytic oxidation of CO under UV-LED irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 214–224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.074>
- Sen Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1), 39–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>
- Shimizu, K., Miyamoto, Y., Kawasaki, T., Tanji, T., Tai, Y., & Satsuma, A. (2009). Chemoselective Hydrogenation of Nitroaromatics by Supported Gold Catalysts: Mechanistic Reasons of Size- and Support-Dependent Activity and Selectivity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(41), 17803–17810. <https://doi.org/10.1021/jp906044t>
- Shin, K. S., Cho, Y. K., Choi, J.-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. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.006>
- Simonin, J.-P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. a. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniowska, T. (2008). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (pp. 1217–1230). American Cancer Society. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0065>
- Subbiah, D. K., Kulandaisamy, A. J., George, R. B., Shankar, P., Mani, G. K., Babu, K. J., & Rayappan, J. B. B. (2018). Nano ceria as xylene sensor – Role of cerium precursor. *Journal of Alloys and Compounds*, 753, 771–780. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.248>
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Tanaka, T., Nakajima, A., Watanabe, A., Ohno, T., & Ozaki, Y. (2004). Surface-enhanced Raman scattering of pyridine and p-nitrophenol studied by density functional theory calculations. *Vibrational Spectroscopy*, 34(1), 157–167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.09.009>
- Tsunoyama, H., Sakurai, H., Negishi, Y., & Tsukuda, T. (2005). Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water. *Journal of the American Chemical Society*, 127(26), 9374–9375. <https://doi.org/10.1021/ja052161e>
- Tuteja, J., Nishimura, S., & Ebitani, K. (2016). Change in reactivity of differently capped AuPd bimetallic nanoparticle catalysts for selective oxidation of aliphatic diols to hydroxycarboxylic acids in basic aqueous solution. *Catalysis Today*, 265, 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.034>
- Vratny, F., Kern, S., & Gugliotta, F. (1961). The thermal decomposition of cerium (III) nitrate hydrate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 17(3), 281–285. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80152-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80152-8)
- Vriezema, D. M., Comellas Aragonès, M., Elemans, J. A. A. W., Cornelissen, J. J. L. M., Rowan, A. E., & Nolte, R. J. M. (2005). Self-Assembled Nanoreactors. *Chemical Reviews*, 105(4), 1445–1490. <https://doi.org/10.1021/cr0300688>

- Wang, X., Yang, L., Chen, Z. (Georgia), & Shin, D. M. (2008). Application of Nanotechnology in Cancer Therapy and Imaging. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 58(2), 97–110. <https://doi.org/10.3322/CA.2007.0003>
- Wang, Z., Li, L., Han, D., & Gu, F. (2014). CO oxidation on Au@CeO₂ yolk-shell nanoparticles with high catalytic stability. *Materials Letters*, 137, 188–191. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.155>
- Wu, X.-F., Chen, Y.-F., Yoon, J.-M., & Yu, Y.-T. (2010). Fabrication and properties of flower-shaped Pt@TiO₂ core-shell nanoparticles. *Materials Letters*, 64(20), 2208–2210. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.027>
- Wuithschick, M., Birnbaum, A., Witte, S., Sztucki, M., Vainio, U., Pinna, N., ... Polte, J. (2015). Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. *ACS Nano*, 9(7), 7052–7071. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01579>
- Xu, P., Yu, R., Ren, H., Zong, L., Chen, J., & Xing, X. (2014). Hierarchical nanoscale multi-shell Au/CeO₂ hollow spheres. *Chemical Science*, 5(11), 4221–4226. <https://doi.org/10.1039/C4SC01882F>
- Xu, W., Wang, J., Wang, L., Sheng, G., Liu, J., Yu, H., & Huang, X.-J. (2013). Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous CeO₂-ZrO₂ nanospheres: Role of surface- and structure-dependent properties. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 498–507. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.010>
- Xue, G., Gao, M., Gu, Z., Luo, Z., & Hu, Z. (2013). The removal of p-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites. *Chemical Engineering Journal*, 218, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.045>
- Zeng, T., Zhang, X., Wang, S., Ma, Y., Niu, H., & Cai, Y. (2013). A double-shelled yolk-like structure as an ideal magnetic support of tiny gold nanoparticles for nitrophenol reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(38), 11641. <https://doi.org/10.1039/c3ta12660a>
- Zhang, N., Fu, X., & Xu, Y.-J. (2011). A facile and green approach to synthesize Pt@CeO₂ nanocomposite with tunable core-shell and yolk-shell structure and its application as a visible light photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry*, 21(22), 8152–8158. <https://doi.org/10.1039/C1JM10100E>
- Zhang, S., Chang, C.-R., Huang, Z.-Q., Li, J., Wu, Z., Ma, Y., ... Qu, Y. (2016). High Catalytic Activity and Chemoselectivity of Sub-nanometric Pd Clusters on Porous Nanorods of CeO₂ for Hydrogenation of Nitroarenes. *Journal of the American Chemical Society*, 138(8), 2629–2637. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11413>
- Zhang, X., Ren, H., Wang, T., Zhang, L., Li, L., Wang, C., & Su, Z. (2012). Controlled synthesis and magnetically separable photocatalytic properties of magnetic iron oxides@SnO₂ yolk-shell nanocapsules. *Journal of Materials Chemistry*, 22(26), 13380–13385. <https://doi.org/10.1039/C2JM31141K>
- Zhang, Z., Wang, Y., Li, X., & Dai, W.-L. (2014). Synergistic effect on Au-Pd bimetallic catalyst during oxidation of benzyl alcohol to sodium benzoate. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(11), 1846–1853. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60159-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60159-5)
- Zhao, K., Qi, J., Zhao, S., Tang, H., Yin, H., Zong, L., ... Tang, Z. (2015). Multiple Au cores in CeO₂ hollow spheres for the superior catalytic reduction of p-nitrophenol. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(3), 261–267. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60273-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60273-4)
- Zhao, Y., & Jiang, L. (2009). Hollow Micro/Nanomaterials with Multilevel Interior Structures. *Advanced Materials*, 21(36), 3621–3638. <https://doi.org/10.1002/adma.200803645>

