

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**

**Oxidación selectiva de 4-aminofenol sobre nanorreactores
basados en oro con cápsulas de diferente naturaleza**

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

Presenta:

Heriberto Flores Pérez

Ensenada, Baja California, México
2024

Tesis defendida por
Heriberto Flores Pérez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Andrey Simakov
Codirector de tesis

Dr. Serguei Miridonov Elakov
Codirector 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 **Heriberto Flores Pérez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias

Oxidación selectiva de 4-aminofenolo sobre nanorreactores basados en oro con cápsulas de diferente naturaleza

Resumen aprobado por:

Dr. Andrey Simakov
Codirector de tesis

Dr. Serguei Miridonov Elakov
Codirector de tesis

Los procesos de oxidación selectiva desempeñan un papel crucial en la obtención de sustancias químicas con alto valor agregado en diversas industrias al permitir transformar de forma eficiente y precisa materias primas a productos deseados. Gracias a las propiedades de los nanorreactores en especial a los que presentan estructura tipo *Yolk-Shell* con núcleos de oro y cápsulas de Cerio (Au@CeO_2) y mezcla de óxidos de Cerio y Zirconio (Au@CeZrO) se propuso aplicarlos en procesos de oxidación selectiva de 4-aminofenol. La reacción de oxidación de 4-aminofenol y 4-nitrosfenol (intermediario de la reducción de 4-nitrofenol) fue monitoreada utilizando la técnica UV-Vis *in-situ*. Los espectros de UV-Vis obtenidos fueron procesados mediante la técnica de análisis de componentes principales. Se encontró la clara influencia del oxígeno de las cápsulas en la oxidación del 4-aminofenol a p-benzoquinona, así como en la oxidación del 4-nitrosfenolato a 4-nitrofenolato. Se concluyó que las cápsulas de los nanorreactores pueden fungir como fuentes de oxígeno activo para reacciones de oxidación.

Palabras clave: Nanorreactores, Oxidación selectiva, Cerio, Oro, Análisis de componentes principales.

Abstract of the thesis presented by **Heriberto Flores Pérez** as a partial requirement to obtain the Master of science degree in Nanosciences

Selective oxidation of 4-aminophenol on gold-based nanoreactors using capsules of different nature

Abstract approved by:

Dr. Andrey Simakov
Thesis co-director

Dr. Serguei Miridonov Elakov
Thesis co-director

Selective oxidation processes play a crucial role in obtaining high-value chemical substances in various industries, allowing the efficient and precise transformation of raw materials into desired products. Thanks to the properties of nanoreactors, especially Yolk-Shell, with gold cores and capsules made of Cerium (Au@CeO_2) and a mixture of Cerium and Zirconium oxides (Au@CeZrO), they were proposed for use in selective oxidation processes using the lattice oxygen species of capsules as a source of active oxygen. The oxidation reaction of 4-aminophenol and 4-nitrosophenol (intermediate of the 4-nitrophenol reduction) was monitored using in-situ UV-Vis technique. The obtained UV-Vis spectra were processed using principal component analysis techniques. It was found that the oxygen of the capsules influenced the oxidation of 4-aminophenol to p-benzoquinone as well as the oxidation of 4-nitrosophenolate. It was concluded that the oxide-based capsules can serve as a source of active oxygen in the case of oxidation reactions using nanoreactors.

Keywords: Nanoreactors, Selective oxidation, Cerium, Gold, Principal Component Analysis

Dedicatoria

A mi querida madre,

A lo largo de mi vida, tu amor incondicional y apoyo inquebrantable han sido mi inspiración y fortaleza. Este documento es el resultado de muchos años de esfuerzo y dedicación. Tu sacrificio, paciencia y amor infinito han sido mi motor en este viaje académico. Cada una de tus palabras de aliento y tus abrazos en los momentos difíciles han sido mi refugio. Este documento no solo representa mi trabajo, también representa tu contribución silenciosa a mi éxito.

Gracias por creer en mí incluso cuando dudaba de mí. Tu amor inquebrantable me ha llevado hasta este punto, este documento es un tributo a nuestra relación y a todo lo que me has enseñado.

A mis amigos,

Este documento no solo representa mi esfuerzo y dedicación, también representa la importancia de la amistad en la vida. A lo largo de este desafiante viaje, ustedes han sido mi fuente de motivación y un pilar en donde apoyarme. Sus palabras, las noches de estudio y el apoyo moral que me han brindado son invaluable. A través de los altibajos, ustedes han estado a mi lado, celebrando los triunfos y alentándome en los momentos difíciles.

Este es un tributo a nuestra amistad y a la confianza que han depositado en mí desde el principio.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, México (CNyN) por haber hecho posible llevar a cabo de forma exitosa esta tesis, por brindar instalaciones, materiales y equipos, además del seguimiento administrativo continuo desde el inicio de este posgrado.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada con número de folio 29456.

