

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

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



---

**Maestría en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Fabricación de nanopartículas de oro dentro de óxido de  
aluminio ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) nanoestructurado con cavidades esféricas**

Tesis

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

Presenta:

**Mariela de Jesús Franco Gallegos**

Ensenada, Baja California, México  
2023

Tesis defendida por  
**Mariela de Jesús Franco Gallegos**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Andrey Simakov**  
Director de tesis

**Dr. Mikhail Shlyagin**

**Dra. Elena Smolentseva**

**Dra. Eunice Vargas Viveros**

**Dra. Sandra Beatriz Aguirre Vega**



---

**Dra. Catalina López Bastidas**  
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

---

**Dra. Ana Denise Re Araujo**  
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Mariela de Jesús Franco Gallegos** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

**Fabricación de nanopartículas de oro dentro de óxido de aluminio ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoestructurado con cavidades esféricas**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Andrey Simakov  
**Director de tesis**

Los catalizadores basados en nanopartículas de oro han generado gran interés, gracias a su capacidad de ser selectivos en la promoción de reacciones específicas o en la producción de productos deseados, minimizando la formación de productos secundarios no deseados; sus propiedades electrónicas únicas; y su utilización bajo condiciones ambientales. Sin embargo, la desventaja principal de los catalizadores de oro es la sinterización de las nanopartículas debido a su baja temperatura de fusión, lo que provoca la pérdida de actividad catalítica y la desactivación del catalizador. Una de las soluciones que ofrece el uso de la nanociencia y la nanotecnología es la utilización de soportes nanoestructurados que den mejor estabilidad a las nanopartículas y las protejan de la desactivación. En este trabajo se sintetizaron catalizadores basados en nanopartículas de oro soportados y encapsulados en alúmina macroporosa, por un método de impregnación húmeda asistida por ultrasonido; un método sencillo, rápido y ecológico. El desempeño catalítico de materiales sintetizados se analizó mediante espectroscopía UV-Visible *in-situ* en la reducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol. Así mismo, se presentan las caracterizaciones por TEM, SEM, FT-IR, espectroscopía UV-Visible, y XRD de catalizadores obtenidos. Se obtuvieron catalizadores altamente activos con alto rendimiento gracias al uso de un soporte nanoestructurado.

**Palabras clave:** nanopartículas de oro, alúmina macroporosa, impregnación, reducción 4-NF

Abstract of the thesis presented by **Mariela de Jesus Franco Gallegos** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

**Manufacturing of Gold Nanoparticles within Nanostructured Aluminum Oxide ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with Spherical Cavities**

Abstract approved by:

---

Dr. Andrey Simakov  
**Thesis Director**

Catalysts -based on gold nanoparticles have recently gained interest due to their ability to selectively promote specific catalytic reactions or produce desired products, while minimizing the formation of unwanted byproducts, their unique electronic properties, and their utilization under ambient conditions. However, the main drawback of gold catalysts is the sintering of nanoparticles due to their low melting temperature, which leads to loss of catalytic activity and catalyst deactivation. One of the solutions offered by nanoscience and nanotechnology is the use of nanostructured supports that provide better stability to the nanoparticles and protect them from deactivation. In this work, gold nanoparticle-based catalysts supported and encapsulated in macroporous alumina were synthesized using a simple, fast, and eco-friendly method of ultrasound-assisted wet impregnation. The catalytic performance of synthesized materials was evaluated by in-situ UV-Visible spectroscopy in the reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol. In addition, their characterization by TEM, SEM, FT-IR, UV Visible spectroscopy and XRD are presented. Highly active catalysts with high performance were obtained thanks to the use of a nanostructured supports.

**Keywords: gold nanoparticles, macroporous alumina, impregnation, 4-NF reduction**

## **Dedicatoria**

A mis padres, que me han dado todo lo que han podido, incluso más, los amo y les agradezco infinitamente.

A mi hermana, mi compañera de juegos y peleas, espero ser una guía o un pilar donde siempre puedas apoyarte.

A Adrián, por su cariño y apoyo constante ante cualquier adversidad y proyecto en mi vida. Te amo.

## Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, CICESE, y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México. Por el espacio y herramientas brindados para la realización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías, CONAHCYT, por el otorgamiento de la beca Nacional Tradicional 2021-2.

Al Dr. Andrey Simakov, mi director de tesis, por su guía, apoyo y conocimientos brindados, por orientarme en el camino de la ciencia y transmitir esas ganas de descubrir algo nuevo cada día; y por supuesto, por sus anécdotas rusas que son bastante entretenidas.

Al comité de tesis, Dr. Mikhail Shlyagin, Dra. Elena Smolentseva, Dra. Eunice Vargas y Dra. Sandra Aguirre, por sus correcciones y comentarios a este proyecto y el apoyo que me han mostrado en todo momento.

A mis compañeros de laboratorio, a quienes considero mis amigos, Heriberto Flores y Liliana Vargas, por entretenerme con sus historias diarias y acompañarme en mis días de experimentación.

A los técnicos académicos, al Dr. Eric Flores, a Francisco Ruiz, al Dr. David Domínguez y al Dr. Hugo Tiznado por su apoyo en la utilización de los equipos y laboratorios del CNyN.

Y a todas las personas que aportaron su granito de arena a mi realización personal, porque estoy segura de que soy un reflejo de todos los que me han acompañado a lo largo de mi vida y de los que se han cruzado por mi camino.

Gracias.

## Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas .....	xii
<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Catálisis.....	2
1.2 Nanociencia y catálisis.....	3
1.3 Nanopartículas de oro como catalizadores.....	5
1.4 Importancia de los soportes.....	8
<b>Capítulo 2. Antecedentes .....</b>	<b>10</b>
2.1 Métodos de preparación.....	10
2.2 Catalizadores encapsulados .....	12
<b>Capítulo 3. Propuesta (Justificación).....</b>	<b>15</b>
<b>Capítulo 4. Hipótesis y objetivos.....</b>	<b>19</b>
4.1 Hipótesis.....	19
4.2 Objetivo general.....	19
4.3 Objetivos específicos.....	19



<b>Capítulo 5. Metodología.....</b>	<b>20</b>
5.1 Caracterización fisicoquímica de los soportes .....	20
5.1.1 Medición del área de superficie.....	20
5.1.2 Medición del volumen máximo absorbido.....	20
5.1.3 Morfología del soporte por SEM.....	21
5.1.4 Estructura cristalina mediante XRD.....	21
5.1.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	21
5.2 Síntesis de los catalizadores .....	22
5.3 Activación de los catalizadores .....	23
5.4 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores .....	24
5.4.1 Composición química elemental por ICP-OES.....	24
5.4.2 Estimación del tamaño de partícula por TEM .....	24
5.4.3 Estado electrónico por espectroscopía UV-Visible .....	25
5.5 Evaluación catalítica .....	25
5.5.1 Condiciones de los experimentos catalíticos .....	26
5.5.2 Relación molar del borohidruro de sodio (NaBH <sub>4</sub> ) y el 4-nitrofenol (4-NF).....	26
5.5.3 Actividad catalítica .....	28
5.5.4 Análisis por componentes principales para la determinación de la presencia de intermediarios.....	29
<b>Capítulo 6. Resultados y discusión .....</b>	<b>31</b>
6.1 Caracterización fisicoquímica de los soportes .....	31
6.1.1 Área de superficie y volumen máximo absorbido de agua .....	31
6.1.2 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	32
6.1.3 Estructura cristalina por DRX .....	32
6.1.3.1 Determinación del tamaño del cristal.....	34
6.1.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	35

6.2	Caracterización fisicoquímica de los catalizadores .....	36
6.2.1	Carga de oro total en los catalizadores por ICP-OES.....	36
6.2.2	Tamaño de las nanopartículas por TEM.....	37
6.2.3	Estado electrónico de los catalizadores por Espectroscopía UV-Visible.....	40
6.3	Evaluación catalítica .....	41
6.3.1	Efecto del contenido de hidrógeno.....	41
6.3.2	Efecto del envejecimiento del catalizador .....	42
6.3.2.1	Desempeño catalítico de las nanopartículas formadas <i>in-situ</i> .....	45
6.3.3	Efecto del soporte .....	46
6.3.4	Determinación de la energía de activación.....	47
<b>Capítulo 7. Conclusiones .....</b>		<b>50</b>
<b>Literatura citada .....</b>		<b>52</b>
<b>Anexos .....</b>		<b>55</b>

## Lista de figuras

Figura	Página
1. Representación del ciclo catalítico.....	3
2. Representación gráfica de cómo la disminución del tamaño del grano influye en el aumento del área de superficie. ....	5
3. Representación del cambio de la banda de valencia del oro conforme disminuye el tamaño de partícula. Modificado de Ishida et al. (2020) .....	6
4. Reacciones catalizadas por catalizadores soportados basados en nanopartículas de oro. Imagen del catalizador recuperada de (Wikimedia Commons contributors, 2020). ....	7
5. Métodos de síntesis más comunes para la fabricación de catalizadores de oro soportados. Modificado de Takei et al. (2012).....	11
6. Esquema de la fabricación de catalizadores de oro encapsulados en los macroporos del óxido de aluminio. En gris se observa el óxido de aluminio macroporoso, en amarillo la solución precursora y en rojo las nanopartículas resultantes después de la impregnación.....	15
7. Espectros UV-Visible de 4-nitrofenolato (en anaranjado) y de 4-aminofenolato (en verde). Los picos específicos están marcados con a los 400 nm para 4-NF y a 300 nm para 4-AF. ....	16
8. Esquema de Haber modificado de la reducción catalítica de nitroaromáticos sobre catalizadores. Modificado de Blaser (2006). ....	17
9. Esquema del proceso de síntesis de los catalizadores de oro por el método de impregnación húmeda asistida por ultrasonido. ....	22
10. Arreglo experimental utilizado en la evaluación catalítica. ....	26
11. Esquema de reducción del 4-NF a 4-AF. Modificado de Ahmed et al. (2019) .....	27
12. Análisis por componentes principales en la reacción de reducción del 4-nitrofenol, con presencia del intermediario Azo (izquierda) y sin presencia del intermediario Azo (derecha). ....	30
13. Imágenes de la microscopía electrónica de barrido tomada (a) a la muestra del soporte Al-20 y (b) a la muestra Al-0. ....	32
14. Estructura tipo espinela de un óxido con fórmula general $AB_2O_4$ . Modificado de Wikibooks contributors, (2023). ....	33
15. Difractogramas de las muestras de los cuatro soportes de óxido de aluminio ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) utilizados. ....	33
16. Espectros de infrarrojo de las muestras de los cuatro soportes de óxido de aluminio ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) utilizados. ....	35

17. Imágenes típicas de la microscopía electrónica de transmisión tomadas a una muestra del catalizador Au/Al-0. Localización de las nanopartículas de oro sobre el óxido de aluminio (a). Imagen de campo oscuro de la muestra (b). Ampliación a las nanopartículas se observa la morfología (c). Histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro contabilizadas (d). ..... 37
18. Imágenes típicas de la microscopía electrónica de transmisión tomadas a una muestra del catalizador Au/Al-20. Localización de las nanopartículas de oro sobre el óxido de aluminio (a). Imagen de campo claro de la muestra (b). Ampliación a las nanopartículas se observa la morfología (c). Histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro contabilizadas (d). ..... 38
19. Imágenes típicas de la microscopía electrónica de transmisión tomadas a una muestra del catalizador Au/Al-30. Localización de las nanopartículas de oro sobre el óxido de aluminio (a). Imagen de campo oscuro de la muestra (b). Ampliación a las nanopartículas se observa la morfología (c). Histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro contabilizadas (d). ..... 39
20. Espectros de absorción UV-Visible de los cuatro catalizadores sintetizados..... 40
21. Comparación de la actividad catalítica en términos de TOF del catalizador Au/Al-30 con borohidruro fresco y envejecido 60 minutos, utilizados en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol a 25 °C..... 41
22. Comparación del mecanismo de reacción del catalizador Au/Al-30 con borohidruro fresco y envejecido 60 minutos, utilizados en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol a 25 °C..... 42
23. Comparación de la actividad catalítica en términos de TOF, en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol de los catalizadores, reducidos el mismo día de la reacción y reducido 7 días antes, a cuatro temperaturas diferentes (5, 10, 15 y 25 °C)..... 43
24. Comparación del mecanismo de reacción en la reducción de 4-Nitrofenol de los catalizadores, reducidos el mismo día de la reacción y reducidos 7 días antes. .... 44
25. Comparación de la actividad catalítica en términos de TOF del catalizador Au/Al-30, en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol, reducido el mismo día de la reacción y reducido *in-situ* (en el momento de la reacción), a cuatro temperaturas diferentes (5, 10, 15 y 25 °C). ..... 45
26. Mecanismo de reacción del catalizador Au/Al-30 en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol, reducido 7 días antes, a cuatro temperaturas (5, 10, 15 y 25 °C)..... 46
27. Actividad catalítica en términos de TOF de los cuatro catalizadores sintetizados, en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol a 25 °C. .... 47
28. Actividad catalítica en términos de TOF de los cuatro catalizadores sintetizados, en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol a cuatro temperaturas diferentes (5, 10, 15 y 25 °C). ..... 48
29. Energías de activación calculadas y su regresión lineal para los cuatro catalizadores sintetizados. .... 49

30. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 5 °C y los catalizadores reducidos el mismo día de la reacción. .... 56
31. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 5 °C y los catalizadores reducidos 7 días antes de la reacción. .... 56
32. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 10 °C y los catalizadores reducidos el mismo día de la reacción. .... 57
33. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 10 °C y los catalizadores reducidos 7 días antes de la reacción. .... 57
34. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 15 °C y los catalizadores reducidos el mismo día de la reacción. .... 58
35. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 15 °C y los catalizadores reducidos 7 días antes de la reacción. .... 58
36. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 25 °C y los catalizadores reducidos el mismo día de la reacción. .... 59
37. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 15 °C y los catalizadores 7 días antes de la reacción..... 59
38. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a cuatro temperaturas (5, 10, 15 y 25 °C) con el catalizador Au/Al-30 reducido en el momento (*in-situ*) de la reacción. .... 60
39. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 25 °C con el catalizador Au/Al-30 reducido el mismo día de la reacción, con NaBH<sub>4</sub> envejecido por 1h..... 60

## Lista de tablas

Tabla	Página
1. Nombre de las muestras sintetizadas relacionado con el porcentaje de nanoesferas incorporadas al soporte. ....	23
2. Resultados del análisis BET y absorción máxima de agua.....	31
3. Tamaño del cristal para el óxido de aluminio obtenido de la ecuación de Scherrer .....	34
4. Carga de oro obtenida por ICP de los catalizadores sintetizados. ....	36

## Capítulo 1. Introducción

---

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas (ONU), la demanda de recursos naturales es más alta que nunca y continúa creciendo; para alimentos, ropa, agua, vivienda, infraestructura y otros aspectos de la vida. La extracción de recursos ha aumentado más del triple desde 1970, con un incremento del 45 % en el uso de combustibles fósiles. La extracción y el procesamiento de los materiales, los combustibles y los alimentos son responsables de la mitad de las emisiones de gases de efecto invernadero mundiales totales y de más del 90 % de la pérdida de biodiversidad y el estrés hídrico. Un estudio realizado por la *Lancet Commission*, menciona que en el año 2015 se registraron 9 millones de muertes a causa de la contaminación ambiental (Fuller et al., 2022).

Con lo anterior como causa principal, la contaminación ambiental está presente en todo el planeta. Se puede encontrar en diferentes presentaciones: contaminación del aire por partículas muy finas (PM 2.5), ozono, óxidos de sulfuro y nitrógeno; contaminación de agua potable; contaminación de los océanos por mercurio, nitrógeno, fósforo, plásticos y desechos de petróleo; hasta el envenenamiento del suelo por plomo, mercurio, pesticidas, químicos industriales, desechos electrónicos, y desechos radioactivos. (Fuller et al., 2022)

El problema ahora ya no es solo reducir los desechos que generan la contaminación, también se necesita dejar de producirlos y encontrar un uso a los ya existentes. Desde hace ya unos años, por todo el planeta, organizaciones gubernamentales y no gubernamentales promueven el cuidado del medio ambiente, se elaboran campañas de recolección de basura, se incentiva a las empresas a generar menos residuos y se patrocina a proyectos con ideas novedosas que puedan ayudar a la causa. Sin embargo, aunque los esfuerzos son grandes, falta mucho para poder gozar de un planeta limpio en el futuro.

Se espera que para el año 2030 gran parte de los problemas de salud causados por la contaminación ambiental y la contaminación se reduzcan, en parte por los compromisos que los miembros de la ONU están obligados a cumplir, pero también por toda la investigación científica y tecnológica que se realiza actualmente para encontrar soluciones y nuevas formas de obtener recursos materiales y energéticos.

## 1.1 Catálisis

Una de las ciencias que está enfocada principalmente a la eficiencia, al ahorro de recursos, y a la no generación de residuos, es la catálisis. Pareciera estar hecha justamente para solucionar todos los problemas ya presentados, sin embargo, ha existido desde que la vida existe en el planeta.

En términos simples, la catálisis se refiere al proceso que es llevado a cabo por un catalizador. Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin modificar el cambio total de la energía libre de Gibbs. (Merriam Webster, s/f)

Se estima que entre el 80 y 85 % de todos los productos que pasan por un proceso químico en su manufactura hacen uso de los catalizadores sólidos (Deutschmann et al., 2009). La industria de la catálisis en 2019 tuvo un valor de mercado de \$33.9 mil millones de dólares americanos (USD), se espera que crezca a una tasa porcentual anual de 4.5 % entre 2022 y 2030, esperando que llegue a los \$62 mil millones USD al final del periodo. (Hu & Yip, 2021)

El mercado de los catalizadores está sustentado principalmente por sus aplicaciones en polímeros y productos petroquímicos, refinación de petróleo y síntesis química. Los catalizadores se utilizan en varios procesos en el sector de la fabricación, estos ayudan a reducir costos, mejorar el rendimiento, optimizar los procesos y ahorrar energía. Además, existe una gran demanda de catalizadores ambientales, ya que ayudan a los fabricantes a cumplir con las estrictas normas relacionadas con las emisiones de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno (NOx) y de azufre (SOx). Se espera que la demanda de catalizadores en los próximos años aumente considerablemente debido a los esfuerzos por parar la contaminación ambiental y el calentamiento global.

Una vez dicho lo anterior, entonces ¿cómo funciona un catalizador? Consideremos una reacción catalítica entre dos moléculas A y B hacia un producto P (Figura 1). El ciclo comienza con el enlace de las moléculas A y B al catalizador. En el siguiente paso A y B reaccionan con el catalizador para crear el producto P. En el paso final, el producto P se separa del catalizador, dejando así al ciclo de reacción en su estado inicial.

Existen tres categorías en las que se clasifica la catálisis. La primera es la catálisis enzimática, esta se relaciona con todos los procesos biológicos en los que interfieren las enzimas (catalizadores biológicos). Las enzimas son catalizadores hechos de proteínas sintetizadas dentro de los seres vivos, son las encargadas de todas las reacciones químicas dentro del organismo.



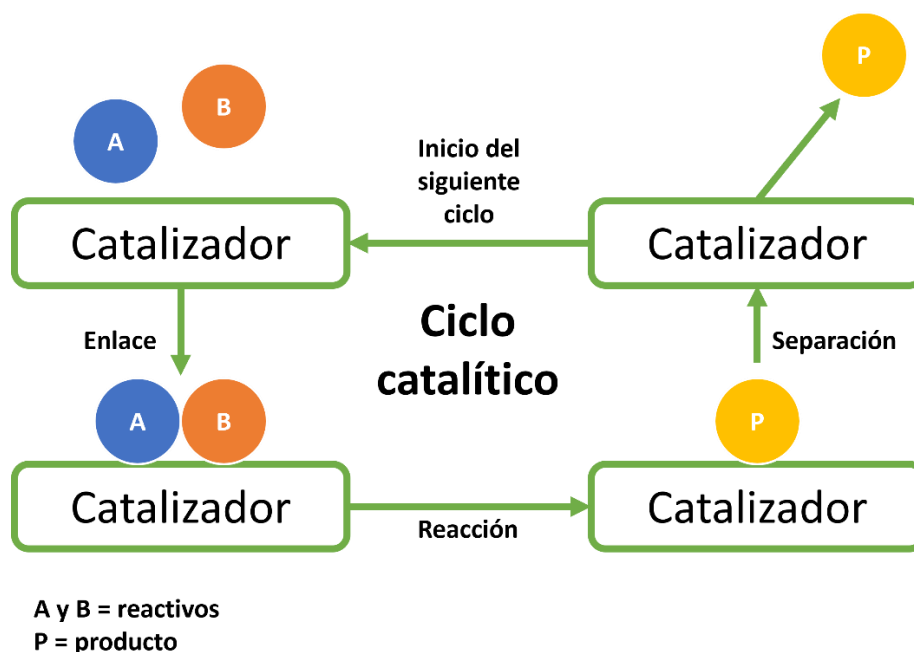


Figura 1. Representación del ciclo catalítico

La siguiente es la catálisis homogénea, en ella los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, comúnmente se encuentran en fase líquida; la ventaja de estos catalizadores es que hay una excelente interacción entre los reactivos y el catalizador, provocando altas conversiones y selectividad. Pero la desventaja es que no se puede separar el catalizador con los productos de la reacción.