- Zhong, L., Kwok, T., & Mangolini, L. (2015). Spray pyrolysis of yolk–shell particles and their use for anodes in lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 53, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.02.004>
- Zhou, Jiabin, Wang, L., Zhang, Z., & Yu, J. (2013). Facile synthesis of alumina hollow microspheres via trisodium citrate-mediated hydrothermal process and their adsorption performances for p-nitrophenol from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 509–514. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.050>
- Zhou, Jiabin, Zhang, Z., Cheng, B., & Yu, J. (2012). Glycine-assisted hydrothermal synthesis and adsorption properties of crosslinked porous α -Fe₂O₃ nanomaterials for p-nitrophenol. *Chemical Engineering Journal*, 211, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.027>
- Zhou, Jun, Xu, L., Sun, J., He, D., & Jiao, H. (2015). Yolk–shell Au@CeO₂ microspheres: Synthesis and application in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Surface and Coatings Technology*, 271, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.069>

Anexos

Anexo A. Medición de la concentración de 4-Nitrofenol

La concentración de la solución acuosa de 4-nitrofenol fue determinada mediante espectroscopía UV-Vis en modo transmitancia. Se elaboró una curva de calibración mediante el monitoreo de la intensidad del pico centrado en 315 nm (ver Figura 63 a) para soluciones con concentraciones conocidas de 4-nitrofenol entre 0.000 y 0.025 mg/ml. La ecuación de la curva de calibración ($Y= 85.643 \cdot X + 0.009$) se ajustó adecuadamente a los datos experimentales, presentando un valor de coeficiente de determinación (R^2) 0.995 (Figura 63 b).

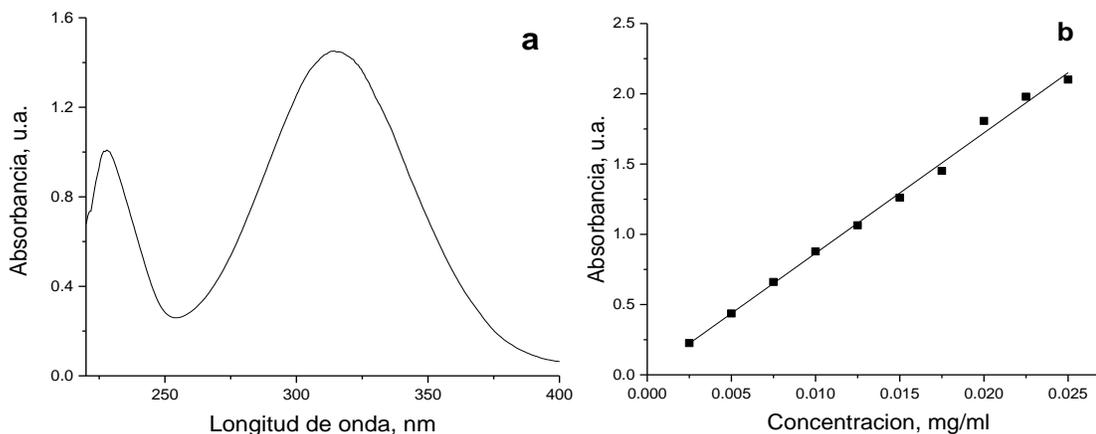


Figura 63. Espectro UV-Vis de una solución acuosa de 4-nitrofenol (a) y curva de calibración para 4-nitrofenol (b).