Agradezco profundamente al Dr. Andrey Simakov y al Dr. Serguei Miridonov Elakov, por su liderazgo y dirección experta en este proyecto. Sus valiosas sugerencias y enfoque meticuloso han sido una guía esencial en cada etapa de este proceso.

Deseo expresar mi gratitud al comité de tesis, Dr. Mikhail Shlyagin, Dra. Elena Smolentseva, Dra. Eunice Vargas y Dra. Sandra Aguirre, por su dedicación y valiosas aportaciones, además de sus perspectivas enriquecedoras y críticas constructivas que han mejorado significativamente la calidad de esta tesis. Agradezco la paciencia y el tiempo que el comité ha dedicado a revisar y evaluar este documento.

A mis compañeras, parte del grupo del laboratorio, M.C. Mariela Franco y M.C. Liliana Vargas, por su ingenio y habilidades técnicas excepcionales, que han aportado una dimensión única a nuestros proyectos y experimentos, su incansable dedicación y sus agudas observaciones que han sido cruciales para la interpretación de los resultados. Este logro es el resultado del esfuerzo colectivo de un equipo comprometido. Gracias por los momentos divertidos y las pláticas largas.

Gracias a todos aquellos que han sido parte importante de este proceso.

Gracias.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de Figuras	ix
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	6
1.1.1 Generalidades	6
1.1.2 Influencia del oxígeno disuelto en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.....	7
1.1.3 Mecanismo de reacción presente durante el tiempo de inducción	9
1.1.4 Características de los materiales de acuerdo con la metodología de síntesis.....	10
1.1.4.1 Síntesis por el método de Rocío pirolítico	10
1.1.4.2 Síntesis por métodos alternos	11
1.1.5 Análisis de componentes principales	11
1.1.6 Proceso de oxidación de 4-aminofenol a 4-nitrofenol.....	12
1.1.7 Resumen.....	14
1.2 Hipótesis.....	14
1.3 Objetivos	15
1.3.1 Objetivo general.....	15
1.3.2 Objetivos específicos.....	15
Capítulo 2. Metodología	16
2.1 Materiales	16
2.2 Técnicas de análisis	16
2.2.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	17

2.2.2	Análisis de componentes principales	18
2.3	Metodología Experimental.....	21
2.3.1	Arreglo experimental	21
2.3.2	Pruebas de actividad de los nanorreactores en la reducción de 4-nitrofenol.....	22
2.4	Inyecciones de aire durante la reducción de 4-nitrofenol.....	23
2.5	Pruebas de estabilidad de 4-aminofenol	23
2.6	Oxidación de 4-aminofenol	24
2.7	Oxidación de 4-nitrosfenol.....	24
Capítulo 3.	Resultados.....	25
3.1	Pruebas de actividad	25
3.1.1	Reducción de 4-Nitrofenol	25
3.1.2	Reducción de 4-Nitrosfenol.....	26
3.2	Efecto de la inyección de aire en la reducción de 4-nitrofenol en presencia de catalizador	28
3.3	4-Aminofenol.....	31
3.3.1	Oxidación de 4-Aminofenol.....	31
3.3.1.1	Estabilidad del 4-Aminofenol.....	31
3.3.1.2	Oxidación de 4-Aminofenol en presencia constante de aire	32
3.3.1.3	Oxidación de 4-Aminofenol en presencia de Au/Al ₂ O ₃ con inyección constante de aire	33
3.3.1.4	Oxidación de 4-Aminofenol en presencia de Au@CeZrO 1-3.....	35
3.3.1.5	Oxidación de 4-Aminofenol en presencia de Au@CeO ₂	36
3.4	4-Nitrosfenol	37
3.4.1	Estabilidad del 4-Nitrosfenol.....	37
3.4.2	Efecto de la inyección de aire durante la reducción de 4-Nitrosfenol en presencia de catalizador altamente activo	37
3.4.3	Oxidación de 4-Nitrosfenol	39
3.4.3.1	Oxidación de 4-Nitrosfenol en presencia de Au@CeZrO 1-1.....	39
3.4.3.2	Oxidación de 4-Nitrosfenol en presencia de Au@CeO ₂	41

3.4.3.3	Oxidación de 4-Nitrosufenolato en presencia de Au@CeO ₂ sin inyección de aire.....	42
3.4.3.4	Oxidación de 4-Nitrosufenolato en presencia de Au@CeO ₂ con inyección constante de aire.....	44
Capítulo 4.	Discusión	46
4.1	Pruebas de actividad	46
4.1.1	Reducción de 4-nitrofenol.....	46
4.2	Efecto de la inyección de aire en la reducción de 4-nitrofenol en presencia de catalizador	47
4.3	4-aminofenol	48
4.3.1	Oxidación de 4-aminofenol	48
4.3.1.1	Estabilidad del 4-aminofenol	48
4.3.1.2	Oxidación de 4-aminofenol en presencia constante del flujo de aire	49
4.3.1.3	Oxidación de 4-aminofenol en presencia de Au/Al ₂ O ₃ con inyección constante de aire	50
4.3.1.4	Oxidación de 4-aminofenol en presencia de Au@CeZrO 1-3	50
4.3.1.5	Oxidación de 4-aminofenol en presencia de Au@CeO ₂	51
4.4	4-Nitrosufenol	52
4.4.1	Efecto de la inyección de aire durante la reducción de 4-nitrosufenol	52
4.4.2	Oxidación de 4-nitrosufenol.....	52
4.4.2.1	Oxidación de 4-nitrosufenol en presencia de Au@CeO ₂	53
4.4.2.2	Oxidación de 4-nitrosufenolato en presencia de Au@CeO ₂	54
4.4.2.3	Oxidación de 4-nitrosufenolato en presencia de Au@CeO ₂ con inyección constante de aire	54
Capítulo 5.	Conclusiones.....	56
	Literatura citada... ..	57
	Anexos.....	60