Por último, tenemos a la catálisis heterogénea, en esta el catalizador y los reactivos se encuentran en diferente fase, el catalizador en fase sólida y los reactivos en estado líquido o gaseoso. La ventaja de estos catalizadores es que son más fáciles de recuperar, manejar y reciclar en comparación con los catalizadores homogéneos, y representan la mayor parte de los catalizadores utilizados en la industria. Este trabajo se centra en el uso de catalizadores heterogéneos en reacciones en fase líquida. En la continuación de esta introducción se presenta información clave para entender el comportamiento de estos catalizadores.

## 1.2 Nanociencia y catálisis

En el siglo XX se empiezan a crear herramientas que permiten a los científicos desenmascarar a los catalizadores, conocerlos, examinar sus partes y conocer sus características. Saber el porqué de su asombroso funcionamiento.

Estas herramientas llegaron con la ayuda del desarrollo de la física moderna y la tecnología. Herramientas como las computadoras, microscopios electrónicos, técnicas de análisis con rayos X y luz ultravioleta, entre muchos otros, permitieron conocer las estructuras de los materiales. Conocer lo que pasa a nivel molecular y atómico, e incluso modificar la materia a esos niveles. A todo esto, recientemente se le dio el nombre de nanociencia y nanotecnología.

En definición, la nanociencia es el estudio de las propiedades de la materia a escala nanométrica (en un metro caben mil millones de nanómetros,  $10^{-9}$  m), a esta escala se logra percibir lo que ocurre en los átomos y moléculas. Mientras que la nanotecnología es el análisis, síntesis, diseño, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala.

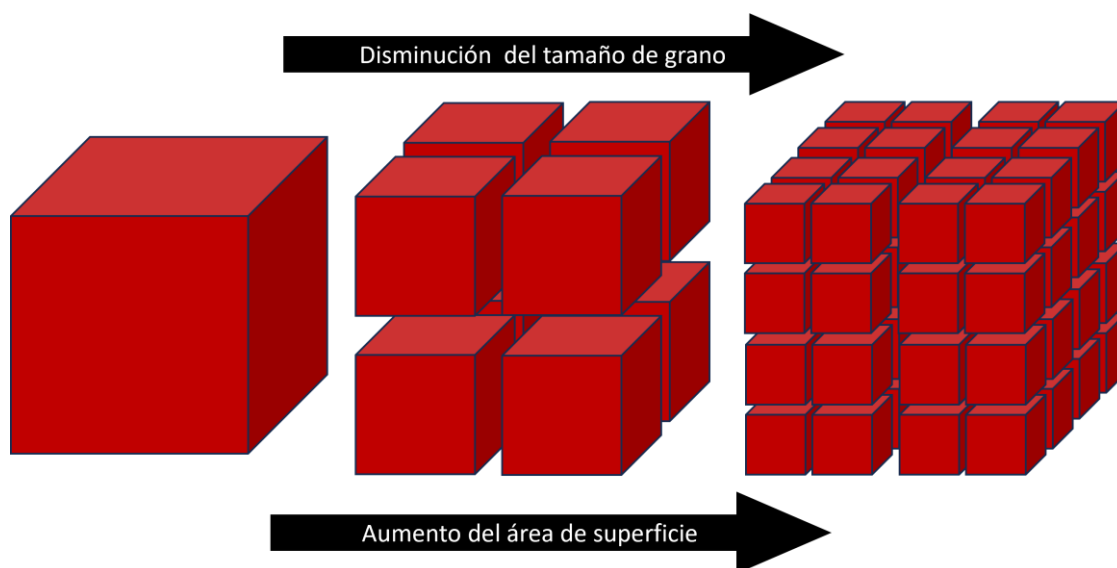
Como parte del estudio de los fenómenos de catálisis y del desarrollo de catalizadores con estas nuevas herramientas, se comprendió con mayor detalle que la parte más importante de un catalizador es su superficie. La superficie se define como la capa más externa del material, la que está en contacto con el ambiente que lo rodea. Esta superficie puede estar hecha de átomos, iones y moléculas. En ella se adsorben las moléculas de los reactivos que se van a transformar en la reacción química. La superficie es la parte del catalizador donde se lleva a cabo la transformación de reactivos a productos.

Como resultado, el desarrollo de los catalizadores, para ciertas reacciones, se centró en optimizar la superficie. Una forma de maximizar la superficie es miniaturizando el tamaño de grano (partícula).

¿Y por qué hay que reducir el tamaño de grano? Imaginemos dos cubos con el mismo volumen, pero uno de los cubos es dividido en cubos más pequeños esto provoca que la superficie expuesta aumente, porque ahora cada cubito tiene 6 caras para mostrar. Si se continúa dividiendo en cubitos más y más pequeños la superficie expuesta crecerá manteniendo el volumen. (Ver Figura 2)

Este mismo principio se trasladó al desarrollo de los catalizadores. La nanotecnología permitió reducir el tamaño de grano de los materiales catalíticos. La ventaja de esto en los catalizadores es que las moléculas de los reactivos tienen más superficie en la cual adsorberse y transformarse.

La lógica nos diría entonces que entre más pequeño el grano mejor el catalizador, sin embargo, no siempre es así. Al reducir la partícula se ponen en juego fenómenos que antes no era necesario tomar en cuenta, o que no se sabía que existían.



**Figura 2.** Representación gráfica de cómo la disminución del tamaño del grano influye en el aumento del área de superficie.

Científicos como Sabatier, Haber, Langmuir y Lewis estudiaron el fenómeno de adsorción sobre la superficie de los catalizadores con diferentes moléculas, y describieron con sus modelos cómo las moléculas de los reactivos tienen sitios preferenciales de adsorción. Como si las moléculas tuvieran sillas favoritas. Estos sitios pueden ser altamente atractivos a las moléculas, ser tan cómodos que la molécula no quiera transformarse o irse, ser incómodos y que ni siquiera se adsorba, o ser lo suficientemente atractivos para que la molécula se quede retenida pero también que quiera irse al momento de transformarse en el producto.

La presencia y naturaleza de estos sitios en la superficie del catalizador depende del tamaño de partícula, del método de síntesis y las propiedades del material (Deutschmann et al., 2009). Actualmente, todas estas características son observables gracias a la nanociencia y la nanotecnología.

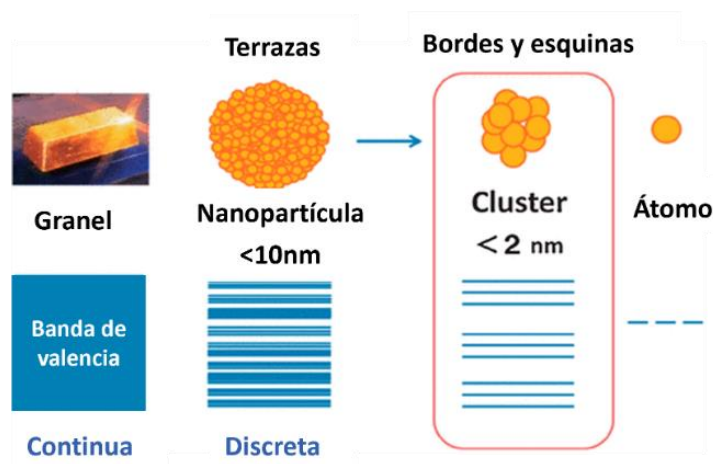
### **1.3 Nanopartículas de oro como catalizadores**

Los metales de transición son conocidos por ser excelentes materiales catalíticos, la razón principal es porque pueden donar o recibir electrones fácilmente dependiendo de la naturaleza de la reacción. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define a un metal de transición como “un

elemento cuyo átomo tiene un orbital  $d$  parcialmente lleno, o que puede dar lugar a cationes con un orbital  $d$  incompleto”.

El oro metálico, aunque es un metal de transición, se consideró por muchos años como un metal no catalítico, principalmente porque no se le veía reaccionar con nada en su estado puro, se consideraba inerte. De hecho, es considerado un metal de gran valor para los seres humanos gracias a que fue y es usado como moneda. Principalmente porque es un metal denso y maleable al que se le pueden dar fácilmente diversas formas y que no se empaña ni se corroe con el tiempo. Su distintivo color amarillo también es estéticamente atractivo.

Fue así hasta que, en 1987 Masatake Haruta presenta su trabajo en el que describe una alta actividad catalítica de partículas metálicas de oro en escala nanométrica para la oxidación del monóxido de carbono (CO). Se demostró que el oro es activo para muchas reacciones cuando se estabiliza en forma de nanopartículas atadas a soportes de óxidos metálicos y carbón activado. De manera independiente Graham Hutchings en 1988 confirma la alta actividad del oro para la obtención del cloruro de vinilo por la vía de hidrocloración de acetileno. (Okumura et al., 2015)

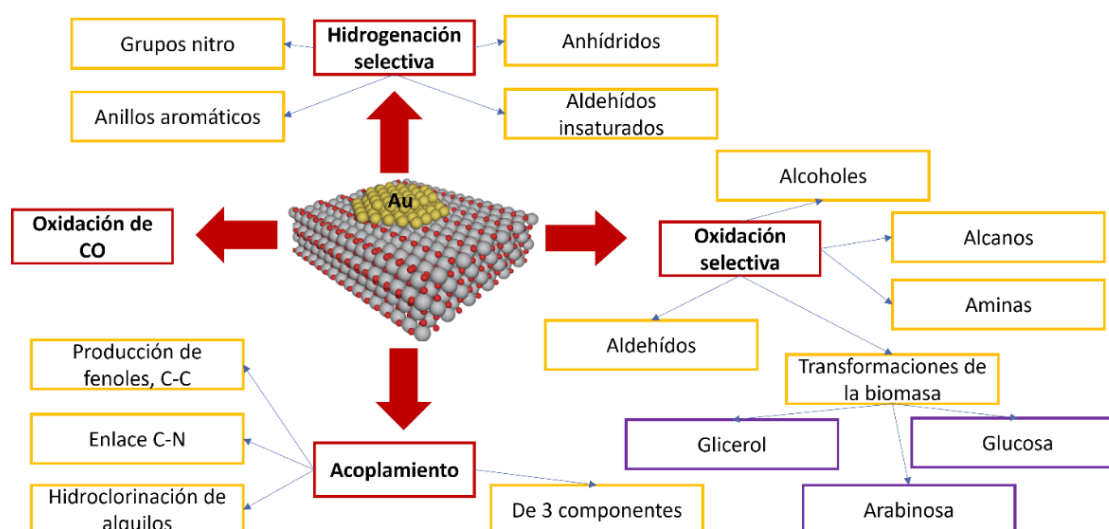


**Figura 3. Representación del cambio de la banda de valencia del oro conforme disminuye el tamaño de partícula. Modificado de Ishida et al. (2020)**

Cuando el oro es minimizado al tamaño de nanopartículas de entre 2 y 5 nm se discretizan sus bandas de valencia y se vuelve activo catalíticamente. ¿Qué quiere decir esto y por qué sucede?

La banda de valencia del oro cuando este se encuentra en bulto tiene un solo nivel de energía, los átomos

están tan organizados y estables que es muy difícil que otro átomo o molécula los perturbe, están organizados en una red cristalina muy uniforme (ver Figura 3). Cuando el tamaño de partícula se reduce, a por ejemplo menos de 10 nm, empiezan a formarse diferentes niveles en la banda de valencia. Estos niveles se forman porque ahora la organización de los átomos no es tan uniforme, ahora hay átomos que se encuentran más solos que otros, que tienen menos vecinos y por lo tanto están más libres, esto se traduce en que tienen energía diferente, al tener diferente energía ya no se encuentran en el mismo nivel. Por ejemplo, una nanopartícula esférica de 10 nm tiene átomos en su superficie que no tendrán vecinos por encima, y átomos que se encuentran dentro de la partícula que tienen muchos vecinos. (Deutschmann et al., 2009; Ishida et al., 2020)



**Figura 4. Reacciones catalizadas por catalizadores soportados basados en nanopartículas de oro. Imagen del catalizador recuperada de** (Wikimedia Commons contributors, 2020).

Si se reduce aún más el tamaño, menos de 5 nm, la nanopartícula ya ni siquiera es esférica, ahora es un poliedro. Una nanopartícula poliédrica tiene caras planas, aristas y vértices, dependiendo del lugar en el que estén los átomos tienen diferente energía, es decir que hay más niveles de energía para esa nanopartícula. Los átomos que estén en los vértices serán los que tienen menos vecinos y por lo tanto estén más libres, los de las aristas tienen un nivel de energía y los de las caras otro. Lo anterior es a lo que se le conoce como discretización de las bandas de valencia y ocurre al reducir el tamaño de la nanopartícula lo suficiente para obtener geometrías poliédricas. (Deutschmann et al., 2009)

Gracias a este fenómeno el oro puede ser usado como catalizador para diferentes tipos de reacciones. Las más conocidas son la oxidación del monóxido de carbono (CO), hidrogenaciones selectivas, oxidaciones

selectivas y reacciones de acoplamiento (ver Figura 4).

## 1.4 Importancia de los soportes

Aunque las nanopartículas de oro por sí solas pueden fungir como catalizadores, estas son inestables por la baja temperatura de fusión del oro (1064 °C), y también porque, como ya se mencionó, para que sean activas deben de tener sus bandas de valencia discretizadas. Esto ocasiona que no solo sean atractivas para moléculas del reactivo sino también para las otras nanopartículas de oro cercanas. Por lo que las nanopartículas tienden a aglomerarse, haciendo que la nanopartícula crezca en tamaño y pierda los niveles de energía discretos. (Deutschmann et al., 2009)

Una solución a esto es anclar las nanopartículas en soportes. Los soportes son materiales con grandes áreas de superficie, es decir sólidos muy porosos, que permiten la dispersión de las nanopartículas en su superficie. Normalmente son óxidos metálicos, carbón activado, zeolitas y cerámicos.

El soporte ayuda a que la nanopartícula tenga una mejor estabilidad térmica y puede protegerla contra el envenenamiento (se refiere a la pérdida de sitios activos por la contaminación con un subproducto o reactivo). Los sitios activos son los sitios de la nanopartícula de oro sobre los cuales se van a adsorber las moléculas de reactivo. Un sitio activo podría ser un átomo de oro localizado en una arista de la nanopartícula, o dos átomos localizados en las caras, etc. Diferentes moléculas serán atraídas por diferentes sitios activos, esto dependerá de la reacción para la cual se quiere utilizar el catalizador. (Deutschmann et al., 2009)

La elección del soporte va a estar determinada por el método de síntesis del catalizador y la reacción química que se desea catalizar. Las principales propiedades que deben de tomarse en cuenta al elegir un soporte son su área superficial, las transformaciones de fase cristalina que pueda tener, las propiedades ácido-base de la superficie y los defectos estructurales y electrónicos.

Se buscan soportes con grandes áreas de superficie para lograr una distribución homogénea y uniforme de la fase activa, porque se desea aumentar la cantidad de sitios activos disponibles para la reacción; entre más área, más espacio para esparcirse.

El soporte también podría tener transformaciones de la fase cristalina, podría cristalizarse por las

condiciones a las cuales se lleva a cabo la reacción, disminuir su porosidad y perder sitios activos. Por ello debe escogerse muy bien el soporte a utilizar.

Las propiedades ácido-base del soporte ayudan a que la nanopartícula se enlace mejor a su superficie, también puede ofrecer un ambiente más ácido o básico para favorecer la reacción deseada.

Por último, saber un estimado de los defectos estructurales y electrónicos permite determinar si el soporte es idóneo para depositar las nanopartículas de oro. Dependiendo del tipo de defectos se podría mejorar o empeorar el comportamiento del catalizador. Los defectos pueden presentarse como zonas en el soporte que no tienen las mismas características que la mayoría del material: átomos en arreglos diferentes, presencia de iones y moléculas, o el rompimiento del arreglo cristalino.

En resumen, las interacciones fase activa – soporte deben estudiarse para interpretar correctamente los fenómenos pertinentes del catalizador (Deutschmann et al., 2009)

## Capítulo 2. Antecedentes

---

En esta sección se mostrarán los avances científicos que hasta el momento se relacionan con este trabajo.

### 2.1 Métodos de preparación

Los primeros catalizadores heterogéneos soportados basados en oro tenían baja actividad catalítica. Debido a que el método convencional para la preparación de catalizadores, la impregnación (IMP), daba como resultado nanopartículas muy grandes. Por lo que la investigación se centró en los métodos de preparación para obtener nanopartículas menores a 10 nm. (Ishida et al., 2020)

El método de coprecipitación (CP) fue el primero que dio como resultado nanopartículas de oro bien dispersas soportadas en óxidos metálicos. En este método el precursor es una mezcla de hidróxidos metálicos o carbonatos de metales del soporte con hidróxido de oro ( $\text{Au}(\text{OH})_3$ ). Los hidróxidos o carbonatos son transformados a óxidos metálicos. Se sabe que el  $\text{Au}(\text{OH})_3$  es reducido a óxido de oro y luego, casi de manera inmediata, a nanopartículas de oro metálico después de un proceso de calcinación en aire. El tamaño promedio de las nanopartículas puede controlarse modificando la temperatura de calcinación. Los precursores generalmente se calcinan en aire a  $300^\circ\text{C}$  o más para formar soportes de óxidos metálicos cristalinos (Okumura et al., 2015). En este método las nanopartículas de oro y el soporte se forman juntos.

Cuando se utiliza óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como soportes es muy difícil conseguir nanopartículas pequeñas y bien dispersas por el método de coprecipitación. Estos dos soportes mencionados son los más utilizados y famosos gracias a que sus características son favorables para su aplicación en catalizadores.

Por ello, Haruta y colaboradores (1987) desarrollaron el método de depósito precipitación (DP). El método DP es útil para soportes de óxidos metálicos básicos. Con este método se logra una buena dispersión y un depósito uniforme de las nanopartículas de oro sobre el soporte. La característica principal de esta técnica es el control del valor del pH. Las nanopartículas obtenidas están mayormente localizadas en la superficie del soporte con un tamaño de partícula de 2 a 3 nm.

El método consiste en agregar hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) a una solución de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ )



para ajustar el pH en un rango de 7 a 10. De esta manera, se forman iones de hidróxidos de oro  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$  y de cloruro de oro  $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$  que interaccionan con la superficie cargada positivamente de los óxidos o grupos hidroxilos en las superficies de los soportes. Por consiguiente, el hidróxido de oro  $[\text{Au}(\text{OH})_3]$  se precipita sobre la superficie del soporte. Por último, al reducir el Au(III) a Au(0) se obtienen nanopartículas de oro de entre 1.5 y 5 nm. En 2005, Zanella y colaboradores emplearon urea en lugar de NaOH, a este método se le llama DP-Urea, y permite obtener cargas de metal mayores a las del método DP tradicional.

Delannoy y colaboradores, en 2006 prepararon nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos por el método de impregnación. Como se mencionó anteriormente, es bien sabido que este método genera partículas grandes, sin embargo, seguido de un lavado con hidróxido de amonio y de una calcinación a 300 °C lograron obtener nanopartículas de 3 – 4 nm. Este método es efectivo en cualquier tipo de soporte (óxidos de aluminio, de titanio y de silicio) sin importar su pH, y hay muy poca pérdida de oro en el proceso de la síntesis. Con este artículo demostraron que es posible fabricar catalizadores de oro por el método de impregnación, recalcando la importancia del lavado con hidróxido de amonio, pues este elimina los cloros residuales provenientes de la solución precursora ( $\text{HAuCl}_4$ ) que provocan la aglomeración del oro en la etapa de calcinación.