Anexo B. Evaluación de cinéticas de adsorción de 4-nitrofenol

Es bien sabido que el óxido de cerio (IV) presenta una fuerte absorción de luz en el intervalo UV-Visible. [B. Acosta *et al.*, 'Gold supported on ceria nanoparticles and nanotubes', *Appl. Catal. Gen.*, vol. 449, pp. 96–104, Dec. 2012]. Por lo tanto, es necesario evaluar la contribución del espectro del CeO₂ durante el monitoreo de la adsorción de 4-nitrofenol *in-situ*. Para un experimento típico de adsorción, a los espectros colectados durante el proceso de adsorción de 4-nitrofenol (Figura 64 a), le son restados los espectros de una suspensión acuosa de la misma muestra en ausencia de 4-nitrofenol y tomados durante el mismo periodo de tiempo (Figura 64 b) para obtener un espectro que corresponde exclusivamente al espectro del 4-nitrofenol (Figura 64 c), cuya variación se deberá de únicamente al proceso de adsorción. Todos los espectros fueron obtenidos en modo *in-situ*, dentro de una celda de cuarzo, bajo agitación magnética vigorosa (1100 rpm) a temperatura constante (30°C).

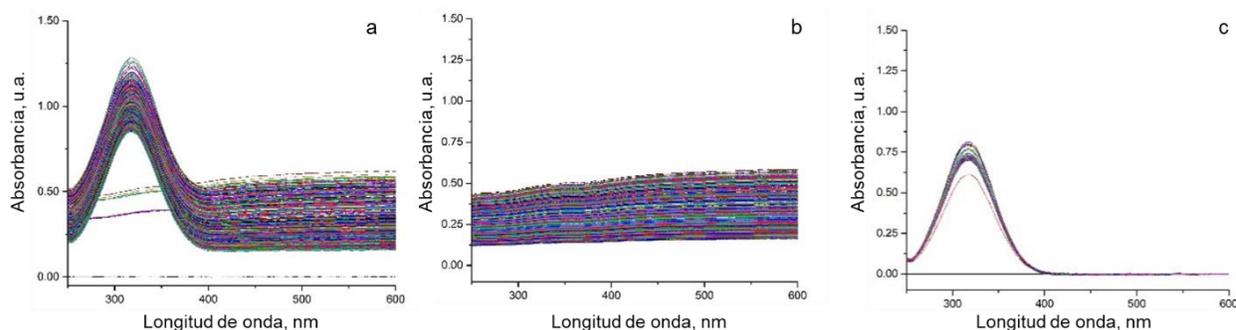


Figura 64. Espectros típicos de UV-Vis colectados *in-situ* durante la adsorción de 4-nitrofenol sobre @CeO₂ 1.00 (a), espectros UV-Vis de una suspensión acuosa de @CeO₂ 1.00 (b) y espectros obtenidos de la resta de los espectros correspondientes.

La adsorción de 4-nitrofenol fue evaluada mediante la variación temporal en la intensidad del pico principal centrado en 315 nm. Dadas las condiciones experimentales (incidencia de un haz de luz) resulta preciso descartar un posible proceso de fotodegradación del 4-nitrofenol, de manera que se puede afirmar que, la disminución del contenido de 4-nitrofenol durante el experimento está asociada únicamente con su adsorción sobre las esferas de ceria. Para ello se evaluó la estabilidad fotoquímica del 4-nitrofenol bajo las condiciones experimentales utilizadas para el monitoreo del proceso de adsorción. En este sentido, durante 70 minutos se monitoreó la intensidad del pico principal a 315 nm para una solución acuosa de 4-nitrofenol dentro de una celda de cuarzo bajo agitación magnética vigorosa (1100 rpm) (Figura 65). En dicho periodo de tiempo, no fue posible observar ningún cambio significativo en la intensidad del pico a

315 nm. Cabe resaltar que el tiempo requerido para los experimentos de adsorción de 4-nitrofenol fue menor que el tiempo utilizado para evaluar la estabilidad fotoquímica.