Lista de Figuras

Figura	Página
1. Diagrama de la ruta de la transformación de compuestos nitroaromáticos propuesta por Haber en 1898 ajustada para 4-aminofenol.	2
2. (a) Intensidad de absorbancia a 400 nm vs tiempo a diferentes condiciones de oxígeno disuelto (b) Espectros de absorción de reacción a tiempos t1, t2 y t3 (Menumorov et al., 2016).....	8
3. Mecanismo propuesto para el tiempo de inducción del proceso de reducción del 4-nitrofenol hacia 4-aminofenol (Neal et al., 2019).....	9
4. (a) Espectros de absorción de UV-Vis grabados durante la reducción de 4-nitrofenol, (b) Espectros de UV-Vis de la referencia para componentes de reacción en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol y (c) Dinámica de los perfiles de los componentes principales durante la reducción de 4-nitrofenol (Aguirre Vega, 2020).....	12
5. Comparación de los mecanismos de reacción por ruta directa, reacción secundaria (Menumorov et al., 2016; Neal et al., 2019) y los mecanismos propuestos por (Strachan et al., 2020)	13
6. Espectros de absorción de 4-nitrosfenolato (negro), 4-nitrofenolato (rojo), 4-aminofenolato (azul), benzoquinonas (verde) e hidroquinonas (morado) (Strachan et al., 2020).....	19
7. Diagrama de vectores característico para la técnica de PCA para la reacción de reducción de 4-nitrofenol catalizada con Au/Al ₂ O ₃	20
8. Diagrama de vectores para la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol catalizada con Au@CeO ₂ (Aguirre Vega, 2020).....	21
9. Diagrama de dinámica de la reacción para diferente número de corridas en la reducción de 4-nitrofenol catalizada mediante nanorreactores del tipo Au@CeZrO 3-0.7 (Aguirre Vega, 2020).	21
10. Arreglo del sistema espectroscopía de ultravioleta visible para evaluaciones de actividad catalítica in-situ.	22
11. Absorción a 400 nm normalizada (izquierda) y en forma logarítmica (derecha) durante el transcurso de la reducción de 4-nitrofenol en presencia de nanorreactores del tipo Au@CeO ₂	25
12. Absorción a 400 nm normalizada (izquierda) y en forma logarítmica (derecha) durante el transcurso de la reducción de 4-nitrofenol en presencia de Au/Al ₂ O ₃	26
13. Espectro de UV-Vis del inicio y final de la reducción de 4-nitrosfenol (izquierda); pruebas de actividad de los nanorreactores en la reducción de 4-Nitrosfenol en presencia de Au@CeO ₂ (derecha) a) primera corrida b) segunda corrida y c) tercera corrida.	27
14. Absorción normalizada a 398 nm (izquierda) y en forma logarítmica (derecha), durante el	