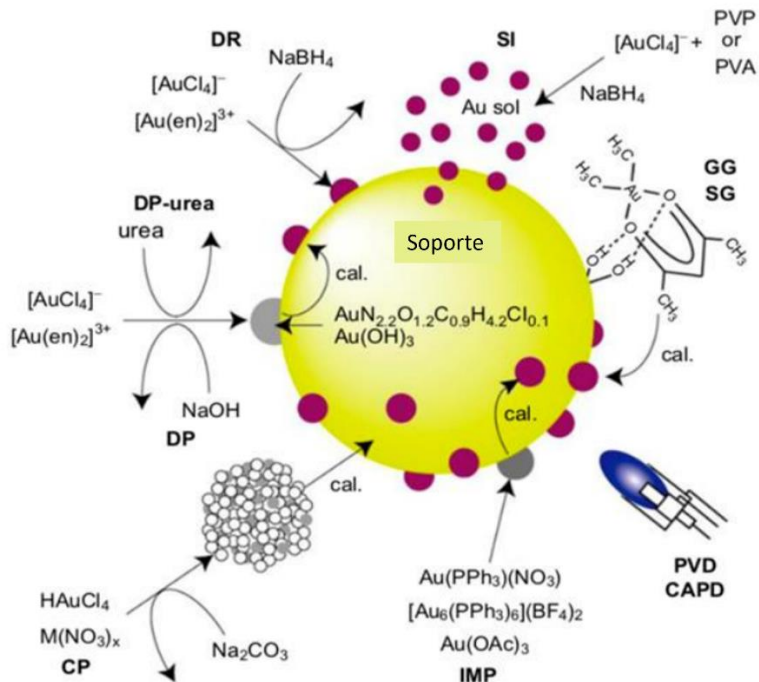


Figura 5. Métodos de síntesis más comunes para la fabricación de catalizadores de oro soportados. Modificado de Takei et al. (2012)

Hoy en día existen gran cantidad de métodos para obtener nanopartículas de oro soportadas menores a 5 nm (ver Figura 5), el desarrollo de nuevos métodos de preparación para los catalizadores de oro es una de las áreas principales en la investigación de la catálisis por oro. (Okumura et al., 2015)

## 2.2 Catalizadores encapsulados

El desarrollo de nuevos materiales ha permitido experimentar con otro tipo de configuraciones para los catalizadores. Una configuración con bastante interés en la catálisis es el confinamiento o encapsulación de la fase activa. En esta configuración el catalizador no solamente está soportado, sino que está confinado dentro del soporte u otro material que lo cubre. Este tipo de catalizadores poseen nuevas características y propiedades que permiten cambiar el mecanismo de reacción, la selectividad y en ocasiones mejorar la estabilidad. (Sankar et al., 2020)

El encapsulamiento de NPs de oro puede lograrse a través de un método de síntesis coloidal, formando una estructura de núcleo de oro con una coraza porosa (núcleo-coraza). Gao y colaboradores reportaron nanopartículas de oro pequeñas (<3 nm) y altamente estables encapsuladas en óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), preparadas a partir de NPs de hidróxido de oro ultrapequeñas, seguido de un recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  por micelas invertidas, y finalmente convirtiendo el hidróxido de oro a oro metálico por tratamiento térmico (Sankar et al., 2020)

Otro tipo de catalizadores de oro encapsulados en el soporte fueron los presentados por Schüth y colaboradores en 2006. La síntesis comienza con nanopartículas de oro, sobre las cuales se deposita una coraza de  $\text{SiO}_2$ , seguido de otro depósito de una capa delgada de óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) con un tamaño de poro de 3 - 4 nm. El  $\text{SiO}_2$  después es eliminado, dejando al oro encapsulado en una coraza hueca de  $\text{ZrO}_2$ , en una configuración llamada “yolk-shell” o yema-coraza. Comparada con la nanoestructura “núcleo-coraza”, la arquitectura “yema-coraza” permite más sitios superficiales de oro expuestos para participar en las reacciones catalíticas. La coraza no solo funciona como el soporte, sino que también controla la transferencia de masa entre las moléculas reactivas y el oro. El beneficio inmediato es la mejora significativa de la estabilidad térmica: el catalizador mantuvo la misma actividad en la oxidación de CO incluso después de un tratamiento de calcinación a alta temperatura de 800 °C (Sankar et al., 2020).

Evangelista et al., en 2015 presentaron catalizadores de oro “yema-coraza” altamente activos para la reacción de reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol y la oxidación de CO. Las nanopartículas de oro

fueron encapsuladas en  $\text{SiO}_2$ , después se decoraron con óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) mediante la inyección de precursor de  $\text{CeO}_2$  en un espacio vacío de la cubierta de  $\text{SiO}_2$  y posteriormente se les realizó hidrólisis y tratamiento térmico ( $\text{Au-CeO}_2@ \text{SiO}_2$ ). Los catalizadores  $\text{Au-CeO}_2@ \text{ZrO}_2$  se obtuvieron utilizando  $\text{Au-CeO}_2@ \text{SiO}_2$  como plantilla y reemplazando  $\text{SiO}_2$  por  $\text{ZrO}_2$ . Encontraron que la actividad catalítica de los catalizadores  $\text{Au-CeO}_2@ \text{ZrO}_2$  decorados era 3 veces mayor que la de los catalizadores  $\text{Au}@ \text{ZrO}_2$  no decorados. En este caso, al incorporar otro material catalítico en el núcleo de oro lograron cambiar su estado electrónico y en respuesta obtuvieron un mejor desempeño catalítico.

Los catalizadores “núcleo-coraza” y “yema-coraza”, también conocidos como nanorreactores, están mejor definidos que los catalizadores convencionales en el sentido de que, conceptualmente, cada núcleo metálico está rodeado por una coraza sólida. Sin embargo, la separación de dichos catalizadores de la fase líquida de la mezcla de reacción es muy complicada. Otro problema importante de los nanocatalizadores “núcleo-coraza” es que cuando se busca utilizarlos en reacciones en fase gas, debido a su tamaño diminuto y peso ultraligero, son transportados dentro del reactor catalítico, haciendo casi imposible su utilización en condiciones de lecho fijo, incluso puede causar la pérdida de los catalizadores en las tuberías y conexiones del reactor. Y aunque es posible inmovilizarlos en un soporte, hacerlo complica aún más la síntesis y el estudio de los nanocatalizadores.

Una manera de solucionarlo es la posibilidad de encapsular muchas nanopartículas metálicas en una matriz sólida. De esta manera, estos catalizadores de nanopartículas metálicas encapsuladas no solo poseen las ventajas (ej. Aislamiento de sitios, estabilidad térmica) de los catalizadores “núcleo-coraza”, sino que también tienen el potencial de beneficiar la fácil separación después de una reacción catalítica en fase líquida y de evitar ser transportados y extraviados en fase gas. Sin embargo, la experiencia en esta dirección es aún limitada, y son pocos los ejemplos exitosos (Ma & Dai, 2011).

En general es bien sabido que el encapsulamiento de nanopartículas metálicas en una matriz sólida puede limitar la exposición de las nanopartículas metálicas al reactivo, por lo tanto, disminuye la actividad catalítica.

Laursen y colaboradores (2010) encapsularon nanopartículas de oro (1-2 nm) en cristales en forma de ataúd de silicalita-1, lo lograron al encapsular nanopartículas de oro en una matriz amorfa de  $\text{SiO}_2$ , y posteriormente realizar una cristalización hidrotérmica. Se demostró que estos catalizadores tenían la capacidad de realizar oxidación selectiva gracias a la oxidación aeróbica de una mezcla de benzaldehído y 3,5-di-ter-butylbenzaldehído en metanol. El benzaldehído es el único que puede ser oxidado usando los

catalizadores de oro-silicalita, mientras que ambos sustratos pueden ser oxidados sobre Au/TiO<sub>2</sub>. Esto es debido a que el 3,5-di-ter-butilbenzaldehído no puede llegar a los poros internos de la silicalita. Este estudio es interesante porque normalmente es difícil colocar NPs de oro en los microporos de las zeolitas.

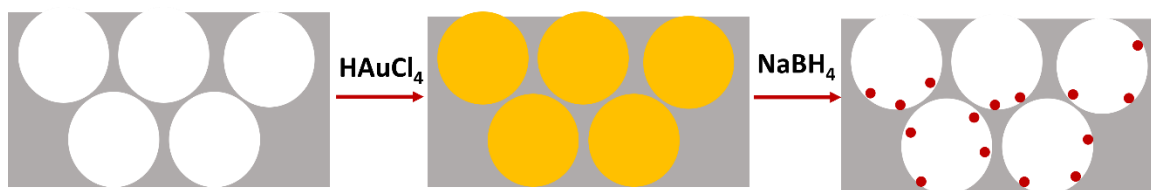
Resultados como el anterior demuestran que el encapsulamiento de las nanopartículas no solo les otorga estabilidad térmica y aislamiento de sitios activos, también es posible generar catalizadores altamente selectivos, que son específicos para las reacciones catalíticas y que pueden discriminar entre diferentes reactivos.

En resumen, estos catalizadores de nanopartículas encapsuladas en matrices sólidas micro y nanoestructuradas tienen ventajas sobre los catalizadores “núcleo-coraza” en cuanto a su manejo en reacciones en fase líquida y gas, se evitan pérdidas de material catalítico en el sistema de reacción, se facilita la separación de la fase líquida y se evita que el catalizador sea transportado dentro del reactor; aparte de ser estables térmicamente, tener sitios activos aislados y ser altamente selectivos.

Por esto, es importante continuar con líneas de investigación enfocadas a catalizadores encapsulados en matrices sólidas con arquitecturas micro y nanoestructuradas que aún son poco estudiados y con ello generar avances significativos en el diseño y desarrollo de este tipo de catalizadores heterogéneos.

### Capítulo 3. Propuesta (Justificación)

En este trabajo se busca encapsular nanopartículas de oro en óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que previamente fue estructurado con esferas nanométricas en su interior. La propuesta es impregnar el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con el precursor de oro y posteriormente reducirlo a nanopartículas con ayuda de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) (ver Figura 6). Se decidió utilizar la técnica de impregnación presentada por Delannoy y colaboradores, y agregar la asistencia por ultrasonido, para garantizar la entrada de la solución precursora y el llenado de los macroporos del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con ella. El ultrasonido favorece la transferencia de masa de los precursores gracias a la implosión de burbujas provocadas por la cavitación (Louyot et al., 2018).



**Figura 6.** Esquema de la fabricación de catalizadores de oro encapsulados en los macroporos del óxido de aluminio. En gris se observa el óxido de aluminio macroporoso, en amarillo la solución precursora y en rojo las nanopartículas resultantes después de la impregnación.

Estos catalizadores serán utilizados para reacciones de remediación ambiental, en específico la reducción del nitroaromático 4-nitrofenol (4-NF). El 4-NF es ampliamente utilizado en la producción de insecticidas, explosivos, drogas y colorantes sintéticos. Es muy peligroso en el ambiente debido a su alta estabilidad y solubilidad. La presencia del grupo nitro en el 4-NF tiene el efecto de aceptar electrones, lo que hace que sea resistente a la oxidación biológica y química. La reducción del 4-NF se lleva a cabo utilizando nanopartículas metálicas como catalizadores para eliminarlo del medio ambiente. En esta reacción, el 4-NF se convierte en 4-aminofenol (4-AF) mediante reducción con  $\text{NaBH}_4$  en presencia de un catalizador. El producto 4-AF tiene una toxicidad más baja en comparación con el 4-NF, se usa en la medicina para la producción de antipiréticos, analgésicos y otros medicamentos (Kanimozhi & Kanthimathi, 2023).

La reducción catalítica del 4-NF a 4-AF por borohidruro se ha convertido en una reacción modelo importante porque permite evaluar la actividad catalítica de nanoestructuras en medios acuosos. Gran parte de su importancia proviene de la facilidad con la que se monitorea la reacción en tiempo real a través de medios espectroscópicos, el espectro muestra una disminución en el prominente pico de absorbancia de 4-nitrofenolato ( $4\text{-NF}^-$ ) en 400 nm y la aparición de un pico en 300 nm asociado al producto 4-AF.

También es ideal desde el punto de vista del mecanismo en el sentido de que no se produce ninguna reacción a menos que esté presente un catalizador y el proceso limitante de la velocidad es el recambio que se produce en la superficie del catalizador (Neal et al., 2019).

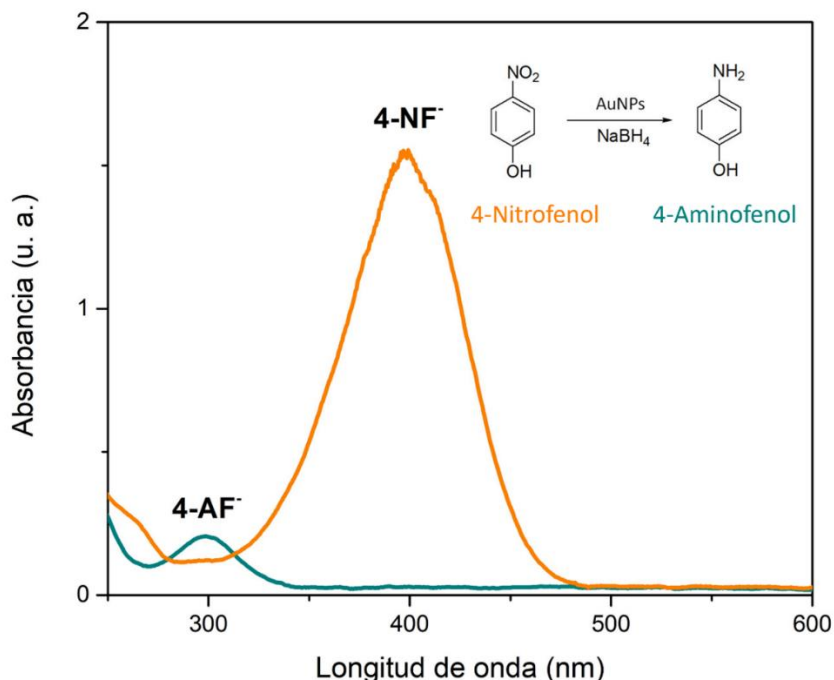
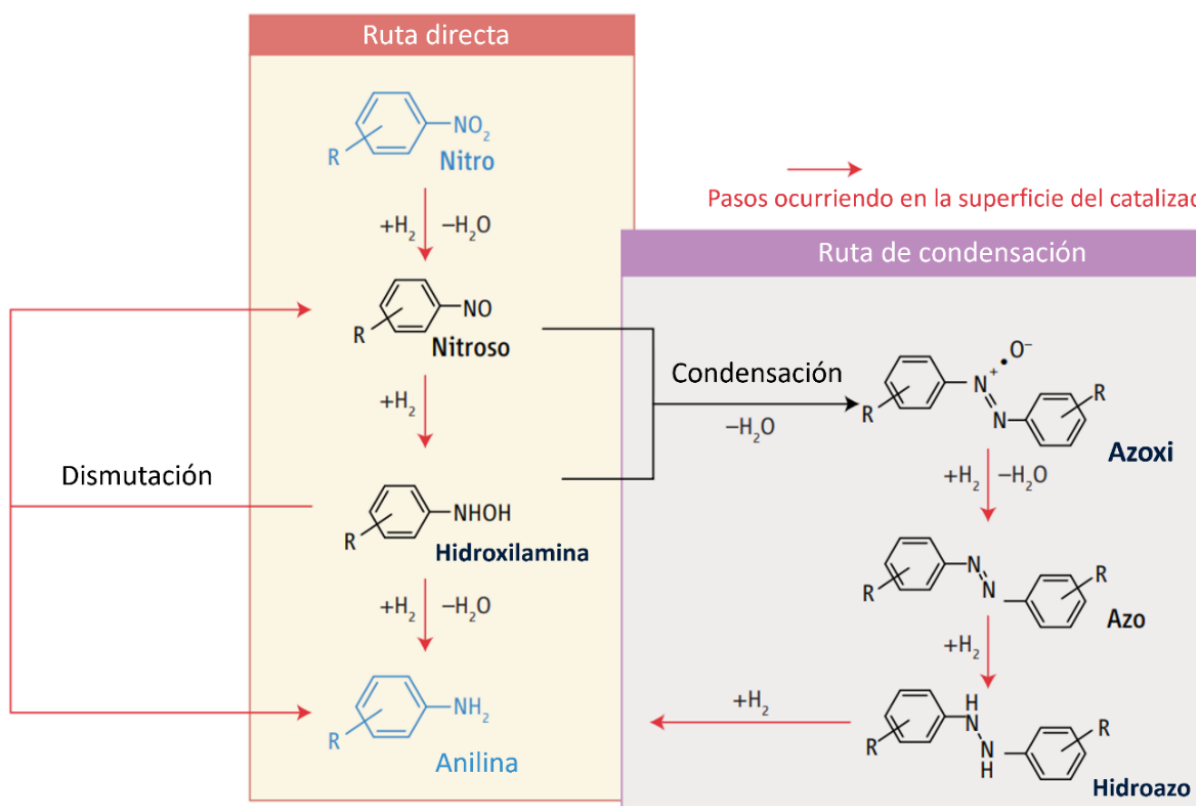


Figura 7. Espectros UV-Visible de 4-nitrofenolato (en anaranjado) y de 4-aminofenolato (en verde). Los picos específicos están marcados con a los 400 nm para 4-NF y a 300 nm para 4-AF.

Para una reacción modelo, es fundamental desarrollar un marco que describa los mecanismos y el comportamiento precisos de la reacción del 4-NF. Este marco es necesario para obtener una interpretación precisa y completa de las propiedades catalíticas.

Blaser (2006) menciona que Fritz Haber, hace más de 100 años, propuso la red de reacciones que se muestra en la Figura 7 para explicar la reducción electroquímica de compuestos nitroaromáticos. La secuencia de reacciones es compleja. Además, los intermediarios formados en este proceso son especies muy reactivas que pueden reaccionar entre sí y con otros productos químicos. Los intermediarios propuestos por Haber han sido verificados y se ha aceptado generalmente que las reacciones de hidrogenación catalítica proceden en principio por las mismas rutas. La principal diferencia con la variante electroquímica es que los pasos de reacción catalizados, especialmente la ruptura del enlace H-H y la adición de H a los diversos intermediarios, ocurren mientras la molécula está adsorbida en la superficie catalítica.



**Figura 8. Esquema de Haber modificado de la reducción catalítica de nitroaromáticos sobre catalizadores. Modificado de Blaser (2006).**

La reducción a anilinas ocurre en varios pasos, ya sea por la ruta directa a través de intermediarios nitroso e hidroxilamina (ver la Figura 8, izquierda) o a través de una ruta de condensación (ver la Figura 8, derecha); esta última ruta se favorece en condiciones básicas. Los primeros dos pasos de reducción en la ruta directa tienden a ser rápidos, y los compuestos nitro y nitroso se adsorben fuertemente en la superficie del catalizador. En contraste, la reducción de hidroxilamina, que requiere la ruptura de un enlace O-N, es lenta; incluso puede formarse anilina a través de una vía de dismutación (ver anexo A). La lentitud de este paso conduce a la acumulación de intermediarios de hidroxilamina, a la formación de subproductos no deseados y de posibles reacciones incontrolables debido a la descomposición (agregando problemas de salud y seguridad asociados). (Blaser, 2006)

En el caso de la reducción del nitroaromático 4-nitrofenol, en la ruta directa el 4-nitrofenolato (4-NF<sup>-</sup>) y la especie de hidrógeno que proviene del  $\text{BH}_4^-$  se adsorben sobre la superficie del catalizador dando paso a la reacción mostrada en la figura 8. Formando como producto final a la anilina 4-aminofenol.

Se utilizará esta reacción como comprobación de la actividad catalítica de los catalizadores de oro no solo por ser fácil de monitorear; sino porque permite conocer el comportamiento del catalizador, saber qué tan selectivo es y, por último, porque es necesario encontrar materiales catalíticos que generen rutas menos contaminantes, sean más eficientes en la formación de los productos deseados y catalicen reacciones de remediación ambiental.



## Capítulo 4. Hipótesis y objetivos

---

### 4.1 Hipótesis

Las nanopartículas de oro estabilizadas dentro del óxido de aluminio nanoestructurado con cavidades esféricas van a mostrar un desempeño catalítico superior a las nanopartículas de oro soportadas en óxido de aluminio sin cavidades.

### 4.2 Objetivo general

Fabricar nanopartículas de oro dentro de las cavidades nanométricas presentes en el óxido de aluminio y caracterizar sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

### 4.3 Objetivos específicos

- Desarrollar una técnica efectiva para el depósito de las nanopartículas dentro de las cavidades del óxido de aluminio.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de las nanopartículas de oro dentro de las cavidades esféricas.
- Comparar el desempeño catalítico: la estabilidad, actividad y selectividad de las nanopartículas dentro de las cavidades del óxido de aluminio contra nanopartículas soportadas en el óxido de aluminio.

## Capítulo 5. Metodología

---

En este capítulo se detalla la metodología utilizada para la fabricación de los catalizadores de oro, y las técnicas de caracterización fisicoquímica y catalítica realizadas.

### 5.1 Caracterización fisicoquímica de los soportes

La caracterización fisicoquímica permite conocer las propiedades fundamentales de los materiales, observar las características deseadas o identificar diferencias que ayuden a explicar su comportamiento.

#### 5.1.1 Medición del área de superficie

El análisis BET es una técnica analítica utilizada para determinar áreas de superficie específicas y distribuciones de tamaño de poro de materiales sólidos. La técnica se basa en la adsorción física de un gas inerte, como el nitrógeno, sobre la superficie sólida de la muestra. La superficie específica se mide en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Se realizó análisis BET de adsorción de nitrógeno a baja temperatura para determinar el área de superficie específica y el volumen para cada soporte.

#### 5.1.2 Medición del volumen máximo absorbido

La medición del volumen máximo de agua absorbido permite conocer la cantidad de líquido total que el soporte puede absorber. Esta medición ayuda a calcular el volumen de precursor necesario para impregnar por completo el soporte y garantizar que la cantidad de oro que se desea colocar sea la correcta. Es una medición que se hace previo a realizar una impregnación incipiente, en la que el volumen absorbido por la muestra es el volumen necesario para saturar los poros. Sin embargo, en este trabajo se realizó una impregnación húmeda en exceso por lo que esta medición solo fue utilizada para caracterizar los soportes.

Para determinar el volumen de agua máximo absorbido se tomaron 100 mg de soporte y se les agregó agua desionizada hasta saturarlo, es decir, hasta que se percibió que no lograba absorber más agua.

### 5.1.3 Morfología del soporte por SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un tipo de microscopía electrónica que produce imágenes de una muestra escaneando la superficie con un haz de electrones enfocado. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra, produciendo varias señales que contienen información sobre la topografía de la superficie y la composición de la muestra. La amplificación en un SEM se puede controlar en un rango de aproximadamente 6 órdenes de magnitud desde aproximadamente 10 a 3 000 000 de veces. Logra observarse en un rango de milímetros hasta cientos de nanómetros.

Las imágenes SEM permiten observar la morfología y topografía de los materiales, en este trabajo se tomaron imágenes a los soportes Al-0 y Al-20 para contrastar la diferencia entre ambos debida a la incorporación de las nanoesferas y para determinar el tamaño de los macroporos.