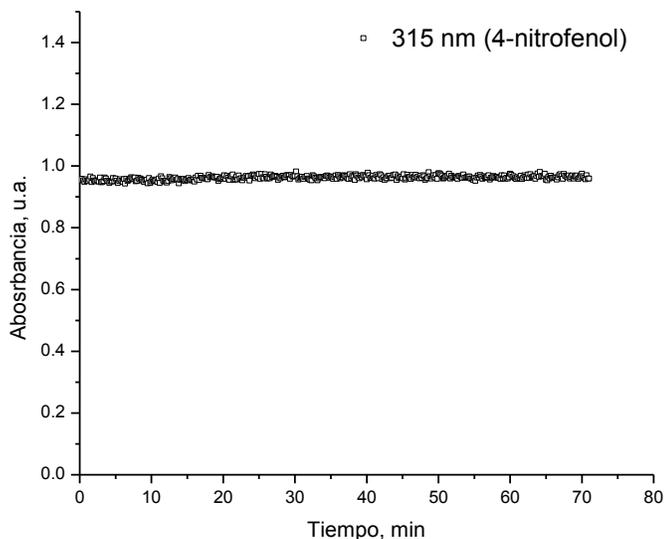


Figura 65. Intensidad del pico a 315 nm en función del tiempo para una solución acuosa de 4-nitrofenol.

Por otra parte, durante el proceso de adsorción de 4-nitrofenol es posible esperar dos diferentes formas espectrales del 4-nitrofenol, adsorbido y libre (en solución). En consecuencia, el espectro del 4-nitrofenol adsorbido puede afectar al espectro del 4-nitrofenol que es monitoreado. En la Figura 66 se presenta un espectro típico de 4-nitrofenol adsorbido sobre esferas de ceria, a partir de este espectro podemos observar un fuerte desplazamiento al rojo del pico principal desde 315 nm hasta ~480 nm, así como una gran disminución de su intensidad.

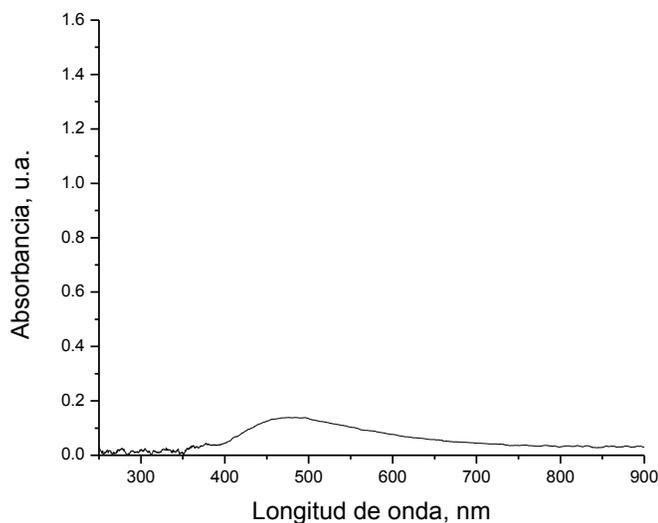


Figura 66. Espectro UV-Vis de 4-nitrofenol adsorbido sobre nanoesferas huecas de CeO_2 sintetizada bajo una relación U/Ce igual a 0.25, después de su completa saturación con 4-nitrofenol (carga de 4-nitrofenol igual a 192 mg/g). El espectro fue obtenido mediante la substracción del espectro correspondiente del adsorbente sin 4-nitrofenol.

Cabe notar que, el espectro presentado en la Figura 66, corresponde a una carga de 4-nitrofenol igual a 192 mg/g, lo cual es 6 veces mayor a la carga de 4-nitrofenol adsorbido que está presente durante los experimentos in-situ ($q_e < 30$ mg/g). Por lo tanto, la intensidad del pico principal de 4-nitrofenol adsorbido es menor a 0.003 u.a. durante los experimentos in-situ. Este valor es 10 veces menor a los cambios normales de intensidad para el pico principal de 4-nitrofenol en solución (315 nm) por efecto del proceso de adsorción sobre nanoesferas de CeO_2 . En conclusión, es posible considerar que, la contribución del 4-nitrofenol adsorbido no modificará de forma sensible la intensidad del pico a 315 nm (ver Figura 63).

Anexo C. Cálculo de los parámetros cinéticos para la adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de @CeO₂

Se utilizaron los modelos de pseudo-primer orden (PPO) y pseudo-segundo orden (PSO), para determinar los parámetros cinéticos correspondientes al proceso de adsorción de 4-nitrofenol. Los valores de los parámetros cinéticos para ambos modelos fueron estimados utilizando ajustes lineales y no lineales (Tabla 13).