transcurso de la reducción de 4-nitrosfenol catalizada con Au/Al ₂ O ₃ a 25°C.....	27
15. Cambio de la absorbancia a 400 nm durante la reducción de 4-nitrofenol en presencia del nanorreactor Au@CeZrO 1-1. Los momentos de las inyecciones de aire (3 cm ³) se encuentran marcados con flechas.....	28
16. Espectros de UV-Vis grabados durante la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol en la presencia de borohidruro y nanorreactores del tipo Au@CeZrO 1-1.....	29
17. Perfiles de los componentes principales de la reacción de reducción de 4-nitrofenol en presencia de nanorreactores del tipo Au@CeZrO 1-1, las flechas indican el momento de la inyección de aire intermitente.....	30
18. Gráfico de vectores de la trayectoria de la reacción de reducción de 4-nitrofenol en presencia de catalizador del tipo Au@CeZrO 1-1 y adición intermitente de aire.....	30
19. Espectros de UV-Vis grabados al inicio del experimento (color negro) y comparativa después de 15 horas (color rojo) para a) muestra irradiada dos veces al inicio y al final del periodo de 15 horas y b) muestra continuamente irradiada.	31
20. Espectros de UV-Vis grabados durante la transformación de 4-Aminofenol en presencia constante de aire, las flechas indican la dinámica del cambio.	32
21. Análisis Componentes Principales de la dinámica del contenido de la transformación del 4-Aminofenol en presencia constante de aire.	33
22. Espectros de UV-Vis de p-benzoquinona de la literatura (izquierda) y de muestra comercial (derecha).	33
23. Espectros de UV-Vis grabados durante la transformación de 4-Aminofenol en presencia de Au/Al ₂ O ₃ con adición constante de aire, las flechas indican la dinámica del cambio de los espectros.....	34
24. Análisis PCA de la dinámica de transformación del 4-Aminofenol en presencia de Au/Al ₂ O ₃ y adición constante de aire.....	34
25. Espectros de UV-Vis muestran la dinámica de la transformación de 4-Aminofenol en presencia de Au@CeZrO 1-3 y adición constante de aire, las flechas indican la dinámica de la transformación de los espectros.....	35
26. Perfiles de 4-aminofenol (negro) y benzoquinona (rojo) derivados por la técnica PCA que muestran la dinámica de la transformación de 4-Aminofenol en presencia de Au@CeZrO 1-3 y adición constante de aire.....	35
27. Espectros de UV-Vis en forma común (izquierda) y forma de superficie (derecho) grabados durante la oxidación de 4-aminofenol en presencia de Au@CeO ₂ a 30°C y con adición constante de aire.	36
28. Perfiles para 4-aminofenol (negro) y benzoquinona (rojo) derivados por técnica PCA de la dinámica de la transformación de 4-Aminofenol en presencia de Au@CeO ₂ y con adición constante de aire.	36

29. Espectros de UV-Vis de 4-nitrosfenol (izquierda) e intensidad de absorción de los picos principales del 4-nitrosfenol irradiado continuamente (derecha). **37**
30. Dinámica de la transformación de 4-nitrosfenol a 4-aminofenol en los espectros de UV-Vis (izquierda) con flechas que muestran la dirección del cambio respecto al tiempo y el contenido de los componentes de la reducción de 4-nitrosfenol en presencia de inyección de aire (derecha). **38**
31. Diagrama vectorial de los componentes principales de la reducción de 4-nitrosfenol en presencia de inyección de aire y uso de catalizadores altamente activos..... **39**
32. Espectros de UV-Vis muestran que la dinámica de la transformación de 4-nitrosfenol en presencia de nanorreactores del tipo Au@CeZrO 1-1 a 25°C (izquierda) y Espectros en forma de superficie dependiente del tiempo (derecha). **40**
33. Perfiles de 4-nitrosfenol (negro) y 4-nitrosfenolato (rojo) a la izquierda y cambio vectorial de los componentes a la derecha, de acuerdo con el análisis de los componentes principales durante la oxidación de 4-nitrosfenol en presencia de nanorreactores Au@CeZrO 1-1 a 25 °C. **40**
34. Espectros de UV-Vis durante la reacción de transformación de 4-nitrosfenol en presencia de nanorreactores del tipo Au@CeO₂, mostrando la desprotonación del 4-nitrosfenol. **41**
35. Análisis de componentes principales de la reacción de 4-nitrosfenol en presencia de Au@CeO₂, a la izquierda el análisis de contenido de los componentes y el análisis vectorial de la reacción a la derecha..... **42**
36. Espectros de UV-Vis grabados durante la oxidación de 4-nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂. Flechas indican la dinámica de la transformación. **43**
37. Análisis del contenido de los componentes principales de la oxidación de 4-nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂. **43**
38. Análisis vectorial de los componentes principales de la oxidación de 4-nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂. **44**
39. Espectros de UV-Vis grabados durante la oxidación de 4-nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂ con adición (burbujeo) constante de aire a 25 °C, las flechas indican la dinámica de la transformación. **45**
40. Perfiles de 4-nitrosfenolato (negro) y 4-nitrosfenolato (rojo) de acuerdo con el análisis de componentes principales en espectros UV-Vis durante la oxidación de 4-nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂ y adición constante de aire..... **45**
41. Análisis de contenido de los componentes principales de la reacción de 4-aminofenol en presencia de catalizador altamente activo del tipo Au/Al₂O₃..... **50**
42. Espectros de UV-Vis donde se refleja la dispersión de Rayleigh al momento de la adición de los nanorreactores durante la reducción de 4-nitrosfenol (izquierda) y 4-nitrosfenol (derecha), en color negro antes de la adición de los nanorreactores y en color rojo después de la adición de los nanorreactores, flechas indican el brinco en la intensidad de absorción. **53**

43. Espectro de UV-Vis grabados durante la reducción de 4-nitrofenol **62**
44. Análisis PCA mostrando los componentes principales de la reacción calculados. A la izquierda la representación de las funciones $\psi(\lambda)$, a la derecha los coeficientes $c(t)$ **62**
45. Representación gráfica de los 3 componentes obtenidos por PCA para la reacción de reducción de 4-nitrofenol. **64**
46. Espectros de UV-Vis in-situ experimentales y el error de aproximación (izquierda), amplificación del error como la diferencia entre los espectros experimentales y los calculados con PCA. **64**
47. Representación gráfica del $\ln[A]$ contra el tiempo en la cinética de primer orden..... **66**