### 5.1.4 Estructura cristalina mediante XRD

Para determinar la estructura cristalográfica de un material se realiza un análisis de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés). La técnica de XRD funciona irradiando un material con rayos X incidentes y luego se miden las intensidades y los ángulos de dispersión de los rayos X que salen del material.

Se realizó difracción de rayos X a los soportes para determinar la fase cristalina del óxido de aluminio macroporoso. El análisis se realizó en un equipo Bruker modelo D2 PHASER con radiación Cu K $\alpha$  y longitud de onda de 1.54 Å.

### 5.1.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) es una técnica para obtener un espectro de emisión o de absorción de luz infrarroja de un material. Diferentes moléculas con diferentes estructuras producen un espectro diferente, así el espectro puede usarse para identificar y distinguir entre moléculas.

Se realizó un análisis por espectroscopía infrarroja de los soportes en sólido para observar las moléculas

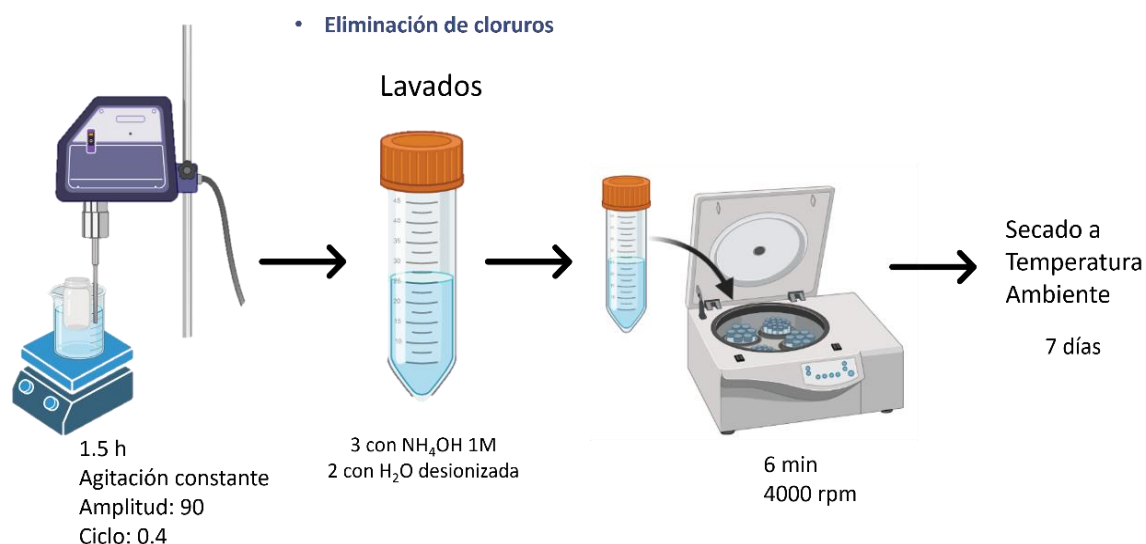
presentes en los cuatro soportes y determinar su influencia en el desempeño del catalizador. Para la medición se utilizó un espectrómetro Nicolet 6700 FT-IR de ThermoScientific.

## 5.2 Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores se sintetizaron por el método de impregnación húmeda. Este método es conocido en la síntesis de catalizadores heterogéneos por ser de bajo costo, fácil de realizar y porque genera una cantidad limitada de residuos. Consiste en impregnar un soporte con una solución precursora y dejar secar.

Para esta síntesis se utilizó como soporte óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) macroporoso que fue sintetizado por el método sol-gel. En el precursor del óxido de aluminio se incorporaron nanoesferas (250 nm) de poliestireno para conferir la macroporosidad al soporte. Esta síntesis fue realizada por otro grupo de investigación en el Instituto Boreskov de Catálisis en Rusia.

Se utilizaron cuatro soportes diferentes, la única diferencia en ellos fue la cantidad de nanoesferas incorporadas en el precursor del óxido de aluminio. En el primer soporte no hay incorporación de nanoesferas, en los siguientes tres hay una incorporación del 10, 20 y 30 % en peso respectivamente.



**Figura 9.** Esquema del proceso de síntesis de los catalizadores de oro por el método de impregnación húmeda asistida por ultrasonido.

Todos los soportes se impregnaron con una cantidad suficiente de una solución de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) 0.05 M y  $\text{pH} \approx 1$  para lograr una carga de metal de entre 1 y 2 % en peso. La impregnación se realizó bajo agitación constante y con asistencia de una sonda de sonicación ultrasónica UP100H con una amplitud de oscilación máxima de 44  $\mu\text{m}$  y controlada al 90 % y un ciclo de 0.4 Hz por un tiempo de 1.5 h. Se decidió utilizar ultrasonido para garantizar una buena impregnación de la solución al soporte, el ultrasonido favorece la transferencia de masa de los precursores gracias a la implosión de burbujas provocadas por la cavitación.

Tomando como referencia el trabajo de Delannoy y colaboradores presentado en 2006, se realizaron cinco lavados para eliminar los cloruros residuales, este paso es muy importante porque los cloruros podrían ocasionar la aglomeración de las nanopartículas de oro en pasos posteriores. Los primeros tres lavados se realizaron con una solución de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 1 M y  $\text{pH} \approx 10.5$ , los siguientes lavados se realizaron con agua desionizada, después de cada lavado se centrifugó y retiró el sobrenadante. Por último, se dejaron secar los catalizadores por una semana a temperatura ambiente. Ver el esquema de la síntesis en la Figura 9.

En la Tabla 1 se muestra el nombre otorgado a las muestras. La clave "Au" hace referencia al oro, la diagonal "/" a que esta sobre o colocado en, "Al" al óxido de aluminio, y el número después del guion al porcentaje de nanoesferas incorporadas al soporte.

**Tabla 1. Nombre de las muestras sintetizadas relacionado con el porcentaje de nanoesferas incorporadas al soporte.**

Nombre	Porcentaje de nanoesferas (%p/p)
Au/Al-0	0
Au/Al-10	10
Au/Al-20	20
Au/Al-30	30

### 5.3 Activación de los catalizadores

La activación de los catalizadores se llevó a cabo por medio de una reducción química. La reducción permite cambiar el estado de oxidación del oro, de oro [III] ( $\text{Au}^{3+}$ ) a oro metálico ( $\text{Au}^0$ ). Para esto se colocó 1 mL de una solución de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) 0.1 M por cada 1.4 mg de catalizador seco.

Se realizaron tres activaciones diferentes, la primera en el momento, es decir que una vez preparada la suspensión se utilizó en las pruebas catalíticas el **mismo día**. La segunda se dejó **1 semana** en reposo desde su activación, y después se le realizaron las pruebas catalíticas. Y una última *in-situ*, es decir en el momento en que se llevó a cabo la reacción. Esto para determinar el efecto del envejecimiento del catalizador en su actividad catalítica y el mecanismo de reacción.

## 5.4 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

### 5.4.1 Composición química elemental por ICP-OES

Una manera para determinar el contenido total de oro que tienen las muestras es utilizar la técnica de Plasma de acoplamiento inductivo (ICP) junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES).

En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forman un aerosol que es transportado por gas argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados y ionizados generándose espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por una computadora.

Esta técnica permite conocer el contenido total de metal presente en el catalizador. Se realizó análisis ICP a todas las muestras de catalizador para determinar la cantidad de oro presente en cada una.

### 5.4.2 Estimación del tamaño de partícula por TEM

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta muy poderosa en la ciencia de materiales. Se hace incidir un haz de electrones de alta energía a través de una muestra muy delgada, y las interacciones entre los electrones y los átomos se pueden usar para observar características como la estructura cristalina, dislocaciones y fronteras de grano.

El TEM funciona con los mismos principios básicos que el microscopio óptico, pero utiliza electrones en

lugar de luz. Debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho más pequeña que la de la luz, la resolución óptima alcanzable para las imágenes TEM es muchos órdenes de magnitud mayor que la de un microscopio óptico. Por lo tanto, los TEM pueden revelar los detalles más finos de la estructura interna, en algunos casos tan pequeños como átomos individuales.

Se obtuvieron imágenes de TEM, con un microscopio JEOL JEM-2010, de tres muestras, Au/Al-0, Au/Al-20 y Au/Al-30. Con las imágenes se determinó la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro y el tamaño promedio.

### 5.4.3 Estado electrónico por espectroscopía UV-Visible

La espectroscopia UV-Vis es una técnica analítica que mide la cantidad de longitudes de onda discretas de luz ultravioleta y visible que son absorbidas o transmitidas a través de una muestra en comparación con una muestra de referencia o blanco.

Esta espectroscopia permite observar los estados electrónicos de los materiales, en los metales es posible observar plasmones de superficie, que son oscilaciones resonantes de los electrones de conducción del metal. Cuando se habla de nanopartículas metálicas la posición del plasmón está determinada por las propiedades ópticas de la nanopartícula y puede evidenciar su tamaño, forma y/o aglomeración. Las nanopartículas metálicas de oro presentan un plasmón superficial entre los 500 y 600 nm.

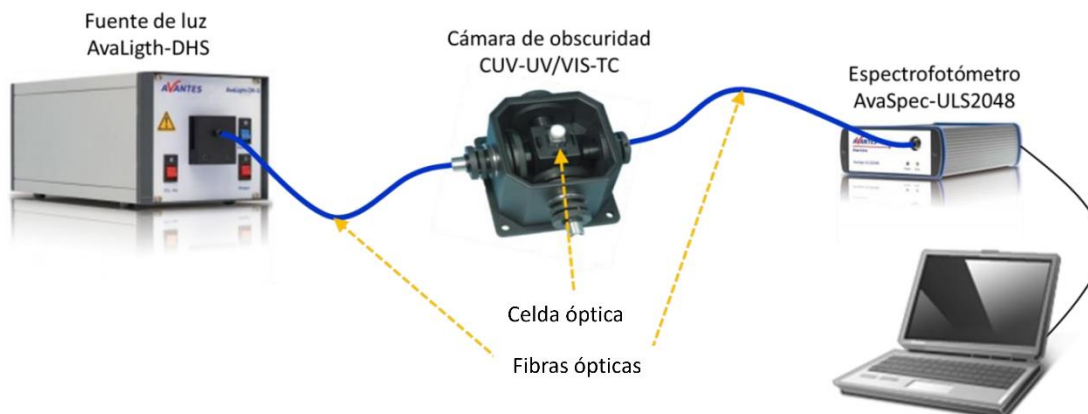
Se midieron los cuatro catalizadores en polvo en modo absorbancia para determinar el estado electrónico de cada catalizador y la localización de su plasmón superficial. Se utilizó un espectrómetro AvaSpec-ULS2048CL-EVO con una fuente de luz AvaLight-DHc.

## 5.5 Evaluación catalítica

La evaluación catalítica se realizó utilizando la reacción modelo de reducción de 4-Nitrofenol (4-NF) a 4-Aminofenol (4-AF) en exceso de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ). Esta reacción es muy utilizada en catálisis porque permite probar el comportamiento y eficiencia catalítica de nanoestructuras. Esta reacción es fácil de monitorear por espectroscopia UV-Vis gracias que los iones del 4-NF y 4-AF presentan absorbancias características a los 400 y 300 nm respectivamente, lo que permite seguir la reacción en tiempo real (*in-*

*situ*) (ver Figura 7).

El arreglo experimental para este análisis es el que se muestra en la Figura 10. Consta de una fuente de luz AvaLigth-DHS con rangos del ultravioleta al visible, un espectrofotómetro AvaSpec-ULS2048 y una cámara CUV-UV/VIS-TC con control de temperatura, agitación y flujo de aire seco para una celda de cuarzo con un paso óptico de 1 cm y volumen de 4 mL.



**Figura 10. Arreglo experimental utilizado en la evaluación catalítica.**

### 5.5.1 Condiciones de los experimentos catalíticos

Para cada catalizador se realizaron pruebas catalíticas a diferentes temperaturas (5, 10, 15 y 25°C) con agitación constante de 1200 rpm. En la celda de cuarzo se colocaron 3.7 mL de una solución de NaBH<sub>4</sub> 0.1 M, 0.29 mL de agua desionizada y 0.01 mL de la suspensión del catalizador preparada en la activación. La mezcla se dejó en agitación por 15 minutos. Posteriormente se agregaron 0.01 mL de 4-Nitrofenol 30 mM y se procedió a monitorear la reacción grabando los espectros de UV-Vis cada 2 segundos.

Se analizaron los efectos que tienen diversos factores en el comportamiento de los catalizadores. El efecto del NaBH<sub>4</sub> fresco, del envejecimiento del catalizador, de los diferentes soportes, y de la temperatura.

### 5.5.2 Relación molar del borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) y el 4-nitrofenol (4-NF)

Aunque la reducción de 4-NF a 4-AF solo consume en total 6 moles de H<sup>+</sup> (ver Figura 11) por mol de 4-NF, sobre el catalizador también ocurre la hidrólisis del NaBH<sub>4</sub> que genera moléculas de hidrógeno molecular



H<sub>2</sub>, estas moléculas escapan de la reacción porque son gaseosas y no ocurre en un ambiente cerrado. Tomando esto en cuenta, no se sabe con exactitud cuántas moléculas de H<sub>2</sub> se escapan al ambiente, es por esto por lo que la concentración de NaBH<sub>4</sub> siempre debe exceder en gran medida a la concentración de 4-NF, pues las moléculas que se escapan ya no pueden participar en la reducción del 4-NF.

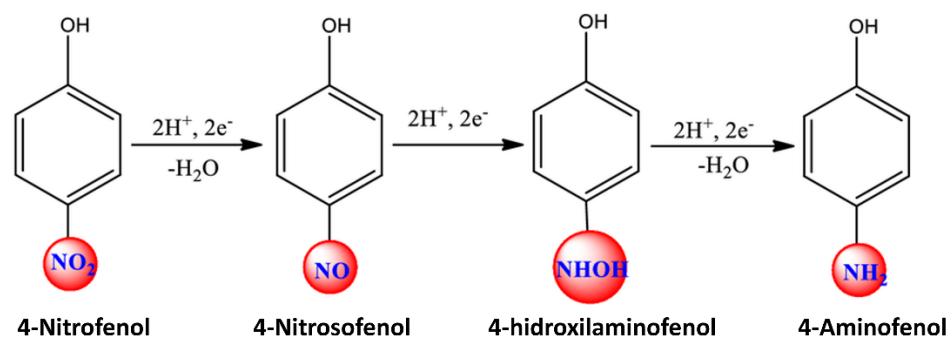


Figura 11. Esquema de reducción del 4-NF a 4-AF. Modificado de Ahmed et al. (2019)

Se realizó el cálculo de la relación molar de NaBH<sub>4</sub> y del 4-NF agregados a la celda, para comprobar que las concentraciones añadidas de ambos reactivos son suficientes para provocar un ambiente rico en hidrógeno por el tiempo que dure la reacción.

Se determinaron las cantidades de número de moles de cada reactivo. Donde,  $n$  es el número de moles,  $M$  la molaridad del reactivo y  $V$  el volumen suministrado a la celda.

$$n = MV \quad (1)$$

Sustituyendo los valores de molaridad y volumen:

Para el borohidruro de sodio,

$$n_{\text{NaBH}_4} = \left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) (3.7 \times 10^{-3} \text{ L}) = 3.7 \times 10^{-4} \text{ moles} \quad (2)$$

Para el 4-nitrofenol,

$$n_{4\text{-NF}} = \left(30 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) (0.01 \times 10^{-3} \text{ L}) = 3 \times 10^{-7} \text{ moles} \quad (3)$$

La relación es entonces una división  $n_{NaBH_4}/n_{4-NF}$

$$\frac{n_{NaBH_4}}{n_{4-NF}} = 1233.33 \quad (4)$$

Dando como resultado una relación de 1233.33 : 1, lo que demuestra que en efecto el NaBH<sub>4</sub> se encuentra en exceso en la celda de reacción.

### 5.5.3 Actividad catalítica

Para determinar la actividad catalítica se tomaron los datos de reducción del 4-nitrofenol y se graficó el logaritmo natural de la absorbancia entre la absorbancia inicial contra el tiempo en segundos ( $\ln A/A_0$  vs  $t$ ), a partir de esta gráfica se calculó la pendiente para encontrar la constante de velocidad aparente ( $K_{app}$ ) de reacción. Una vez obtenida la  $K_{app}$  se convirtió en términos de la frecuencia de cambio (TOF, por sus siglas en inglés). El TOF cuantifica el número de moléculas reaccionando por sitio activo por unidad de tiempo, también puede explicarse como el número de rotaciones del ciclo catalítico por unidad de tiempo.

Para calcular el TOF se determinó la cantidad de sitios activos presentes en la reacción, para el caso de este trabajo la cantidad de sitios activos equivalen al número de átomos de oro presentes en la superficie de las nanopartículas del catalizador ( $N_s$ ).

$$TOF = \frac{K_{app}}{N_s} \quad (5)$$

Para obtener  $N_s$  fue necesario calcular la cantidad total de átomos de oro inyectados a la cubeta ( $N_{total}$ ) y multiplicarlo por la dispersión ( $D$ ) de átomos que solo se encuentran en la superficie.

El número total de átomos se obtiene de la ecuación 6. En esta ecuación,  $P_m$  es el peso del catalizador (g/mL) suspendido en 1 mL de agua;  $A$  es la alícuota de la suspensión del catalizador ( $\mu$ L) inyectada a la cubeta de la reacción;  $C_{oro}$  es el contenido de oro obtenido por ICP para el catalizador (fracción);  $N_A$  es el número de Avogadro y  $P_a$  es el peso atómico del oro (g).

$$N_{total} = \frac{P_m \times A \times C_{oro} \times N_A}{P_a} \quad (6)$$

Para determinar la cantidad de átomos presentes en la superficie de la nanopartícula se utiliza la fórmula de Dispersión ( $D$ ) que proviene de las siguientes ecuaciones y despeje. Donde  $V_n$  es el volumen de la nanopartícula entre el volumen de los átomos,  $D_p$  es el diámetro de la nanopartícula en nanómetros (nm),  $r_{Au}$  es el radio atómico del oro en nanómetros (nm).

$$V_n = \frac{V_{np}}{V_{átomo}} = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D_p}{2}\right)^3}{\frac{4}{3}\pi(r_{Au})^3} = \frac{D_p^3}{8r_{Au}^3} \quad (7)$$

$S_n$  es la superficie de la nanopartícula entre el área que ocupan los átomos,  $D_p$  es el diámetro de la nanopartícula en nanómetros (nm),  $r_{Au}$  es el radio atómico del oro en nanómetros (nm).

$$S_n = \frac{S_{np}}{\text{área átomo}} = \frac{4\pi\left(\frac{D_p}{2}\right)^2}{\pi(r_{Au})^2} = \frac{D_p^2}{r_{Au}^2} \quad (8)$$

La fórmula de dispersión de los átomos de oro en la superficie de la nanopartícula es la siguiente:

$$D = \frac{S_n}{V_n} = 8 \frac{r_{Au}}{D_p} \quad (9)$$

Al multiplicar  $N_{total}$  con  $D$  se obtiene la cantidad de átomos en la superficie de la nanopartícula (ecuación 10) y se sustituye en la ecuación 5.

$$N_s = N_{total} \times D \quad (10)$$

#### 5.5.4 Análisis por componentes principales para la determinación de la presencia de intermediarios

Se realizó un análisis por la técnica de componentes principales para determinar la presencia del intermediario Azobisfenol que aparece cuando en la reacción de reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol se condensan los intermediarios.

Los gráficos obtenidos consisten en una imagen en dos dimensiones con 3 ejes (Figura 12). En el inicio se tiene 4-Nitrofenol (4-NF) que avanza en línea recta si la reacción ocurre de manera directa a 4-Aminofenol

(4-AF), o en una curva si existe la presencia del intermediario Azo.

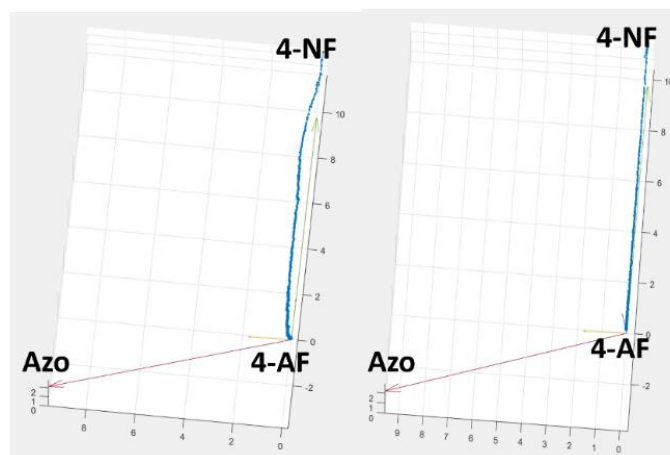


Figura 12. Análisis por componentes principales en la reacción de reducción del 4-nitrofenol, con presencia del intermediario Azo (izquierda) y sin presencia del intermediario Azo (derecha).

## Capítulo 6. Resultados y discusión

---

### 6.1 Caracterización fisicoquímica de los soportes

#### 6.1.1 Área de superficie y volumen máximo absorbido de agua

Como resultado del análisis BET se obtuvieron los datos presentados en la Tabla 2. En la segunda columna de la tabla se muestran los datos de área de superficie en metros cuadrados por gramo de soporte ( $m^2/g$ ), en la tercera columna el volumen absorbido de nitrógeno en  $cm^3/g$ .