Tabla 13. Ecuaciones utilizadas para los ajustes lineal y no lineal mediante los modelos PPO y PSO.

	Modelo PPO	Modelo PSO
Lineal	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
No lineal	$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t))$	$q_t = \frac{t k_2 q_e^2}{1 + t k_2 q_e}$

Figura 67 presenta los datos y ajustes lineales de las cinéticas para los modelos PPO y PSO para la adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de ceria. En el caso del ajuste lineal del modelo PPO, el ajuste de los datos (Figura 67 a) presenta una tendencia caótica, posiblemente debido a la disminución de en el valor del argumento del logaritmo ($q_e - q_t$) lo cual conlleva a una pronunciada desviación de la linealidad. Por otra parte, el ajuste lineal del modelo PSO (Figura 67 b) muestra una excelente coincidencia con los datos experimentales.

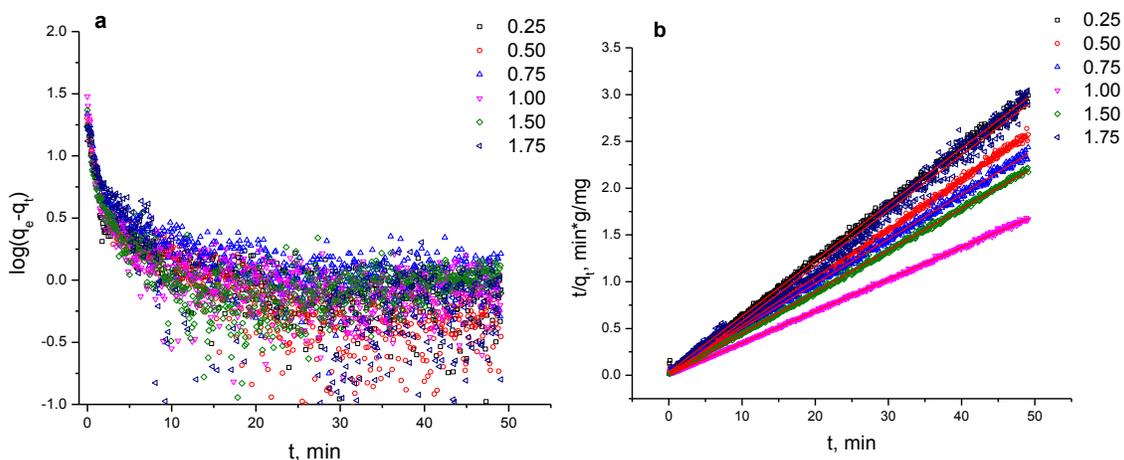


Figura 67. Ajustes lineales de los datos experimentales, para la adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de ceria utilizando los modelos PPO (t vs $\log(q_e - q_t)$) (a) y PSO (t vs t/q_e) (b) para muestras sintetizadas utilizando diferentes relaciones U/Ce .

En la Tabla 14 se muestran los parámetros cinéticos estimados mediante los ajustes lineales de los datos experimentales de acuerdo a los modelos PPO y PSO. Los parámetros cinéticos para el modelo PPO se obtuvieron utilizando únicamente los primeros dos minutos del proceso de adsorción, en contraste los parámetros obtenidos mediante el modelo PSO se calcularon utilizando la totalidad de los datos colectados. De acuerdo a los valores de EMC y R^2 mostrados en la Tabla 14 es posible concluir que el ajuste lineal para el modelo PSO describe con mayor exactitud los datos experimentales que el ajuste lineal para el modelo PPO.

Tabla 14. Parámetros cinéticos para nanoesferas de $@CeO_2$ preparadas utilizando diferentes relaciones U/Ce (estimados mediante un ajuste lineal de los datos utilizando los modelos PPO y PSO).

U/Ce	Modelo PPO					Modelo PSO			
	k_1	q_e calc. (mg/g), $C_0 = 10\text{mg/g}$	Error medio cuadrado	R^2	k_2	q_e calc. (mg/g), C_0 $= 10\text{mg/g}$	Error medio cuadrado	R^2	
0.25	1.01	17.91	3.08	0.935	0.15	16.61	0.24	0.999	
0.50	0.76	17.51	2.81	0.971	0.24	19.31	0.69	0.999	
0.75	0.79	19.76	0.91	0.944	0.11	20.88	0.33	0.999	
1.00	1.11	22.94	39.22	0.936	0.27	29.41	0.97	0.999	
1.50	0.81	15.33	51.49	0.889	0.85	22.40	1.28	0.999	
1.75	0.46	19.10	3.78	0.889	0.23	17.15	2.53	0.994	