Capítulo 1. Introducción

La curiosidad humana ha traído consigo grandes descubrimientos a lo largo de los años. Vestigios de procesos químicos datan de hasta 4,000 años antes de Cristo donde los babilonios utilizaron la fermentación a partir de una catálisis enzimática para la producción de bebidas alcohólicas, yogur y pan. Siglos después, durante la Edad Media, el humano poseía una relación mística y filosófica con su entorno que dio lugar a la alquimia, donde se buscaba la obtención de la piedra filosofal, un material capaz de transformar a los metales en oro. En la actualidad poseemos diversos materiales con capacidades de transformar ciertas sustancias en productos con un valor mucho mayor al del oro, campo de la ciencia que se encarga de la obtención de estos productos es la química fina.

La química fina se enfoca en obtener compuestos químicos con alta pureza y calidad, en comparación con otras ramas como lo puede ser la química orgánica tradicional la cual se enfoca en obtener cantidades significativas de los compuestos para ser utilizados en aplicaciones industriales. En cambio, la química fina produce cantidades menores de los compuestos, pero con una mayor pureza como lo son los productos farmacéuticos, agroquímicos (Panizza, 2018), de la industria del maquillaje y la alimentaria, ya que en estas áreas cualquier variación en la pureza de los compuestos podría traer consigo efectos adversos a la calidad y a la eficiencia de los productos finales, así como a la seguridad de los consumidores.

Es de vital importancia el desarrollo de investigación en técnicas y procesos para la obtención de materiales con alta pureza y alto valor agregado. En la industria farmacéutica es fundamental producir compuestos que presenten utilidad. Para ello la química fina permite sintetizar compuestos activos con un nivel alto de pureza que garanticen cumplir los altos estándares requeridos por la industria. Mediante el avance en la investigación de la química fina es posible obtener medicamentos eficientes con efectos secundarios reducidos y con mayor selectividad en los fármacos. Para la agroquímica es necesaria la obtención de compuestos con alta pureza y formulaciones precisas para aumentar la eficacia de la acción como herbicidas o insecticidas, garantizando no solo remoción de plagas si no una reducción en el impacto ambiental, la nula toxicidad hacia los cultivos y al ser humano.

La química fina no solo se enfoca en la síntesis de los compuestos puros, sino que además incluye la posibilidad de optimizar las rutas de síntesis pudiendo así desarrollar procesos más eficientes y diseñar nuevos procesos de producción para estos materiales. Mediante esto es posible reducir el consumo de recursos, generando un impacto ambiental positivo en la generación de residuos. Un factor importante

que considerar es la posibilidad de utilizar precursores derivados de contaminantes para la obtención de compuestos químicos finos, trayendo así soluciones eficientes a problemáticas ambientales.

Las rutas de transformación de distintos materiales por ejemplo la de los compuestos aromáticos propuesta por Haber en la Figura 1 (Haber, 1898), pueden requerir condiciones específicas para poderse llevar a cabo, disolventes, temperaturas específicas o el uso de catalizadores. Un catalizador se puede definir como una sustancia capaz de acelerar una reacción química, este proceso puede ser llevado a cabo por dos formas, reduciendo la energía necesaria para que se produzca un reordenamiento de átomos que dé lugar al complejo activado. Arrhenius en 1889 introdujo el término energía de activación para referirse a esta energía, reduciendo esta es más fácil llegar a la reacción. Otra posibilidad es que el catalizador puede modificar el mecanismo de reacción facilitando el llegar a los productos deseados.

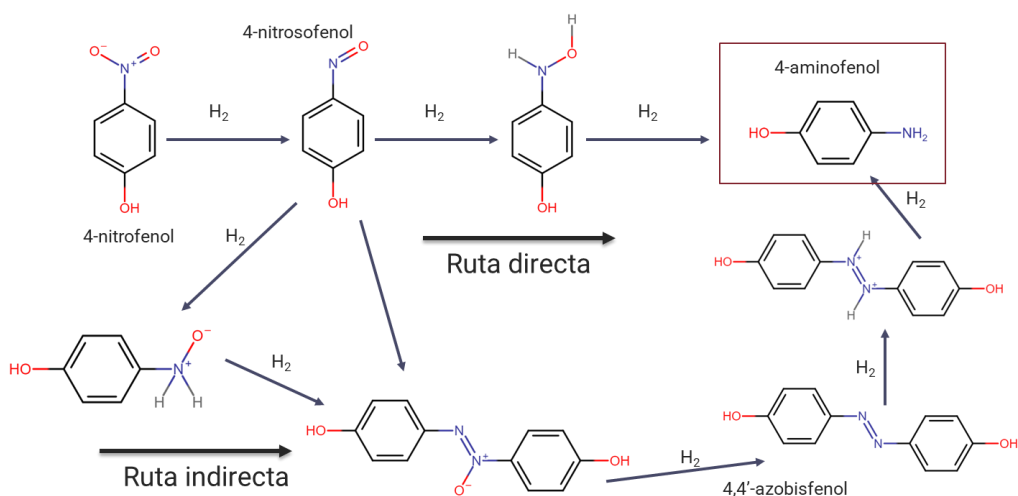


Figura 1. Diagrama de la ruta de la transformación de compuestos nitroaromáticos propuesta por Haber en 1898 ajustada para 4-aminofenol.