En la cuarta columna se muestran el total de  $cm^3/g$  de agua absorbidos por goteo de agua.

**Tabla 2. Resultados del análisis BET y absorción máxima de agua.**

Muestra	$S_{N_2}$ 2 m <sup>2</sup> /g	$V_{N_2}$ 3 cm <sup>3</sup> /g	$V_{H_2O}$ 3 cm <sup>3</sup> /g
Al-0	106	0.51	1.19
Al-10	112	0.51	1.22
Al-20	93	0.51	1.30
Al-30	102	0.50	1.62

La incorporación de las nanoesferas de poliestireno no generó un cambio en el área y volumen de nitrógeno adsorbido. Sin embargo, es notable un cambio en el volumen de agua absorbido, conforme aumenta la cantidad de nanoesferas aumenta el volumen de agua que puede absorber.

Esto se debe a que la técnica de análisis BET permite determinar el área y volumen sobre la cual se adsorben las moléculas de nitrógeno, las moléculas de nitrógeno son tan pequeñas que permiten determinar tamaños de poro de nanómetros, pero para soportes con tamaños de poro superiores a los cientos de nanómetros la técnica no funciona y no logra observarse un cambio.

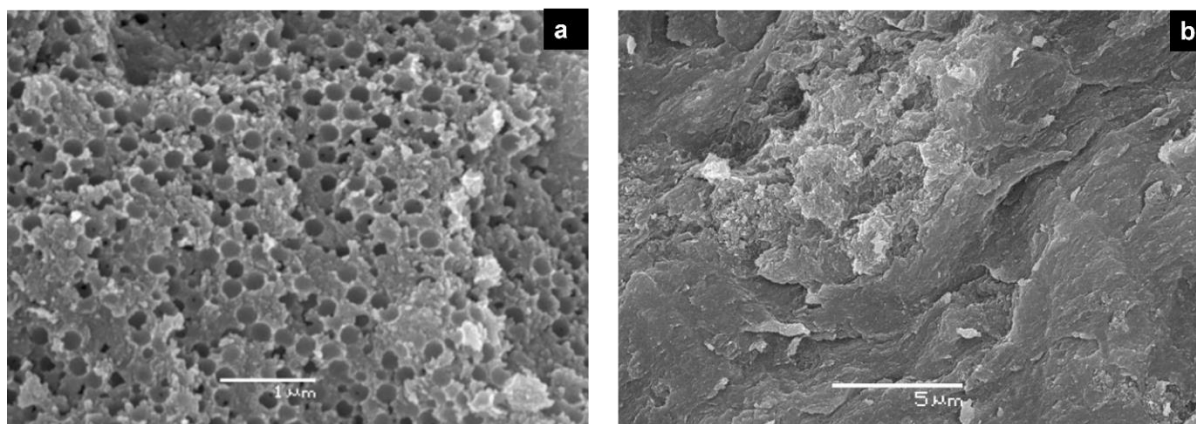
La incorporación de las nanoesferas genera macroporos mayores a los 100 nm en el óxido de aluminio, los macroporos al ser tan “grandes” son invisibles para la técnica BET, las moléculas de  $N_2$  ni se inmutan.

Pero en el volumen de agua máximo absorbido sí logra notarse una diferencia, y esto es porque el agua llena los macroporos provocados por las nanoesferas, que conforme aumenta la cantidad aumentan esos espacios en los que puede entrar el volumen de agua.

Podría decirse que la incorporación de las nanoesferas no afecta la nanoestructura del soporte, pero sí su microestructura al provocarle macroporos de cientos de nanómetros.

### 6.1.2 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

De acuerdo con el análisis de SEM, las muestras preparadas con las nanoesferas de poliestireno se caracterizan por tener una estructura uniforme con una buena dispersión de los macroporos (Figura 13a). El diámetro de los macroporos es cerca de entre el 15 – 30% más chico que el diámetro de las nanoesferas utilizadas, esto debido al tratamiento térmico que provoca la contracción del material al eliminar la plantilla. En promedio, los macroporos tienen un tamaño de diámetro de 190 nm, mientras que las nanoesferas incorporadas tenían un diámetro de 250 nm.



**Figura 13.** Imágenes de la microscopía electrónica de barrido tomada (a) a la muestra del soporte Al-20 y (b) a la muestra Al-0.

### 6.1.3 Estructura cristalina por DRX

El análisis por difracción de rayos X demuestra que no hay una modificación en la cristalinidad de los soportes con la incorporación de las nanoesferas. Los difractogramas corresponden correctamente a la estructura del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fase  $\gamma$ , también llamado gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

De acuerdo con Prins (2020) este material tiene una estructura tipo espinela con fórmula  $AB_2O_4$  (figura 14), donde los aniones del oxígeno ( $O_2^-$ ) se encuentran en un arreglo cubico centrado en las caras (FCC). Mientras que los cationes metálicos están ubicados entre las capas de oxígeno en dos capas alternas, una capa de cationes con cationes  $B^{3+}$  coordinados octaédricamente y la segunda capa con cationes  $B^{3+}$  coordinados octaédricamente y cationes  $A^{2+}$  coordinados tetraédricamente. Debido a que la proporción de metal-oxígeno es de  $2/3$  en el  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , menor que la proporción de  $3/4$  en las espinelas, se propone que el  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  contiene vacantes de cationes y que la estructura puede describirse mediante la fórmula  $(M_T)_1-x(V_T)_x(M_O)_2-y(V_O)_y(O)_4$ , donde M es un catión  $Al^{3+}$ , V es un catión metálico vacante y O es un anión de oxígeno. Los subíndices T y O indican si el catión metálico o vacante se encuentra en un sitio tetraédrico u octaédrico respectivamente,  $x + y = 1/3$ .

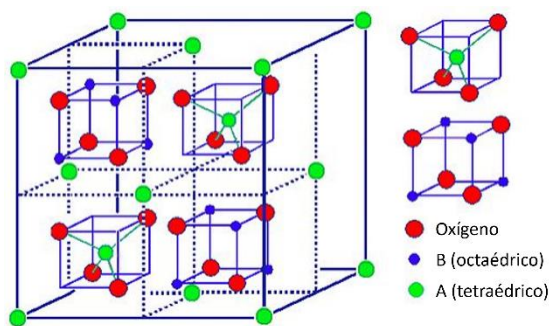


Figura 14. Estructura tipo espinela de un óxido con fórmula general  $AB_2O_4$ . Modificado de Wikibooks contributors, (2023).

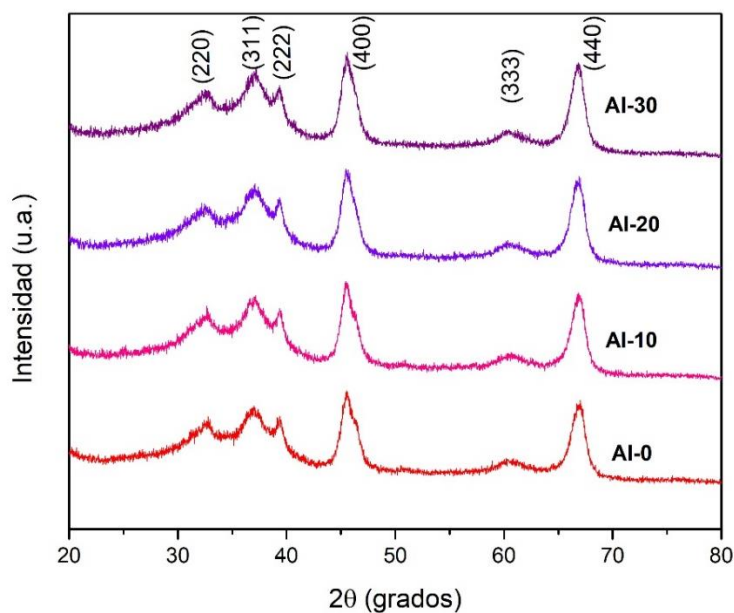


Figura 15. Difractogramas de las muestras de los cuatro soportes de óxido de aluminio ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) utilizados.

Las posiciones de los picos en  $2\theta = 32.6^\circ, 37^\circ, 39.6^\circ, 45.5^\circ, 60.6^\circ$  y  $67^\circ$  se pueden atribuir a los planos cristalográficos (220), (311), (222), (400) y (440) del óxido de aluminio en fase gamma respectivamente. Estas posiciones y planos concuerdan con los observados en la literatura (Prins, 2020). Estos corresponden a la interferencia constructiva de los rayos X con los planos atómicos en la red cristalina del  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 6.1.3.1 Determinación del tamaño del cristal

Para determinar el tamaño del cristal se utilizó la ecuación de Scherrer y se promediaron los resultados del tamaño de cristal obtenido gracias al análisis computacional hecho a los difractogramas. Se realizó un ajuste gaussiano, en el que se determinó la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) del pico a los  $67^\circ$  que corresponde al plano (440) y se sustituyeron los datos en la ecuación de Scherrer.

Donde,  $k$  es el factor de forma (0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación igual a  $1.54 \text{ \AA}$ ,  $\beta$  es la FWHM y  $\theta$  el ángulo de difracción.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (11)$$

Los resultados son los que se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3. Tamaño del cristal para el óxido de aluminio obtenido de la ecuación de Scherrer**

Muestra	Tamaño del cristal (nm)
Al-0	6.1
Al-10	6.2
Al-20	6.2
Al-30	6.2

Una comparación entre los valores encontrados evidencia que no hay un cambio en la estructura cristalina del óxido de aluminio a pesar de la incorporación de las nanoesferas de poliestireno. Los valores del tamaño de cristal son prácticamente iguales para los cuatro soportes.



#### 6.1.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Para los soportes con nanoesferas incorporadas el análisis de FT-IR (Figura 16) resultó en la presencia de un pico a los  $2342\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo con (Hirose et al., 1998; Moore et al., 2000) este corresponde a la vibración por el estiramiento asimétrico del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). En la imagen se percibe sutilmente el aumento de la intensidad de este pico conforme aumenta la cantidad de nanoesferas.

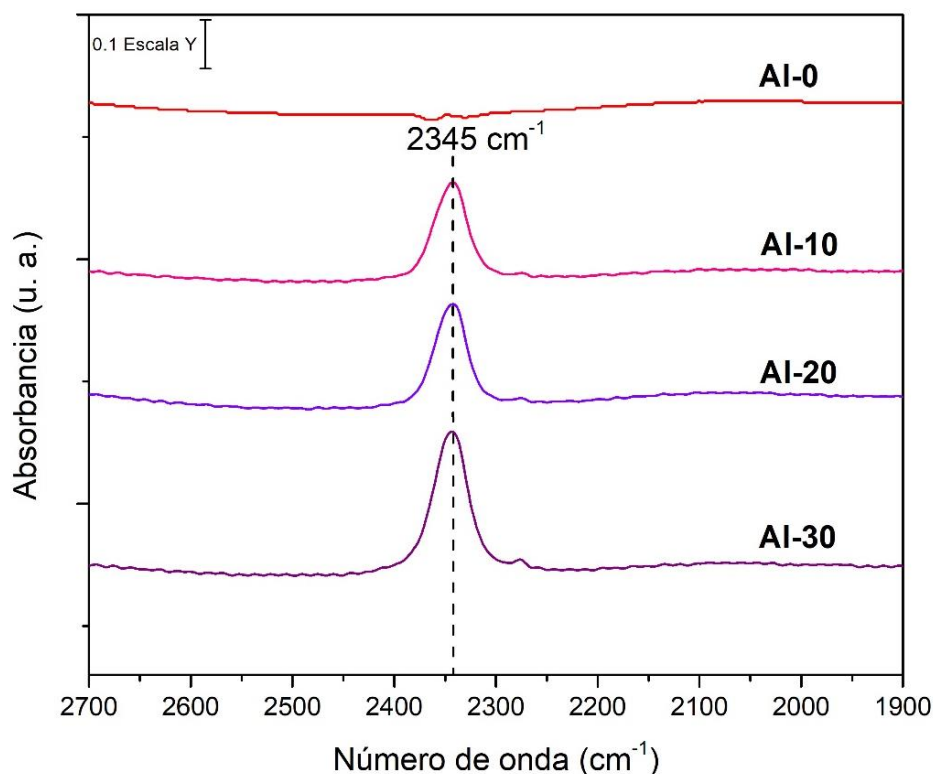


Figura 16. Espectros de infrarrojo de las muestras de los cuatro soportes de óxido de aluminio ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) utilizados.

El  $\text{CO}_2$  detectado es atribuido a los restos de las nanoesferas de poliestireno que quedaron después de un tratamiento térmico hecho en la síntesis del óxido de aluminio.

La presencia de los restos de poliestireno en el soporte puede suponer un ambiente totalmente diferente para las nanopartículas de oro impregnadas. El comportamiento de los catalizadores puede verse influenciado directamente por la presencia de los residuos, teniendo efecto en el comportamiento catalítico y la estabilidad.

## 6.2 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

### 6.2.1 Carga de oro total en los catalizadores por ICP-OES

Como resultado de la espectrometría ICP-OES se obtuvieron los porcentajes de carga de oro para cada uno de los catalizadores sintetizados (Tabla 4). El catalizador Au/Al-20 presentó un mayor porcentaje de oro en peso que los otros tres catalizadores, con un valor de 1.6 %. Au/Al-0 y Au/Al-10 tienen la misma carga de 1.2 %, mientras que Au/Al-30 tienen una carga menor, con un valor de 1.1 %.

Tabla 4. Carga de oro obtenida por ICP de los catalizadores sintetizados.

Muestra	Porcentaje de carga de oro real (% p/p)	Porcentaje de carga de oro teórico (% p/p)
Au/Al-0	1.2	1.6
Au/Al-10	1.2	1.7
Au/Al-20	1.6	1.9
Au/Al-30	1.1	1.8

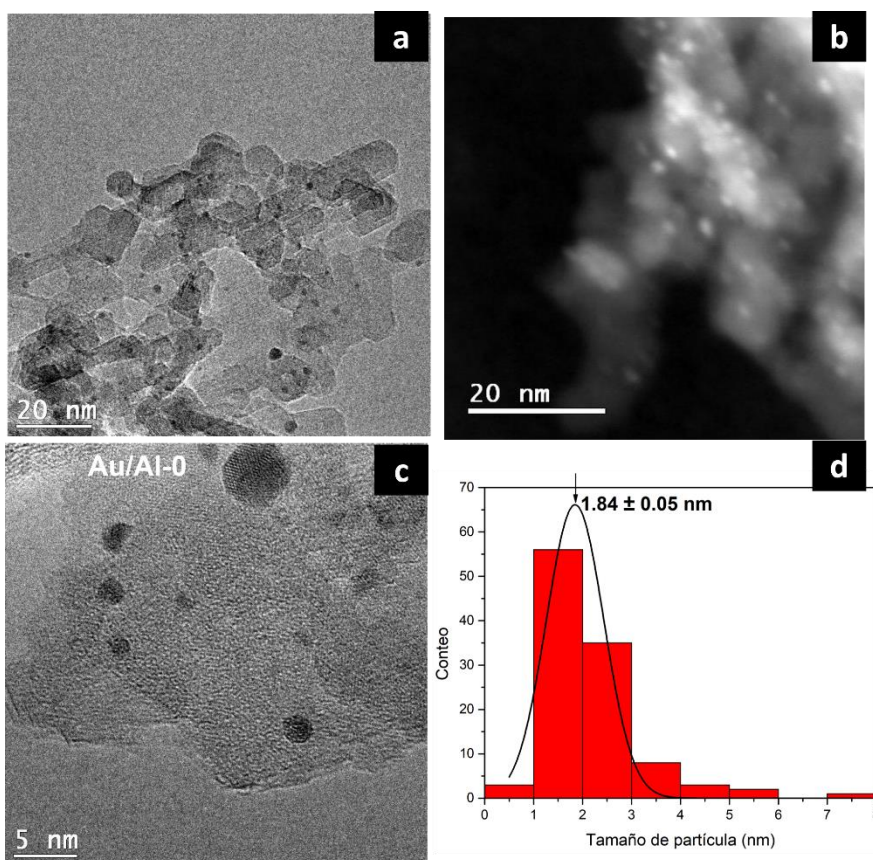
El porcentaje de oro obtenido en la síntesis es muy cercano con el valor teórico. Los cálculos teóricos se realizaron esperando que todo el líquido quedara impregnado en el soporte; sin embargo, se colocó líquido en exceso por lo que era de esperarse que el valor real fuera un poco menor al calculado. Con líquido en exceso se refiere a más volumen del que el soporte puede absorber.

La cantidad de soporte utilizado fue diferente para cada catalizador porque la cantidad total de soporte que se tenía era limitada, para Au/Al-0 se utilizaron 0.46 g, para Au/Al-10 0.47 g, para Au/Al-20 0.43 g y para Au/Al-30 0.44 g. A todos los soportes se les impregnó 1 mL de solución precursora de oro ( $\text{HAuCl}_4$ ) 0.05 M.

El porcentaje de carga teórico presentado en la Tabla 4 se calculó después de la síntesis, conociendo con exactitud los gramos de soporte pesados, la concentración y el volumen de la solución precursora impregnada. La diferencia en el porcentaje de carga teórico en los cuatro catalizadores es debida a que se utilizaron diferentes cantidades de soporte para cada catalizador.

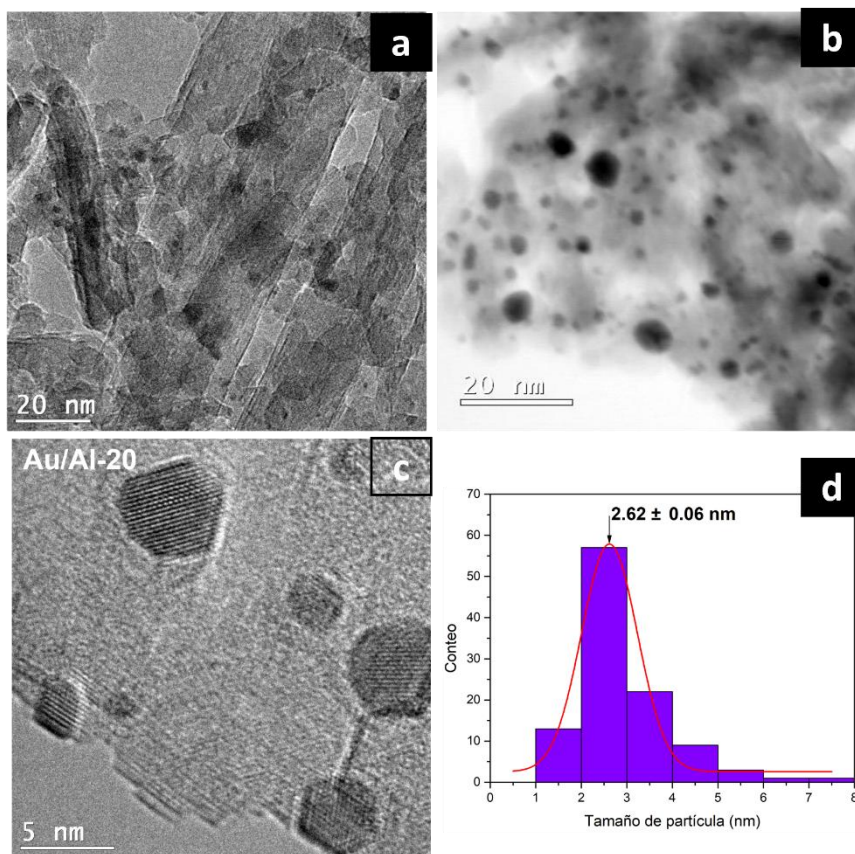
### 6.2.2 Tamaño de las nanopartículas por TEM

El catalizador Au/Al-0 se caracteriza por tener nanopartículas en forma esférica como puede observarse en la Figura 17(b). Las NPs están localizadas sobre el óxido de aluminio y presentan una buena distribución sobre este (Figura 17a). En la imagen (b) tomada en modo de campo oscuro logran observarse nanopartículas por todo el soporte. El tamaño promedio de NPs de oro es de 1.84 nm como puede observarse en el histograma de la Figura 17d.



**Figura 17.** Imágenes típicas de la microscopía electrónica de transmisión tomadas a una muestra del catalizador Au/Al-0. Localización de las nanopartículas de oro sobre el óxido de aluminio (a). Imagen de campo oscuro de la muestra (b). Ampliación a las nanopartículas se observa la morfología (c). Histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro contabilizadas (d).

En el catalizador Au/Al-20 (Figura 18) es interesante ver cómo se distingue la presencia de facetas en las nanopartículas de oro. También se observa una alta dispersión sobre el óxido de aluminio (ver Figura 18b) El promedio del tamaño de las nanopartículas es de 2.62 nm como se observa en el histograma (Figura 18d). Sin embargo, logran observarse nanopartículas de tamaños mucho más grandes cercanas a los 8 nm.