Sin embargo, de acuerdo a lo reportado por Simonin et al. [Simonin, J. Chem. Eng. J. 300 (2016) 254-263] las leyes de velocidad utilizadas comúnmente favorecen a los ajustes mediante el modelo PSO (debido presumiblemente, a que la variable del tiempo se encuentra de ambos lados de la forma linealizada del modelo PSO (ver. Tabla 13)). Por lo tanto, el ajuste no lineal de los datos experimentales mediante los modelos PPO y PSO es una alternativa factible para la obtención de parámetros cinéticos confiables. Los parámetros cinéticos estimados mediante el ajuste no lineal de los datos experimentales mediante los modelos PPO y PSO se muestran en la Tabla 14. En la Figura 67 se despliega una comparación de los datos experimentales y calculados utilizando ajustes lineales y no lineales para los modelos PPO y PSO para la adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de @CeO₂ sintetizadas utilizando diferentes relaciones U/Ce.

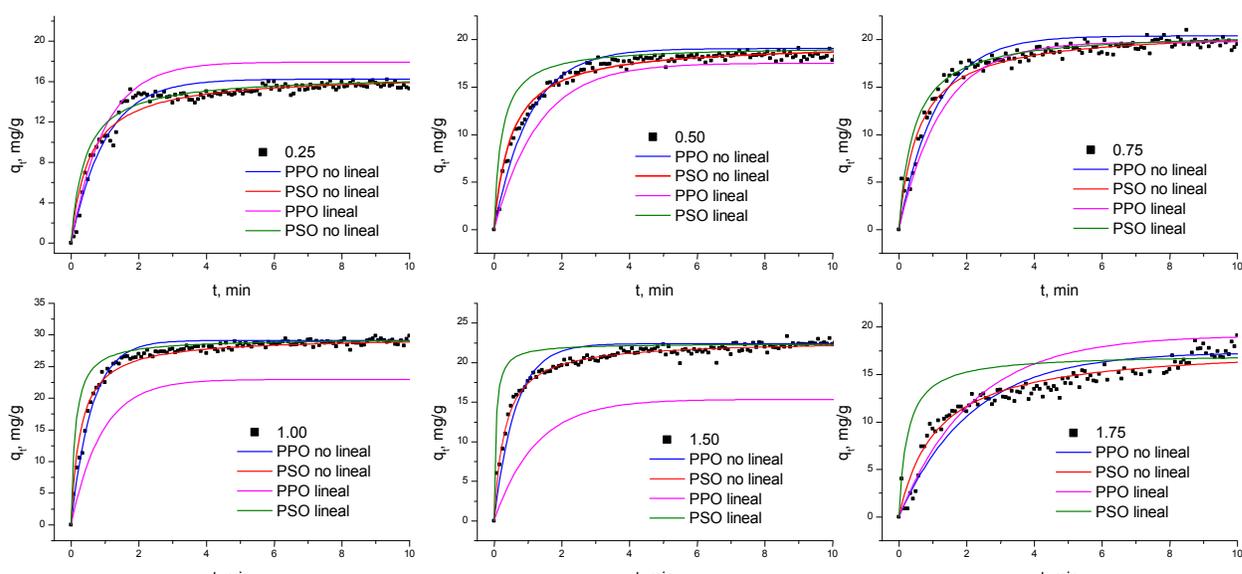


Figura 68. Cinéticas de adsorción de 4-nitrofenol sobre nanoesferas de @CeO₂ sintetizadas utilizando diferentes relaciones U/Ce: datos experimentales (puntos), datos estimados mediante el ajuste lineal para los modelos PPO (magenta) y PSO (verde), y mediante el ajuste no lineal para los modelos PPO (azul) y PSO (rojo).

Con base en los parámetros cinéticos presentados para los ajustes lineal y no lineal para los modelos PPO y PSO mostrados en las Tablas 14 y 15, así como en lo mostrado en la Figura 67, es posible concluir que el ajuste de los datos mediante el ajuste no lineal para el modelo PSO ajusta con mayor exactitud a los datos experimentales.

Tabla 15. Parámetros cinéticos para diferentes nanoesferas de ceria preparados utilizando diferentes relaciones U/Ce, estimadas mediante los ajustes no lineales de los modelos PPO y PSO.