Existen diversas formas para clasificar a un catalizador, pero la más común es por el estado en el que se encuentran en relación con el del medio, de la cual resultan los catalizadores homogéneos y los heterogéneos (Hagen, 2005). Recientemente se han hecho avances en el uso de sistemas catalíticos híbridos que vinculan propiedades de catalizadores homogéneos y heterogéneos (Zhang et al., 2019) estos son conocidos como catalizadores homogéneamente heterogenizados ("Heterogenized homogeneous catalyst" en inglés). Es de gran importancia mencionar la existencia de catalizadores biológicos o biocatalizadores como lo son las enzimas. Una propiedad muy importante para cualquier tipo de catalizador es la estabilidad, es decir que mantenga un tiempo de vida óptimo manteniendo sus características a pesar de las condiciones de reacción, así mismo, debe tener una buena actividad o

capacidad de aceleración de una reacción y además debe ser muy selectivo para que garantice la transformación de los reactivos hacia el producto de interés y no de otros no deseados.

A diferencia de los catalizadores homogéneos que se encuentran en la misma fase con el medio de la reacción (líquido-líquido, gas-gas), la catálisis heterogénea se basa en el uso de un catalizador en una fase distinta a la de los reactivos, por ejemplo, un catalizador en fase sólida con los reactivos en fase líquida o gaseosa. Al encontrarse en diferente fase el catalizador en comparación con los reactivos permite que sea más fácil la separación de este de los productos, ahorrando costos en procesos de separación de componentes en la misma fase. Los catalizadores heterogéneos pueden a su vez dividirse en dos tipos, catalizadores soportados que utilizan un material poroso (soporte) y un material activo, además de los no soportados que en general son metálicos y no requieren materiales porosos como soporte.

En la actualidad es muy común el uso de diversos metales como catalizadores, en general son utilizados metales abundantes en la tierra como los metales de transición, sin embargo, cada vez es más común el uso de metales preciosos como el paladio, rodio o rutenio por sus propiedades (Chirik & Morris, 2015). Tanto así que en 2010 Richard F. Heck, Ei-ichi Nagishi y Akira Suzuki fueron galardonados con el premio Nobel de química debido a la aplicación de paladio como catalizador mostrando posibilidades de uso en área electrónica y en la producción de fármacos.

Para que un catalizador pueda ser utilizado a escala industrial es necesario que cumpla con los criterios de estabilidad, actividad y selectividad. Para cumplir con estos requerimientos es esencial que la fase activa (el metal) se encuentre suficientemente disperso garantizando una alta área superficial y por ende gran actividad específica, para esto el metal es depositado sobre un soporte con alta porosidad, alta estabilidad térmica y mecánica. A este tipo de catalizadores se les conoce como catalizadores soportados (Pinna, 1998).

De acuerdo con Millholland (Millholland, 2021) aproximadamente el 80 por ciento de todos los productos de la industria de la manufactura han estado en contacto en alguna parte de su proceso con catalizadores e incluso un 90 por ciento de toda la industria química ha hecho uso de catalizadores. A pesar del extenso uso de los catalizadores en diversos procesos industriales muchos de ellos aún pueden ser optimizados para disminuir el consumo de diversos reactivos e incluso sustituirlos por otros menos costosos o contaminantes. (Sheldon & van Bekkum, 2001) comentan que los segmentos de la industria con una producción mayor de residuos en comparación con el producto final son la farmacéutica seguidos por los productos químicos finos y por último las sustancias químicas a granel.

Los productos de la química fina son sustancias que son preparadas con un alto grado de pureza y de un valor agregado alto, al no existir una definición concreta de lo que es un producto de la química fina se utilizará la definición de (Sheldon & van Bekkum, 2001). “Son compuestos manufacturados en volúmenes de producción de entre 100 a 10,000 toneladas por año”, generalmente son utilizados como precursores de diversos productos que se encuentran presentes en la vida cotidiana, agroquímicos encargados del control de insectos (Bader & Blaser, 1997), conservadores de alimentos, fármacos destinados a estudios de diagnóstico, tratamiento y cura de enfermedades (Sharmila et al., 2020).

Los catalizadores actuales utilizados en procesos industriales de química fina presentan inconvenientes como no proporcionar suficiente actividad, selectividad y vida útil de acuerdo con algunos autores. Por lo tanto, es importante desarrollar nuevos materiales y técnicas de síntesis que logren mejoras significativas tanto en costo como en impacto ambiental para lograr un reemplazo de los catalizadores en el mercado actual.