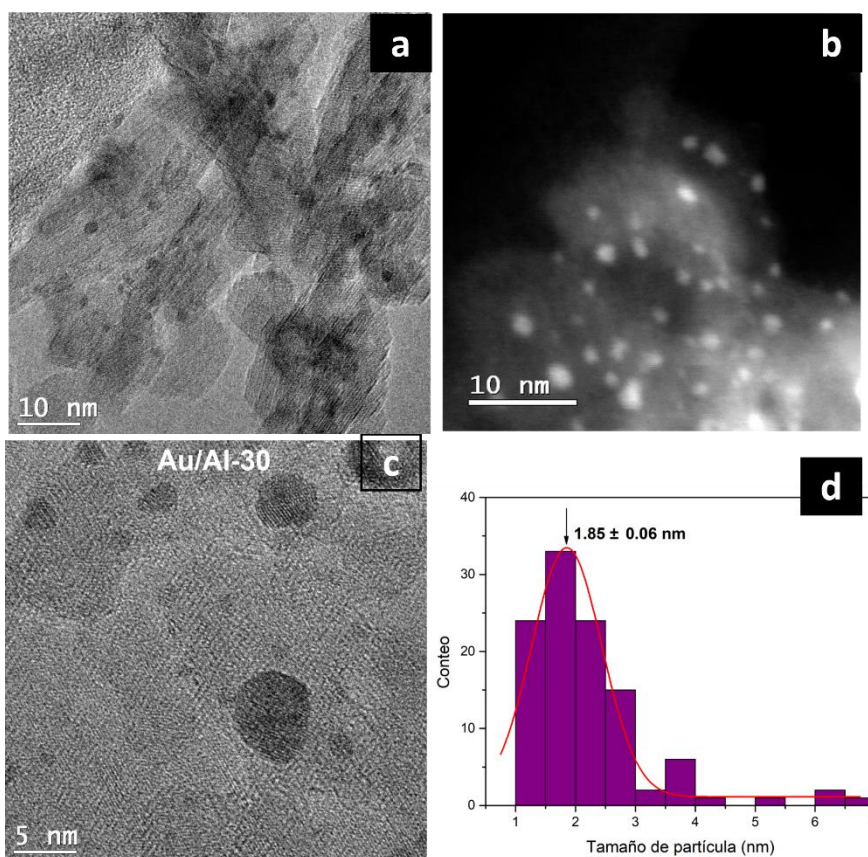
**Figura 18.** Imágenes típicas de la microscopía electrónica de transmisión tomadas a una muestra del catalizador Au/Al-20. Localización de las nanopartículas de oro sobre el óxido de aluminio (a). Imagen de campo claro de la muestra (b). Ampliación a las nanopartículas se observa la morfología (c). Histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro contabilizadas (d).

La razón de que el catalizador Au/Al-20 tenga en promedio nanopartículas de mayor tamaño es atribuido a la cantidad de oro total en el catalizador, recordando que este catalizador es el que posee 1.6 % de oro, mientras que los otros dos tienen 1.2 y 1.1 %. Esto indica que el tamaño de nanopartícula está relacionado con la cantidad de oro impregnada al soporte.

Para el catalizador Au/Al-30 (Figura 19) el promedio es de 1.85 nm, sin embargo, hay una distribución más amplia de los tamaños (Figura 19d) en comparación con el catalizador Au/Al-0. Esta distribución amplia es atribuida a los residuos de las nanoesferas detectados en los soportes. Las nanopartículas se estabilizan sobre los residuos y se forman nanopartículas de diferentes tamaños, esto también aplica para el catalizador Au/Al-20.

Las nanopartículas de este catalizador parecen tener formas no tan esféricas, en comparación con Au/Al-0 parecieran no tener una forma tan definida. Los residuos de las nanoesferas pueden ser los causantes

de este fenómeno.



**Figura 19.** Imágenes típicas de la microscopía electrónica de transmisión tomadas a una muestra del catalizador Au/Al-30. Localización de las nanopartículas de oro sobre el óxido de aluminio (a). Imagen de campo oscuro de la muestra (b). Ampliación a las nanopartículas se observa la morfología (c). Histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro contabilizadas (d).

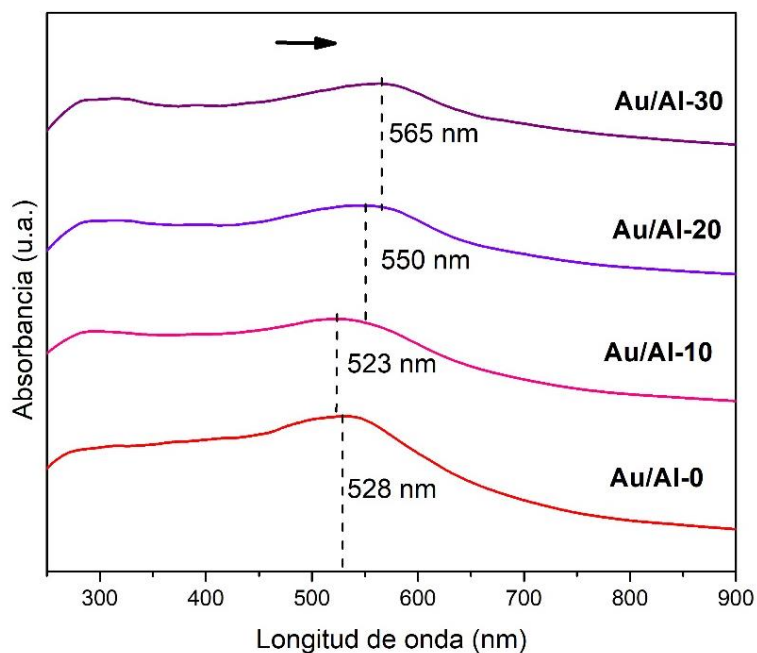
Todos los catalizadores presentan nanopartículas bien distribuidas sobre el soporte. El método de síntesis utilizado logra distribuir a las especies de oro de manera uniforme por el soporte, sin embargo, aún hay zonas en las que se encuentran aglomeraciones de nanopartículas.

La impregnación es un método en el que no se controla la cantidad de especies de oro que se soportan en el óxido de aluminio, la asistencia del ultrasonido ayuda a distribuir las especies, pero siguen existiendo zonas en donde se impregna una mayor parte de precursor. La utilización del ultrasonido en la síntesis de las nanopartículas puede también influir en el tamaño de estas, pues en los tres catalizadores son bastante pequeñas.

### 6.2.3 Estado electrónico de los catalizadores por Espectroscopía UV-Visible

Al observar los resultados de la espectroscopía UV-Visible es evidente un cambio en el estado electrónico de los catalizadores conforme aumenta la cantidad de nanoesferas incorporadas al soporte (ver Figura 20). Se observa un movimiento del plasmón hacia longitudes de onda más grandes, es decir, menos energéticas (hacia la derecha). Para los catalizadores sin nanoesferas el plasmón se localiza a los 528 nm, para el de 10% en 523 nm, el de 20% en 550 nm y el de 30% en 565 nm.

Está reportado que el cambio en el tamaño de las nanopartículas genera un corrimiento del plasmón (López-Muñoz et al., 2012). Sin embargo, para el caso de estos catalizadores sintetizados no hay cambios significativos en el tamaño de las nanopartículas, es decir, el promedio en todos los catalizadores es cercano a los 2 nm. De acuerdo con la literatura, los cambios en el plasmón relacionados con el cambio del tamaño de partícula se observan cuando la diferencia de tamaño es de decenas de nanómetros.



**Figura 20. Espectros de absorción UV-Visible de los cuatro catalizadores sintetizados.**

Con base en lo anterior, el corrimiento del plasmón no se debe a cambios en el tamaño de la nanopartícula. Se confirma que el corrimiento está asociado con el cambio en el ambiente de la nanopartícula, es decir, la cantidad de nanoesferas presentes en los catalizadores. La presencia de los residuos de carbón modifica la constante dieléctrica del soporte y provoca que las nanopartículas de oro vivan en ambientes electrónicos distintos para cada catalizador.

Considerando que las nanopartículas están siendo afectadas por la presencia de los restos de las nanoesferas de poliestireno es adecuado pensar que las nanopartículas de oro sintetizadas se encuentran localizadas dentro de los huecos dejados por las nanoesferas.

## 6.3 Evaluación catalítica

### 6.3.1 Efecto del contenido de hidrógeno

Este experimento consistió en comprobar que la utilización del borohidruro de sodio envejecido afecta en el mecanismo de reacción y a la actividad catalítica. Se utilizó el catalizador Au/Al-30 con  $\text{NaBH}_4$  en exceso disuelto por 10 minutos y otro disuelto por 60 minutos, y se compararon entre sí. La reacción se llevó a cabo a 25 °C.

Se observó una reducción en la actividad catalítica (Figura 21) y también la presencia del intermediario Azo cuando se utiliza  $\text{NaBH}_4$  envejecido por 1 h (Figura 22).

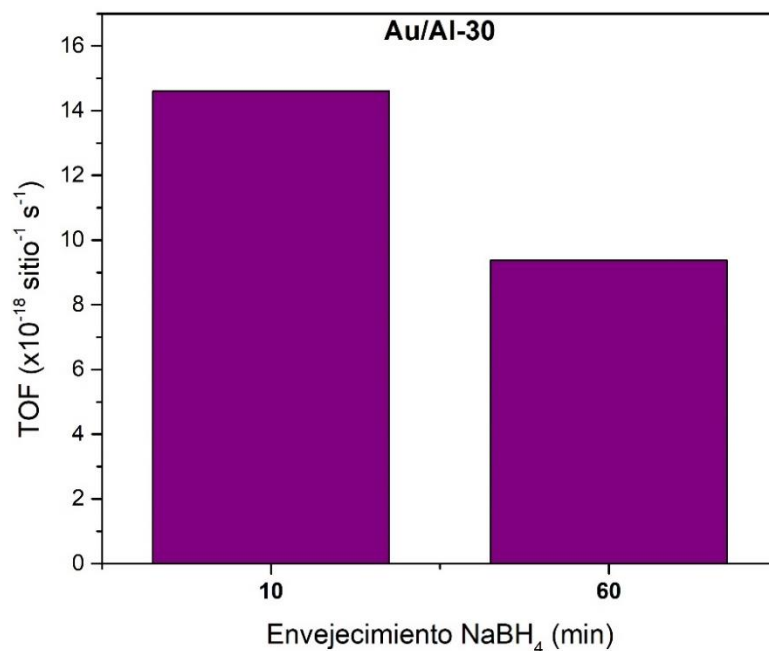


Figura 21. Comparación de la actividad catalítica en términos de TOF del catalizador Au/Al-30 con borohidruro fresco y envejecido 60 minutos, utilizados en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol a 25 °C

Gelder y colaboradores en 2005 reportaron que la formación de los intermediarios Azo en la reducción de nitrocompuestos aromáticos es debida a una falta de hidrógeno, pues al no haber suficiente hidrogeno para llevar a cabo la reacción los intermediarios se condensan y dan paso a la formación de compuestos Azo.

Al utilizar  $\text{NaBH}_4$  envejecido este fenómeno queda evidenciado, pues la solución ya no es rica en hidrógeno y se da paso a la condensación de intermediarios. Es evidente que la utilización de  $\text{NaBH}_4$  fresco favorece la ruta directa de la reducción del 4-NF a 4-AF debido a que hay una gran presencia de hidrogeno disponible, mientras que la ausencia de hidrógeno da paso a la ruta de condensación.

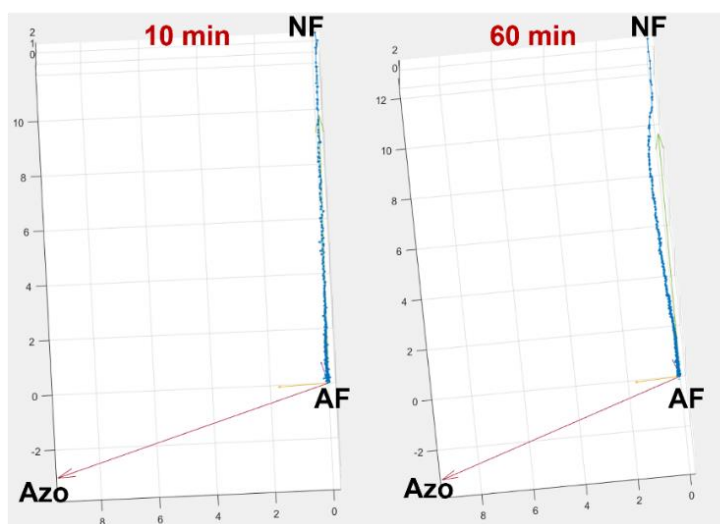


Figura 22. Comparación del mecanismo de reacción del catalizador Au/Al-30 con borohidruro fresco y envejecido 60 minutos, utilizados en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol a 25 °C.

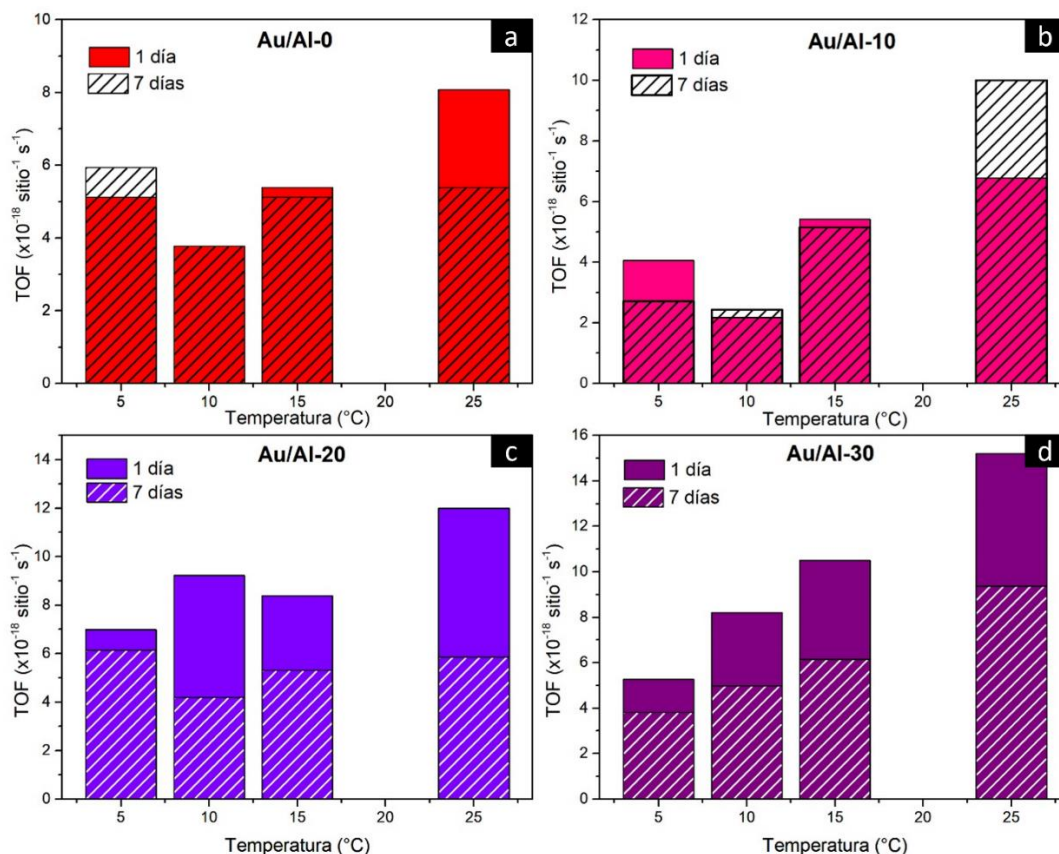
### 6.3.2 Efecto del envejecimiento del catalizador

Como parte de los experimentos de reducción de 4-nitrofenol se observó que en algunas corridas el mecanismo de reacción se veía alterado por una condensación de intermediarios, así mismo se notaba un decremento en la velocidad de reacción. Una razón que se consideró fue el envejecimiento del catalizador.

Se decidió comprobar el efecto del envejecimiento del catalizador comparando a los catalizadores reducidos el mismo día de la evaluación catalítica contra otros reducidos con siete días de anticipación. También se decidió utilizar  $\text{NaBH}_4$  fresco en todos los experimentos por ser otro causante de la condensación de intermediarios como se vio en el experimento anterior.



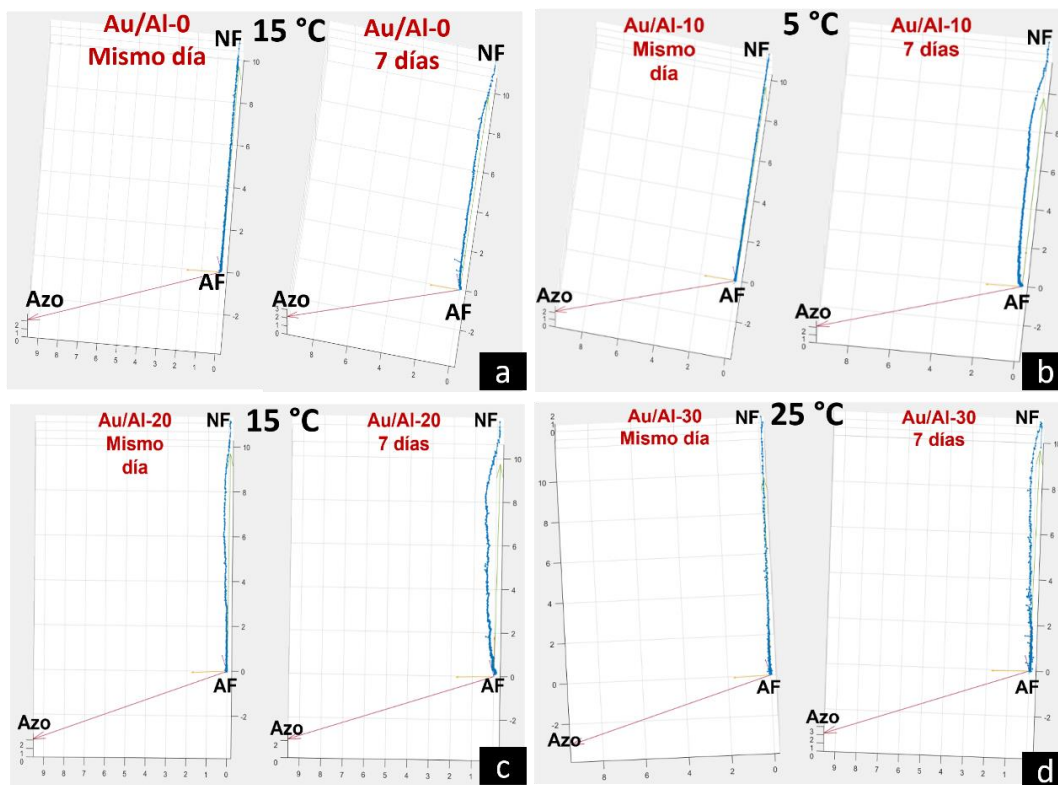
Para el catalizador Au/Al-0 se observó ligeramente la presencia de la etapa de condensación a los 25 °C con envejecimiento de 7 días, se observa que hubo una reducción de la actividad catalítica comparado con el que se redujo el mismo día (Figuras 23a y 24a).



**Figura 23.** Comparación de la actividad catalítica en términos de TOF, en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol de los catalizadores, reducidos el mismo día de la reacción y reducido 7 días antes, a cuatro temperaturas diferentes (5, 10, 15 y 25 °C).

El catalizador Au/Al-10 (Figuras 23b y 24b) a los 5 °C sí presentó la formación del intermediario Azo producto de la condensación, y también presentó una pérdida en la actividad catalítica. Sin embargo, se observó un aumento en la actividad a los 25 °C para el catalizador envejecido. Mientras que a 10 y 15 °C se mantuvo la actividad.

En cuanto al catalizador Au/Al-20 (Figura 23c y 24c) envejecido 7 días hubo un desplome de la actividad catalítica en todas las temperaturas. A los 15 °C se evidenció la presencia del intermediario Azo tanto para el reducido el mismo día como el envejecido 7 días, pero con una mayor contribución para el envejecido.



**Figura 24.** Comparación del mecanismo de reacción en la reducción de 4-Nitrofenol de los catalizadores, reducidos el mismo día de la reacción y reducidos 7 días antes.

Finalmente, el catalizador Au/Al-30 (Figuras 23d y 24d) también presentó una caída de la actividad catalítica en el intervalo de temperaturas estudiados. La presencia del intermediario Azo solo se evidenció en el catalizador envejecido 7 días cuando la reacción ocurrió a 25 °C, en los demás ocurrió de manera directa (ver Anexo B).

La presencia del intermediario Azo provoca el bloqueo de sitios activos en la superficie del catalizador, esto reduce la velocidad de la reacción haciendo que pase de manera más lenta. En todos los casos donde existe la presencia de este intermediario hay una reducción de la actividad catalítica. Cuando no existe la presencia del intermediario la pérdida de actividad se atribuye a la modificación de las nanopartículas de oro, es muy probable que las nanopartículas que están en contacto con los residuos de poliestireno tengan baja estabilidad y tiendan a aglomerarse perdiendo sitios activos; es por esto que para los catalizadores con mayor cantidad de nanoesferas la pérdida de actividad a los 7 días en suspensión es muy notoria en todas las temperaturas.

El total de diagramas de los cuatro catalizadores a las cuatro temperaturas que muestran la ruta tomada por la reacción se encuentra en el Anexo B.

### 6.3.2.1 Desempeño catalítico de las nanopartículas formadas *in-situ*

Se decidió analizar el desempeño catalítico de las nanopartículas formadas en el momento de la reacción, *in-situ*. Se compararon los resultados de actividad del catalizador reducido el mismo día contra el catalizador reducido *in-situ* (en el lugar y momento de la reacción) (Figura 25).