U/Ce	Ajuste no lineal para el modelo PPO				Ajuste no lineal para el modelo PSO			
	k_1	$q_e \text{ calc. (mg/g), } C_0 = 10\text{mg/g}$	Error medio cuadrado	R^2	k_2	$q_e \text{ calc. (mg/g), } C_0 = 10\text{mg/g}$	Error medio cuadrado	R^2
0.25	0.99	16.23	0.29	0.906	0.11	16.74	0.19	0.941
0.50	0.95	19.05	0.25	0.939	0.10	19.62	0.14	0.965
0.75	0.90	20.38	0.45	0.908	0.08	21.06	0.25	0.947
1.00	1.64	29.12	0.27	0.954	0.12	29.67	0.24	0.960
1.50	1.58	22.38	0.38	0.893	0.14	22.83	0.15	0.954
1.75	0.47	17.33	0.93	0.855	0.05	18.07	1.08	0.824

Anexo D Distribución de diámetros hidrodinámicos analizados mediante DLS

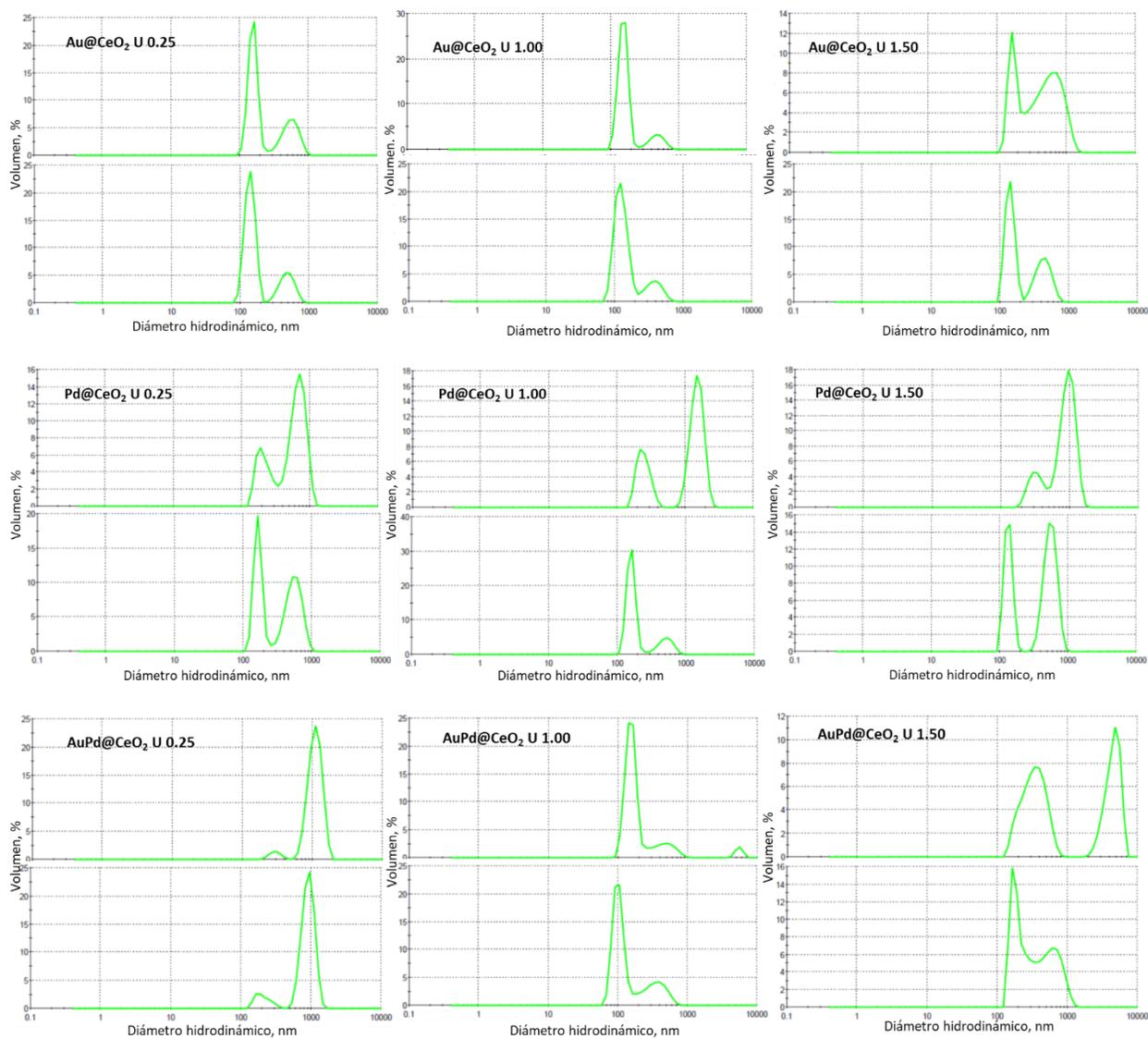


Figura 69. Distribución de diámetros hidrodinámicos para nanorreactores Au@CeO₂, AuPd@CeO₂ y Pd@CeO₂ preparados a partir de nanoesferas de ceria preparados bajo relaciones U/Ce iguales a 0.25, 1.00 y 1.50.