Años atrás se acuñó el término de química verde o química sostenible, esta consiste en el diseño de productos y procesos que garanticen que los residuos generados sean reducidos o incluso eliminados, de acuerdo con la Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés). La química verde puede prevenir y reducir la contaminación ambiental aplicando soluciones innovadoras a problemas en el mundo real. El concepto de química verde integra diversos principios con los cuales se brinda una conexión con el uso de catalizadores, sin embargo, un principio de estos denota que el uso de catalizadores minimiza la generación de residuos, además propone que los catalizadores son efectivos en pequeñas cantidades y pueden catalizar un tipo de reacción de manera cíclica (United States Environmental Protection Agency, 2013).

En el año 2020 el tamaño global del mercado en catalizadores fue valorado en 33,900 millones de dólares y se proyecta un aumento anual del 4.4 % entre el año 2020 al 2027. En 2019 se notó un surgimiento destacable en el mercado de un producto en particular, catalizadores heterogéneos con un porcentaje de participación del 72.1 %. A su vez, se destaca dentro de este porcentaje una participación del 26.3 % en la síntesis química como una aplicación prominente de los catalizadores heterogéneos (Grand View Research, 2020).

Debido al gran impacto de los catalizadores heterogéneos en los procesos de síntesis química se comenzaron a investigar diversos métodos de síntesis de catalizadores, de entre estos surgió un tipo especial de catalizadores, los nanorreactores. El término “nanorreactor” nace a finales de 1990 de acuerdo

con (Sadjadi, 2016) debido a la fascinación con los nanorreactores naturales creados por las mitocondrias, el núcleo o el aparato de Golgi. Un nanorreactor es un contenedor de reacción a escala nanométrica, en donde la forma y el tamaño son factores importantes para la actividad y selectividad en la catálisis de una reacción química. Es importante mencionar que las características de los materiales en bulto como la cinética, mecanismos y rendimiento puede ser diferente en comparación con los nanorreactores ya que los sitios activos en los materiales en bulto se encuentran expuestos al ambiente, mientras que para los nanorreactores se genera un microambiente dentro de la cápsula provocando efectos diversos (Koblenz et al., 2008).

En este trabajo el enfoque es hacia los nanorreactores unimoleculares en específico a los core-shell y los yolk-shell, sin embargo, dentro de la clasificación de nanorreactores unimoleculares podemos encontrar diversos tipos de estos como lo son: los nanotubos, miniemulsiones y sólidos porosos (Syah et al., 2021).

Debido a las diversas propiedades de los nanorreactores hay un sinfín de aplicaciones posibles en diversas áreas de investigación que van desde el transporte y la entrega programada de fármacos (Cabane et al., 2010), la generación de reacciones en cascada dando como resultado productos con una buena economía de átomos que ahorren pasos de reacción (Yang et al., 2012), así como degradación de contaminantes peligrosos (Su et al., 2015).

Existen diversas técnicas de síntesis o fabricación de nanoestructuras, cada una de ellas puede ser agrupada en metodologías tipo “top-down” o “bottom-up”. La primera consiste en la síntesis de los nanomateriales a partir de un material en bulto. Son procesos simples basados en la remoción, división o miniaturización de este material, la segunda metodología consiste en la formación de nanoestructuras apilando átomos o moléculas. Las técnicas de bottom-up generan menor cantidad de defectos en comparación con la técnica top-down. Las nanoestructuras fabricadas por la metodología top-down son utilizadas por lo general en litografía, dispositivos electrónicos, ingeniería de superficies o sistemas ópticos, mientras que las nanoestructuras bottom-up tienen potenciales usos en síntesis química, películas cristalinas, dispositivos atómicos o moleculares, pantallas, cosméticos o aditivos (Royal Society, 2004). Las técnicas bottom-up más utilizadas consisten en una reacción química donde se utiliza una disolución de un precursor, un agente reductor y uno estabilizante, el proceso se considera simple, pero requiere alcanzar cierta energía de activación para que se logre el objetivo de la técnica la nucleación y el crecimiento de nanopartículas, los tamaños y formas de las nanopartículas estarán relacionadas con las velocidades del proceso (Panáček et al., 2006). Es posible encontrar los parámetros óptimos para un proceso químico controlando la concentración de los reactivos o la naturaleza del medio.

Una técnica bottom-up utilizada en la síntesis de nanoestructuras del tipo encápsuladas como las yolk-shell es la de rocío pirolítico en la cual soluciones precursoras son atomizadas sobre o a través de superficies calientes para después descomponerse y formar el material deseado. Esta técnica era utilizada para los depósitos de capas finas de metales y semiconductores (Workie et al., 2023), sin embargo, estas aplicaciones eran muy limitadas. En las últimas décadas hubo un auge en el uso de la técnica para el depósito de diversos materiales, aleaciones y estructuras de múltiples capas, las investigaciones trajeron consigo el uso de soluciones precursoras las cuales pueden contener diferentes especies metálicas y estabilizadores, estos avances permitieron el poseer un control preciso sobre la morfología, tamaño, cristalinidad y composición. Las propiedades en los materiales obtenidos por esta técnica hacen factible el uso de estos materiales en distintas reacciones, en forma de reactivos o catalizadores, para su uso en reacciones de reducción o de oxidación.