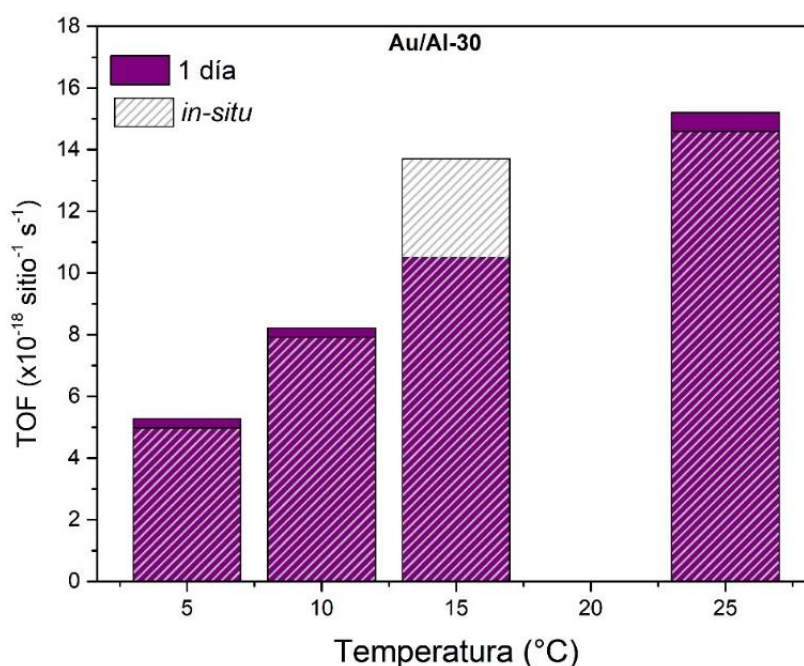


Figura 25. Comparación de la actividad catalítica en términos de TOF del catalizador Au/Al-30, en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol, reducido el mismo día de la reacción y reducido *in-situ* (en el momento de la reacción), a cuatro temperaturas diferentes (5, 10, 15 y 25 °C).

A temperaturas de 5, 10 y 25 °C para el catalizador reducido *in-situ* se observó la presencia del intermediario Azo. También se observó un aumento en la actividad catalítica a los 15 °C, pero a esta temperatura no se observó la presencia del intermediario Azo (Figura 26).

La presencia del intermediario Azo provoca el bloqueo de sitios activos en la superficie del catalizador, esto reduce la velocidad de la reacción haciendo que pase de manera más lenta.

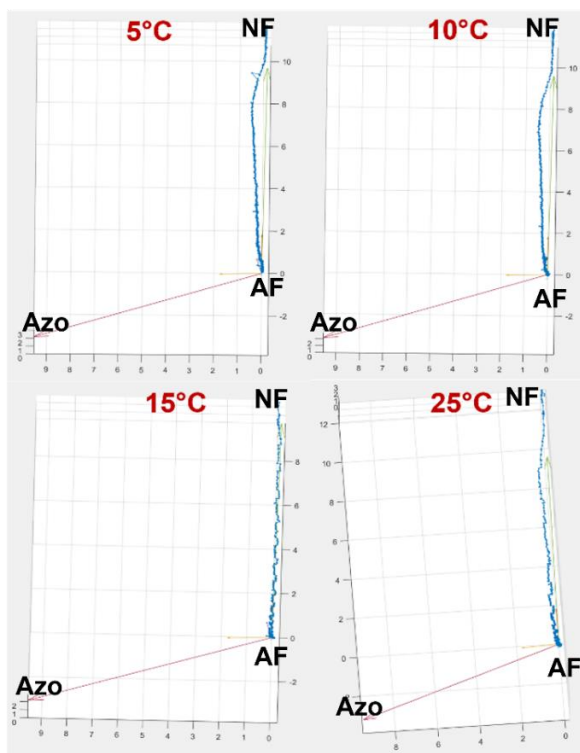


Figura 26. Mecanismo de reacción del catalizador Au/Al-30 en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol, reducido 7 días antes, a cuatro temperaturas (5, 10, 15 y 25 °C).

### 6.3.3 Efecto del soporte

La evaluación catalítica para la determinación del efecto que provoca el soporte dio como resultado lo que se observa en la Figura 27. Esta evaluación se realizó a 25 °C y bajo las mismas condiciones en los cuatro catalizadores. Estos catalizadores fueron activados momentos antes de empezar la evaluación catalítica, es decir, fueron reducidos el mismo día.

Au/Al-10 fue el catalizador que presentó una menor actividad, con valor TOF de  $6.77 \times 10^{-18} \text{ sitio}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , los siguientes fueron Au/Al-0, Au/Al-20 y Au/Al-30 con  $8.08 \times 10^{-18} \text{ sitio}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $12 \times 10^{-18} \text{ sitio}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $15.2 \times 10^{-18} \text{ sitio}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivamente.

Au/Al-30 presenta la mayor actividad de los cuatro catalizadores, siendo el doble de Au/Al-0 y Au/Al-10. Con estos resultados se confirma que el comportamiento catalítico se ve mejorado por la presencia de las nanoesferas. Los residuos de carbón podrían estar facilitando la transferencia de electrones y el proceso de catálisis.

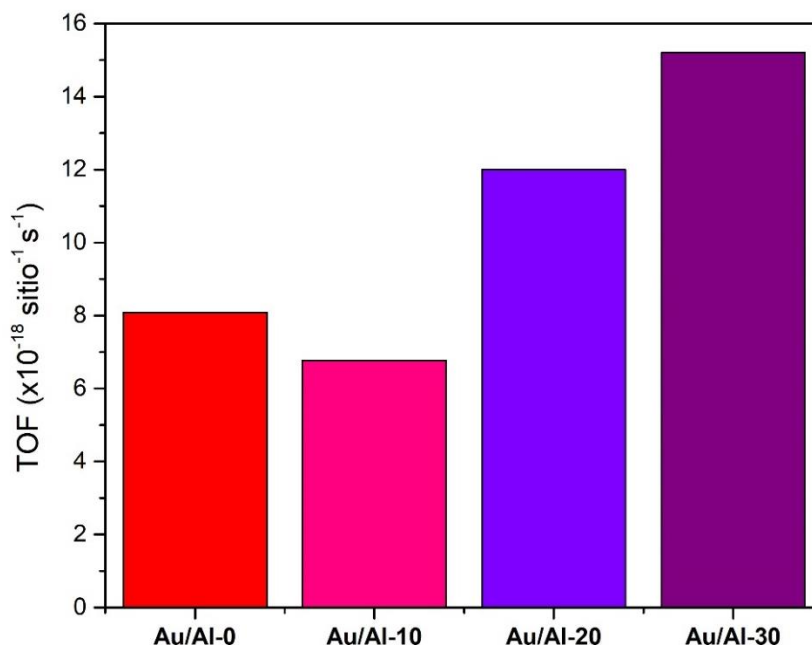


Figura 27. Actividad catalítica en términos de TOF de los cuatro catalizadores sintetizados, en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol a 25 °C.

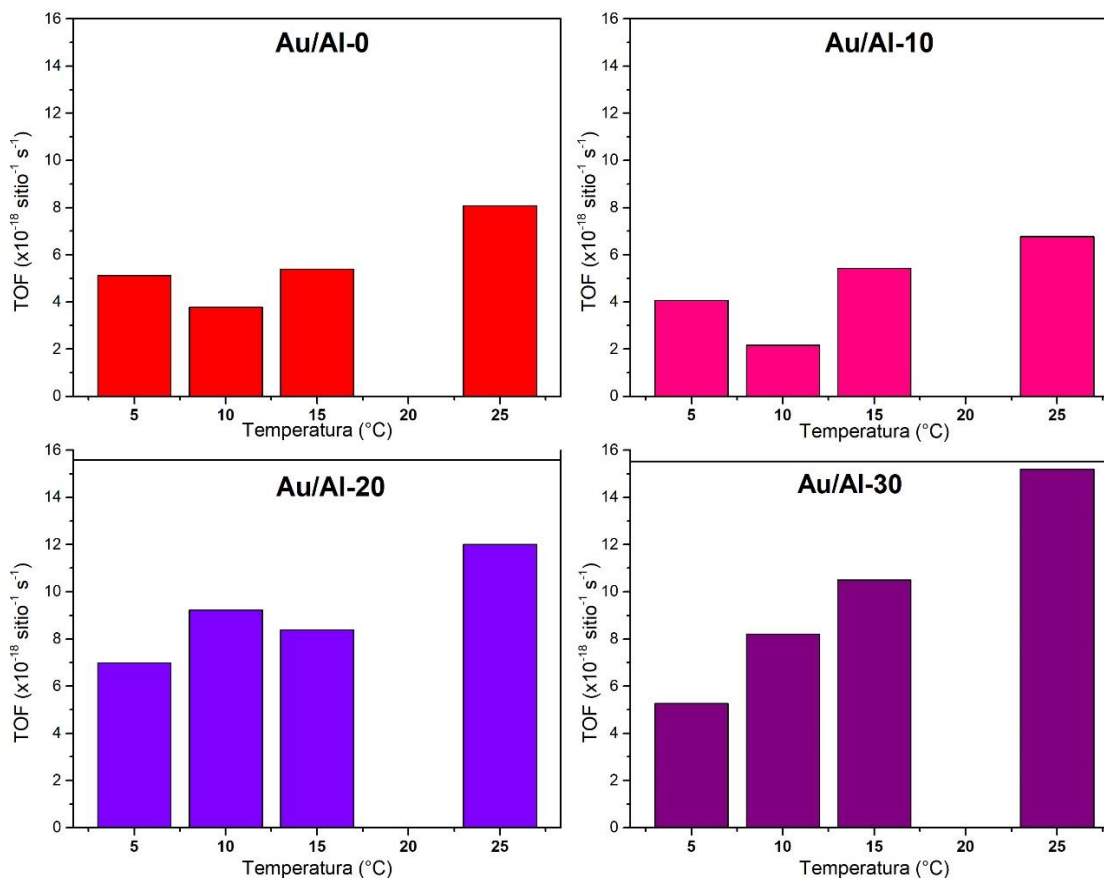
#### 6.3.4 Determinación de la energía de activación

La determinación de la energía de activación se llevó a cabo al someter los catalizadores a cuatro temperaturas diferentes: 5, 10, 15 y 25 °C. Los resultados de la actividad catalítica de estos catalizadores bajo las 4 temperaturas mencionadas se muestran en la Figura 28. Estos catalizadores también fueron activados momentos antes de empezar la evaluación catalítica, es decir, fueron reducidos el mismo día.

Los catalizadores Au/Al-0 y Au/Al-10 muestran el mismo comportamiento. En su caso, ocurre un fenómeno extraño, se observa que a 5 °C la actividad es mayor que a 10 °C, normalmente se esperaría que a menor temperatura la actividad fuera menor.

Au/Al-20 es el que tiene mejor comportamiento a bajas temperaturas (5 y 10 °C) comparado con los demás catalizadores. Mientras que Au/Al-30 es el que tiene un mejor comportamiento en las dos últimas temperaturas (15 y 25 °C).

Las energías de activación se lograron obtener al realizar una regresión lineal a los datos del logaritmo natural de la constante aparente de velocidad ( $\ln K$ ) contra el inverso de la temperatura ( $1/T$ ) y obtener el valor de la pendiente para sustituirlo en la ecuación de Arrhenius.



**Figura 28.** Actividad catalítica en términos de TOF de los cuatro catalizadores sintetizados, en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol a cuatro temperaturas diferentes (5, 10, 15 y 25 °C).

Sin embargo, el modelo de regresión lineal de los catalizadores Au/Al-0 y Au/Al-10 no se ajusta a su comportamiento, se observan valores de  $R^2$  de 0.4 y 0.15, respectivamente. Lo que indica que los valores de energía de activación encontrados, para estos dos catalizadores, no podrían considerarse correctos al haber mucha variabilidad en el modelo.

Por otro lado, Au/Al-30 si presenta una tendencia, con la regresión lineal se determinó que la energía de activación ( $E_a$ ) es de  $34.7 \pm 0.5$  kJ. Mientras que para el catalizador Au/Al-20 se obtiene un valor de  $E_a$  de  $16.5 \pm 0.6$  kJ.

Para los primeros dos catalizadores se decidió eliminar el punto de los 5 °C para poder obtener un valor de  $E_a$  un poco más ajustado con el modelo de regresión lineal. Las energías de activación encontradas fueron  $35 \pm 0.6$  kJ y  $48.7 \pm 5$  kJ para Au/Al-0 y Au/Al-10 respectivamente (figura 29).

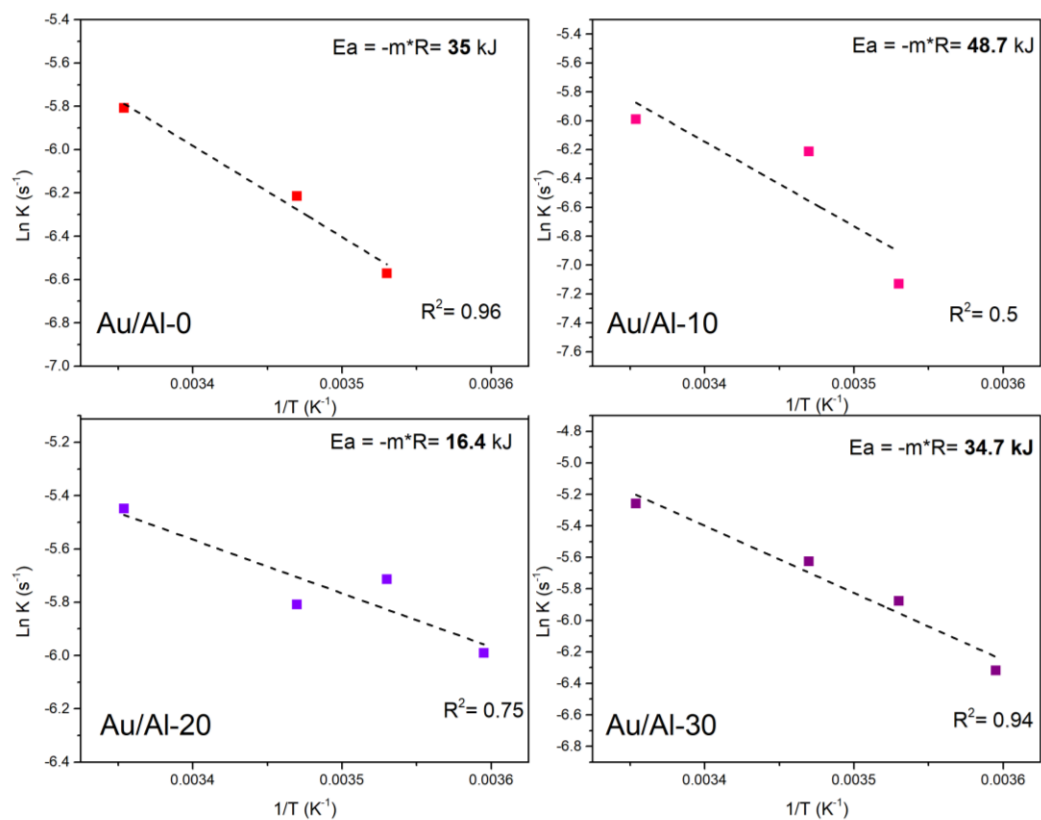


Figura 29. Energías de activación calculadas y su regresión lineal para los cuatro catalizadores sintetizados.

## Capítulo 7. Conclusiones

---

Como parte de este trabajo se logró determinar que la incorporación de las nanoesferas de poliestireno al óxido de aluminio no afecta la microporosidad ni la estructura cristalina. Por otro lado, la incorporación de las nanoesferas crea macroporos y su calcinación resulta en residuos basados en carbón detectados por FTIR.

Se logró fabricar cuatro catalizadores con carga de metal de entre 1 y 2 % basados en nanopartículas de oro con diámetros promedio de 2 nm dentro de los macroporos del óxido de aluminio usando la técnica de impregnación húmeda asistida por ultrasonido.

Se observó por espectroscopía UV-Visible el efecto de los residuos a base de carbón en el estado electrónico del oro, el incremento de la cantidad de residuos provocó un corrimiento del plasmón hacia longitudes de onda mayores causado por un cambio en la constante dieléctrica del soporte. Este fenómeno es evidencia de que la localización de las partículas de oro es dentro de los macroporos del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El catalizador Au/Al-30, el que tiene mayor porcentaje de nanoesferas incorporadas al soporte, fue el que presentó el valor más alto de actividad catalítica en la reacción de reducción del 4-nitrofenol a 25 °C, seguido de Au/Al-20 y al último, con valores muy similares entre sí, los catalizadores Au/Al-0 y Au/Al-10.

Se logró determinar la energía de activación de los catalizadores con un análisis sobre cuatro temperaturas de reacción diferentes. Se obtuvieron los valores de 35 kJ para Au/Al-0, 48.7 kJ para Au/Al-10, 16.4 kJ para Au/Al-20, y 34.7 kJ para Au/Al-30.

Hay un efecto notable del envejecimiento del catalizador al dejarlo en suspensión en una solución de  $\text{NaBH}_4$  y reducido por 7 días. En tres catalizadores se observa una pérdida de actividad catalítica de hasta el 50 % a 25 °C.

La presencia del intermediario azobisfenol demostró su influencia en la disminución de la constante de velocidad de la reacción. El intermediario Azo bloquea los sitios de la nanopartícula impidiendo a las moléculas de nitrofenol adsorberse en la partícula, provocando que la reacción pase más lenta.

Se demostró que la utilización de borohidruro envejecido por 60 minutos o más provoca la aparición del intermediario Azo, debido a la ausencia de hidrógeno disponible en la reacción de reducción del 4-



nitrofenol, favoreciendo la ruta de condensación.

En resumen, los catalizadores con mayor cantidad de nanoesferas incorporadas tuvieron una actividad catalítica superior en todas las temperaturas; sin embargo, fueron también los que perdieron en mayor medida su actividad catalítica después del envejecimiento en suspensión con  $\text{NaBH}_4$  por 7 días. Los residuos de las nanoesferas de poliestireno parecen ser los causantes de ambos fenómenos, las nanopartículas estabilizadas sobre estos residuos no están atadas fuertemente al soporte por lo que participan más en la reacción de reducción mejorando la actividad, pero al no estar atadas fuertemente tienen mayor movilidad y se aglomeran, perdiendo sitios activos con el paso del tiempo. La encapsulación de las nanopartículas de oro se corroboró con el análisis FTIR de los catalizadores, la aparición del plasmón demuestra que las nanopartículas están en contacto con los residuos de poliestireno, estos residuos solo pueden encontrarse dentro de los huecos de las nanoesferas; sin embargo, es recomendable utilizar técnicas de microscopía electrónica para poder observar a las nanopartículas dentro de los huecos y con ello estar seguros de su localización; por el límite de tiempo para la terminación de este trabajo y la disponibilidad de los equipos no se pudo realizar el análisis. Por último, el método de síntesis fue rápido, fácil y con equipo de laboratorio sencillo, puede ser aplicado a otros tipos de soportes y de metales catalíticos; este trabajo puede dar paso a trabajos similares y de continuación, en los que se intente: remover los residuos de poliestireno para mejorar la estabilidad, incorporar nanoesferas más pequeñas al soporte para reducir el tamaño de los macroporos, utilizar diferentes metales y soportes, y/o estudiar reacciones catalíticas con otros reactivos, en fase gaseosa e incluso de fotocatalisis.

Este trabajo se presentó en el XVIII Congreso Mexicano de Catálisis en la ciudad de Morelia el día 10 de octubre de 2023 en modalidad póster.