Anexo E. Evaluación de energía de activación para la reducción de 4-nitrofenol sobre nanorreactores M@CeO₂

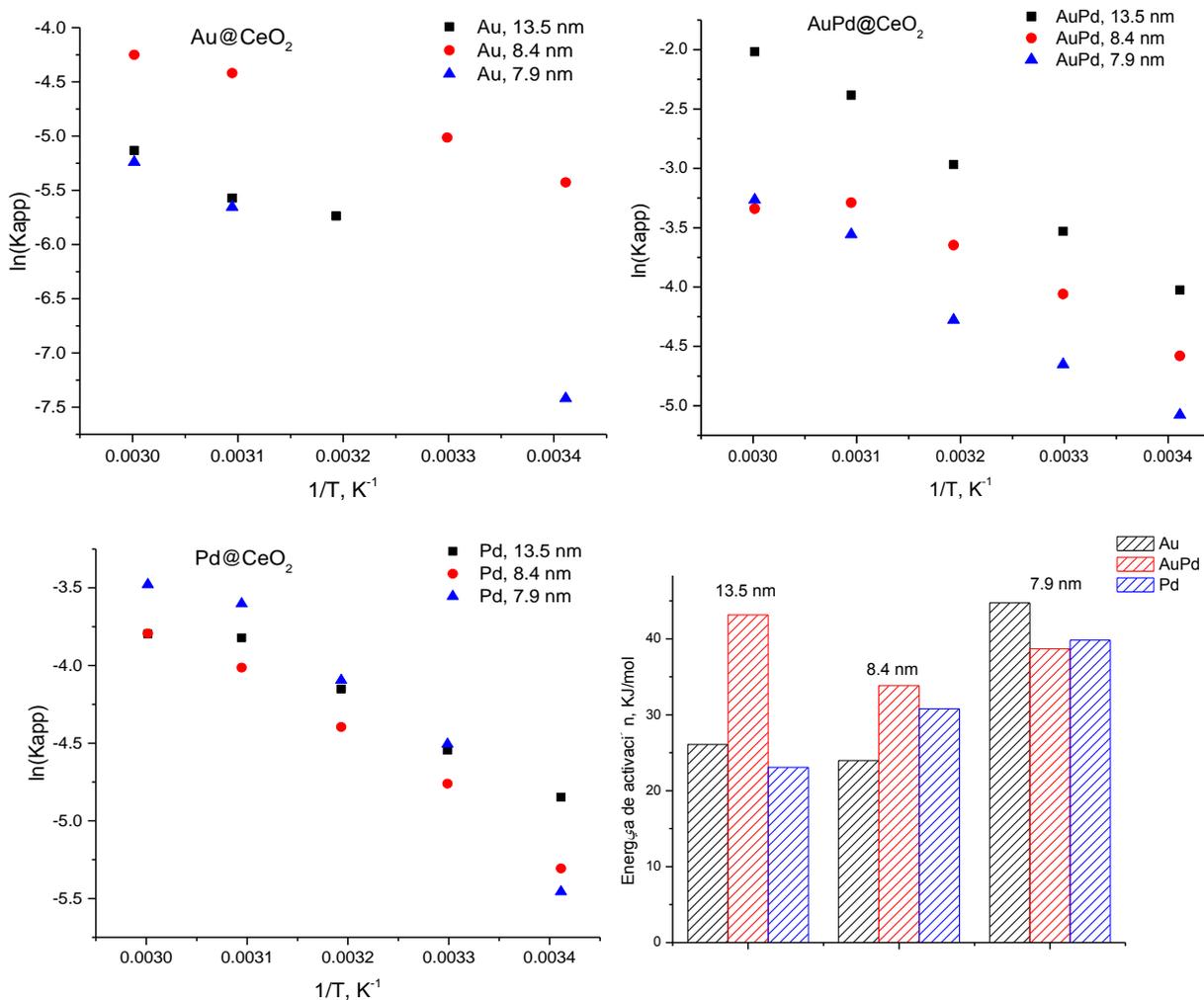


Figura 70. Evaluación de energías de activación para nanorreactores M@CeO₂, mediante gráficas de $\ln(K_{app})$ vs $1/T$.