## Literatura citada

- Ahmed, A., Devi, G., Kapahi, A., Kundan, S., Katoch, S., & Bajju, G. D. (2019). Covalently linked porphyrin-graphene oxide nanocomposite: synthesis, characterization and catalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(22). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02324-7>
- Blaser, H. U. (2006). A golden boost to an old reaction. *Science*, 313(5785). <https://doi.org/10.1126/science.1131574>
- Delannoy, L., El Hassan, N., Musi, A., To, N. N. Le, Krafft, J. M., & Louis, C. (2006). Preparation of supported gold nanoparticles by a modified incipient wetness impregnation method. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(45). <https://doi.org/10.1021/jp062130l>
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. [https://doi.org/10.1002/14356007.a05\\_313.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a05_313.pub2)
- Evangelista, V., Acosta, B., Miridonov, S., Smolentseva, E., Fuentes, S., & Simakov, A. (2015). Highly active Au-CeO<sub>2</sub>@ZrO<sub>2</sub> yolk-shell nanoreactors for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.006>
- Fuller, R., Landrigan, P. J., Balakrishnan, K., Bathan, G., Bose-O'Reilly, S., Brauer, M., Caravanos, J., Chiles, T., Cohen, A., Corra, L., Cropper, M., Ferraro, G., Hanna, J., Hanrahan, D., Hu, H., Hunter, D., Janata, G., Kupka, R., Lanphear, B., ... Yan, C. (2022). Pollution and health: a progress update. *The Lancet Planetary Health*, 6(6). Elsevier B.V. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(22\)00090-0](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(22)00090-0)
- Gelder, E. A., Jackson, S. D., & Lok, C. M. (2005). The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: A new mechanism. *Chemical Communications*, 4. <https://doi.org/10.1039/b411603h>
- 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). <https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>
- Hirose, S., Kobashigawa, K., Izuta, Y., & Hatakeyama, H. (1998). Thermal degradation of polyurethanes containing lignin studied by TG-FTIR. *Polymer International*, 47(3). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199811\)47:3<247::AID-PI966>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199811)47:3<247::AID-PI966>3.0.CO;2-F)
- Hu, X., & Yip, A. C. K. (2021). Heterogeneous Catalysis: Enabling a Sustainable Future. *Frontiers in Catalysis*, 1. <https://doi.org/10.3389/fctls.2021.667675>
- Ishida, T., Murayama, T., Taketoshi, A., & Haruta, M. (2020). Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes. *Chemical Reviews*, 120(2). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00551>
- Kanimozhi, S., & Kanthimathi, M. (2023). Green nanoparticles for industrially important reactions. En *Nanoparticles in Green Organic Synthesis: Strategy towards Sustainability*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95921-6.00010-X>

- Laursen, A. B., Højholt, K. T., Lundegaard, L. F., Simonsen, S. B., Helveg, S., Schüth, F., Paul, M., Grunwaldt, J. D., Kegnæs, S., Christensen, C. H., & Egeblad, K. (2010). Substrate size-selective catalysis with zeolite-encapsulated gold nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(20). <https://doi.org/10.1002/anie.200906977>
- López-Muñoz, G. A., Pescador-Rojas, J. A., Ortega-Lopez, J., Salazar, J. S., & Abraham Balderas-López, J. (2012). Thermal diffusivity measurement of spherical gold nanofluids of different sizes/concentrations. *Nanoscale Research Letters*, 7. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-423>
- Louyot, P., Neagoe, C., Galli, F., Pirola, C., Patience, G. S., & Boffito, D. C. (2018). Ultrasound-assisted impregnation for high temperature Fischer-Tropsch catalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*, 48. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.06.017>
- Ma, Z., & Dai, S. (2011). Design of novel structured gold nanocatalysts. *ACS Catalysis*, 1(7). <https://doi.org/10.1021/cs200100w>
- Merriam Webster. (s.f.). *Catalyst*. Recuperado el 26 de octubre de 2023, de <https://www.merriam-webster.com/dictionary/catalyst>
- Moore, G., Chizmeshya, A., & McMillan, P. F. (2000). Calibration of a reflectance FTIR method for determination of dissolved CO<sub>2</sub> concentration in rhyolitic glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(20). [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00447-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00447-6)
- Neal, R. D., Inoue, Y., Hughes, R. A., & Neretina, S. (2019). Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Gold Catalysts: The Influence of Borohydride Concentration on the Induction Time. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(20). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02396>
- Okumura, M., Fujitani, T., Huang, J., & Ishida, T. (2015). A Career in Catalysis: Masatake Haruta. *ACS Catalysis*, 5(8). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01122>
- Prins, R. (2020). On the structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis* 392. Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.10.010>
- Sankar, M., He, Q., Engel, R. V., Sainna, M. A., Logsdail, A. J., Roldan, A., Willock, D. J., Agarwal, N., Kiely, C. J., & Hutchings, G. J. (2020). Role of the Support in Gold-Containing Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts. *Chemical Reviews*, 120(8). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00662>
- Takei, T., Akita, T., Nakamura, I., Fujitani, T., Okumura, M., Okazaki, K., Huang, J., Ishida, T., & Haruta, M. (2012). Heterogeneous Catalysis by Gold. *Advances in Catalysis*, 55. Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385516-9.00001-6>
- Wikibooks contributors. (2023). Ionic and Covalent Solids - Structures. En *Introduction to Inorganic Chemistry*. Wikibooks. [https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction\\_to\\_Inorganic\\_Chemistry/Ionic\\_and\\_Covalent\\_Solids\\_-\\_Structures](https://en.wikibooks.org/wiki/Introduction_to_Inorganic_Chemistry/Ionic_and_Covalent_Solids_-_Structures)
- Wikimedia Commons contributors. (2020, septiembre 29). *File:Titania supported gold nanocluster.png*. Wikimedia Commons. [https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Titania\\_supported\\_gold\\_nanocluster.png&oldid=475240994](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Titania_supported_gold_nanocluster.png&oldid=475240994)

Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C. H., Henry, C. R., & Louis, C. (2004). Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *Journal of Catalysis*, 222(2). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.005>

## Anexos

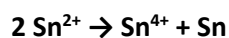
### Anexo A

#### Definición de Reacción de Dismutación

La dismutación, también llamada reacción de desproporción (por traducción del inglés disproportionation), es un tipo de reacción de oxidorreducción en la que un elemento o especie química es a la vez reducido y oxidado.

Dicho elemento parte de un estado de oxidación intermedio en cantidad de dos o más, y da lugar al menos otras dos formas con estados de oxidación diferentes al de partida, una en un estado de oxidación mayor y la otra en un estado menor.

En la dismutación, la misma sustancia es a la vez oxidada y reducida. La primera reacción de dismutación estudiada en detalle fue la dismutación del estaño:



## Anexo B

Diagramas obtenidos del análisis por componentes principales (PCA) de la reacción de reducción del 4-nitrofenol en exceso de  $\text{NaBH}_4$  para cuatro catalizadores de oro sintetizados.

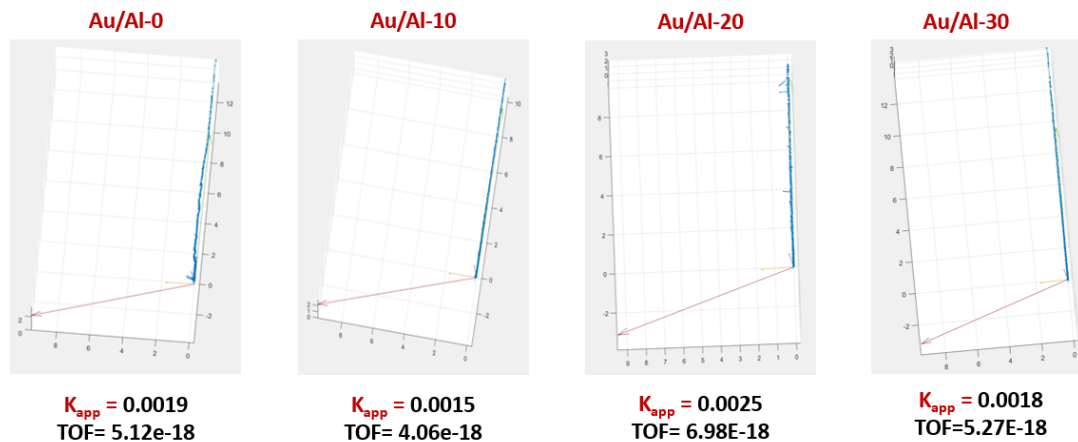


Figura 30. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 5 °C y los catalizadores reducidos el mismo día de la reacción.

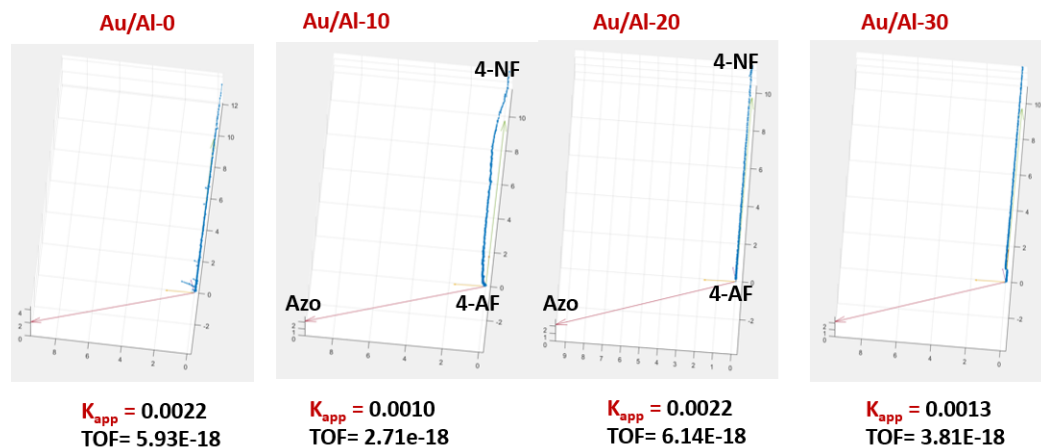


Figura 31. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 5 °C y los catalizadores reducidos 7 días antes de la reacción.

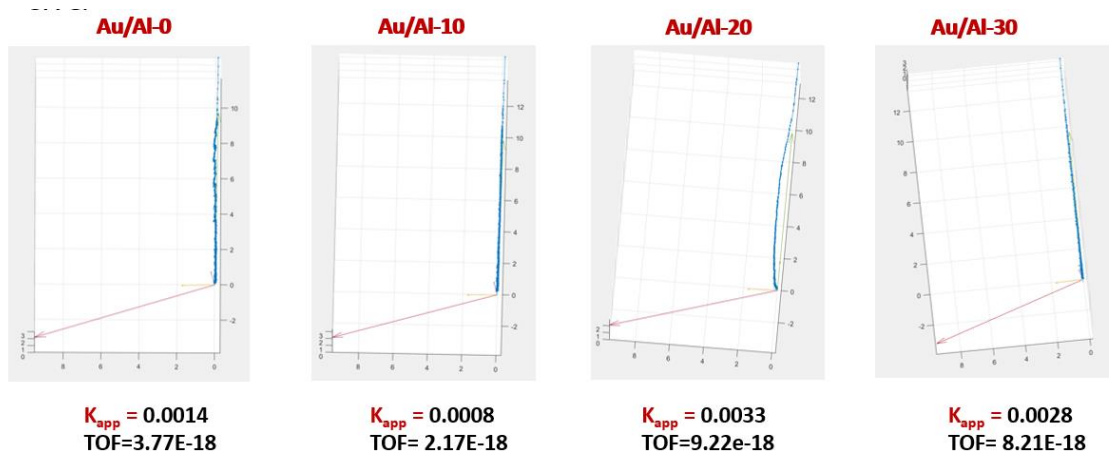


Figura 32. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 10 °C y los catalizadores reducidos el mismo día de la reacción.

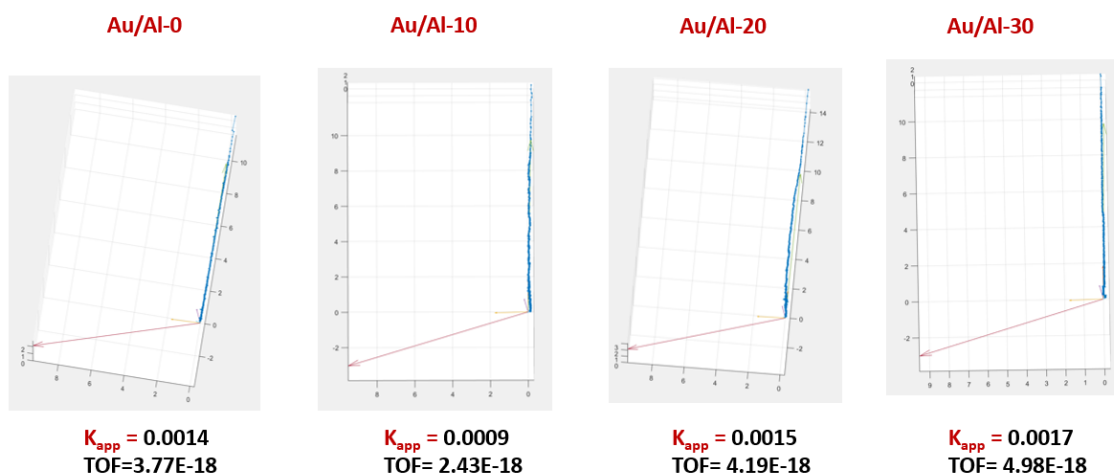


Figura 33. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 10 °C y los catalizadores reducidos 7 días antes de la reacción.

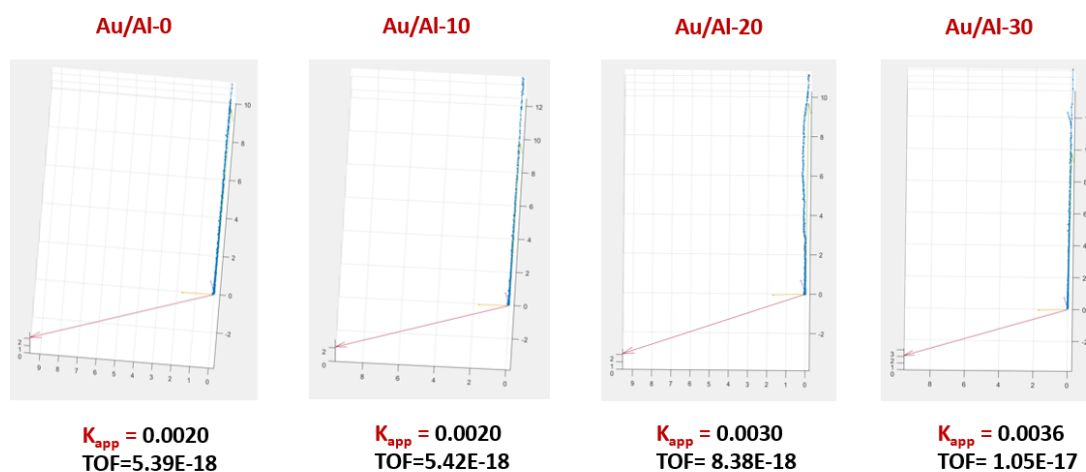


Figura 34. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 15 °C y los catalizadores reducidos el mismo día de la reacción.

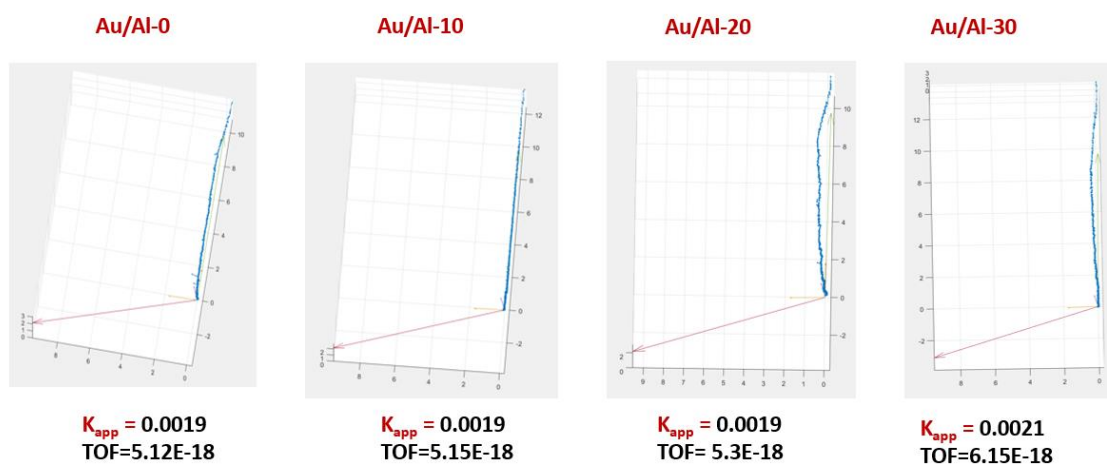


Figura 35. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 15 °C y los catalizadores reducidos 7 días antes de la reacción.



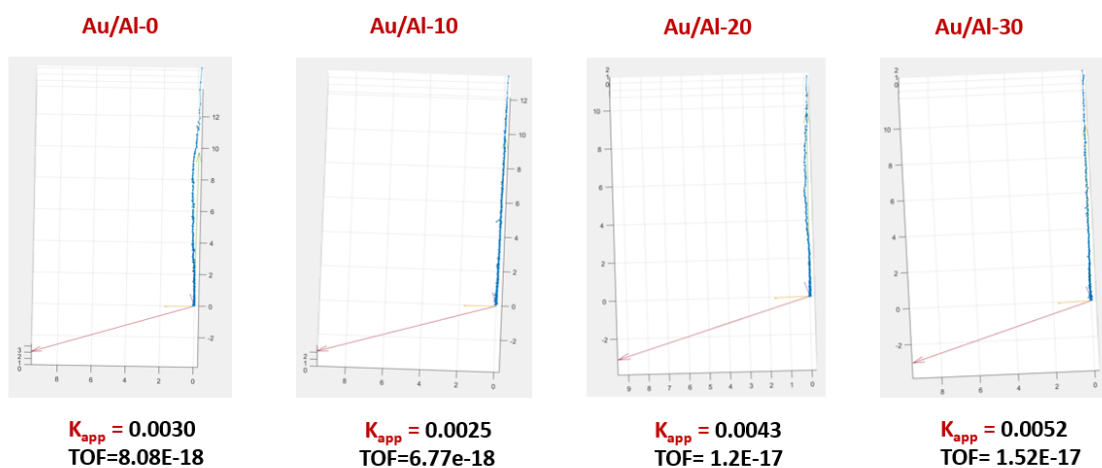


Figura 36. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 25 °C y los catalizadores reducidos el mismo día de la reacción.

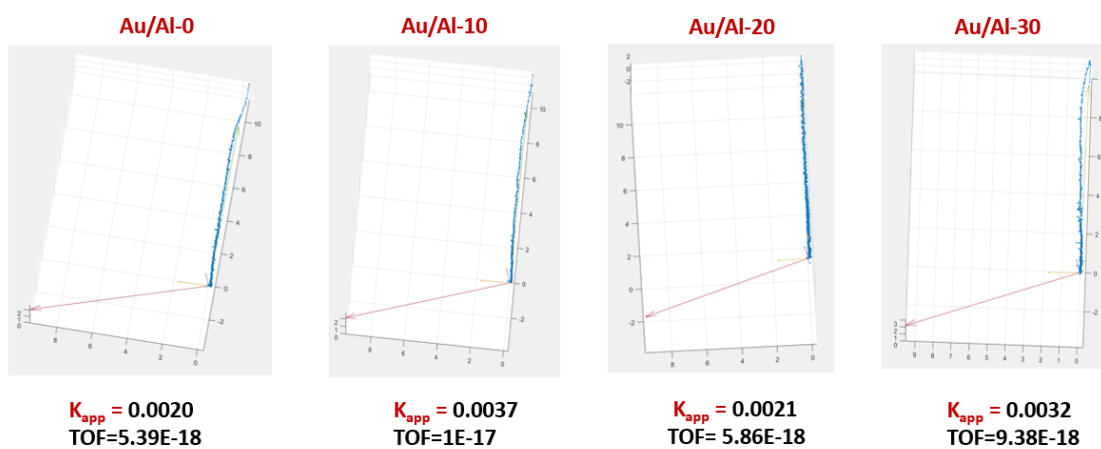


Figura 37. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 15 °C y los catalizadores 7 días antes de la reacción.

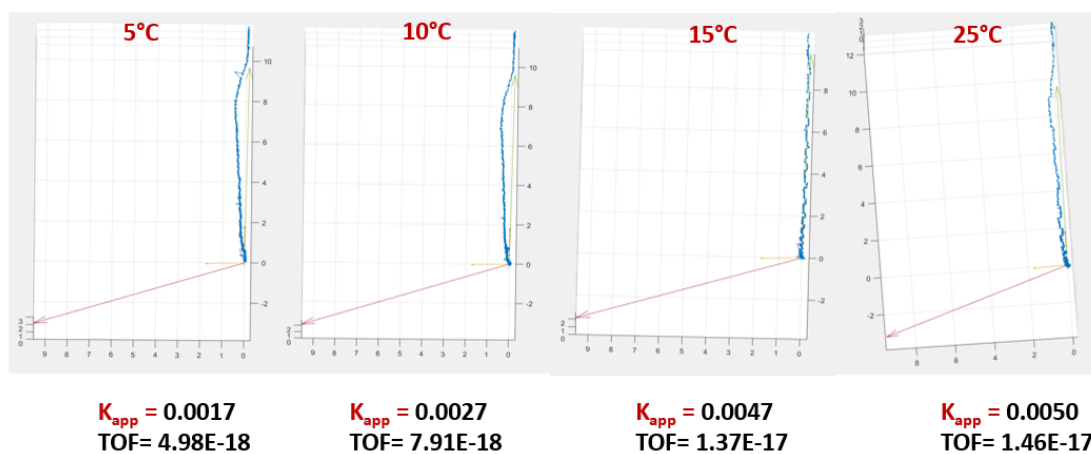


Figura 38. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a cuatro temperaturas (5, 10, 15 y 25 °C) con el catalizador Au/Al-30 reducido en el momento (*in-situ*) de la reacción.

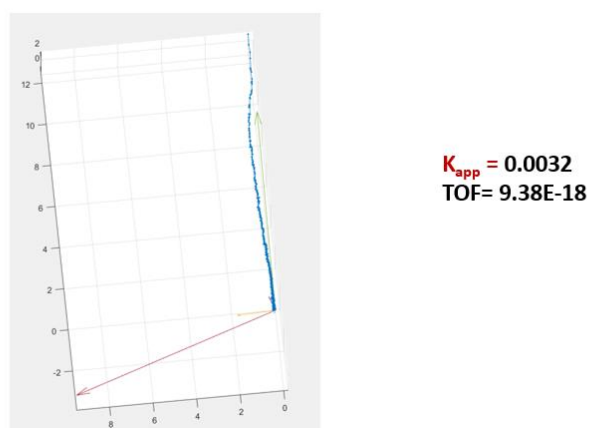


Figura 39. Diagrama obtenido del análisis PCA. Reacción llevada a cabo a 25 °C con el catalizador Au/Al-30 reducido el mismo día de la reacción, con  $\text{NaBH}_4$  envejecido por 1h.