En este proyecto de investigación se hará uso de nanorreactores sintetizados por la técnica de rocío pirolítico o spray pyrolysis. Se pretende evaluar la oxidación selectiva del 4-aminofenol debido al gran interés por la obtención de compuestos con diversas aplicaciones en química fina.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Generalidades

La reacción de reducción del 4-nitrofenol hacia 4-aminofenol es utilizada como un estándar para la caracterización de las propiedades catalíticas de diversos materiales ya que los resultados cinéticos pueden ser monitoreados fácilmente en tiempo real mediante técnicas de espectroscopía UV-Vis *in-situ*.

En algunos casos se detectó un fenómeno, un periodo de inducción durante la reducción de 4-nitrofenol, este tiempo de inducción corresponde al tiempo de espera desde el inicio esperado de la reacción hasta el comienzo experimental de la reacción catalítica. Se han llevado a cabo diversas investigaciones sobre tiempos de inducción en los procesos de reducción de 4-nitrofenol (4-NP) hacia 4-aminofenol (4-AP). Existen diversos artículos que dan diferentes puntos de vista respecto a las posibles causas del aumento o disminución de este tiempo. A medida que se investiga este fenómeno en las reacciones de reducción de 4-nitrofenol, se hace evidente que el uso de nanorreactores podría tener un impacto significativo a la investigación, porque el uso de nanorreactores en catálisis presenta algunas ventajas con respecto a los reactores tradicionales. Estas ventajas son: el aprovechamiento de características de las nanopartículas

metálicas que se encuentran dentro de los nanorreactores y también características de nanopartículas soportadas, se tienen nanopartículas con propiedades catalíticas y con alta estabilidad como lo demuestra (Park et al., 2010).

1.1.2 Influencia del oxígeno disuelto en la reacción de reducción de 4-nitrofenol

En la actualidad, se encuentra un debate acerca de las posibles razones detrás del tiempo de inducción. Este período es caracterizado por la ausencia de progreso aparente en la reacción de reducción de 4-Nitrofenol (4-NP) a 4-Aminofenol (4-AP) en presencia de un catalizador y una fuente de hidrógeno como lo es el borohidruro de sodio. Inicialmente, se postulaba que este tiempo correspondía al momento en el que el ion borohidruro (BH_4^-) eliminaba las capas de óxido formadas en los metales. Sin embargo, estudios demostraron que incluso en metales no oxidables se observaba este tiempo de inducción (Wunder et al., 2010).

Posteriormente, surgió la propuesta de que el oxígeno disuelto competía con el 4-Nitrofenol por las especies de hidrógeno, en un proceso continuo que concluía cuando se agotaba el oxígeno disuelto en el sistema (Mei et al., 2007). En el año 2010, otra perspectiva planteó que el tiempo de inducción estaba relacionado con el lapso en el que tardaban las moléculas de 4-nitrofenol en unirse a la superficie del catalizador (Zeng et al., 2010). Mas tarde, el grupo de Ballauff sugirió en 2011 que, si bien la superficie era relevante, el tiempo de inducción non se limitaba únicamente al proceso de unión del 4-nitrofenol, sino que también involucraba la reacción que ocurría sobre la superficie del catalizador.

En 2016, el equipo liderado por Neretina llevó a cabo una investigación para entender la razón detrás de que no ocurriese la reacción de reducción deseada en un reactor durante un periodo de tiempo específico. En el marco de sus hipótesis, se enfocaron en examinar y evaluar los efectos del oxígeno disuelto en soluciones acuosas (Menumarov et al., 2016). Contrariamente, otros trabajos de investigación, como los realizados por Al-Marhaby et al en 2016, abogan por la saturación de la solución con nitrógeno o argón como un enfoque preferencial para evitar los problemas asociados con la presencia del oxígeno disuelto, como lo es el inicio tardío de la reacción.

Menumarov y colaboradores (2016) mencionan que no existían métodos experimentales para comprobar el mecanismo de reacción para la reducción del 4-nitrofenol, por lo cual se propusieron desarrollar experimentos que sean fiables y reproducibles en nanopartículas de metales como oro, paladio y plata. Sus estudios consistieron en reducir 4-nitrofenol a 4-aminophenol en presencia de borohidruro, la

reacción se lleva a cabo en solución acuosa a condiciones de temperatura y presión ambiental, los resultados son analizados mediante técnicas de espectroscopía UV-Vis donde se observan picos característicos de absorbancia del 4-nitrofenolato a 400 nm que a medida que ocurre la reacción se observa disminución en la intensidad de los picos debido a su consumo y además, se observa la formación de 4-aminofenol con el aumento de picos característicos en 300 nm, de acuerdo con (Wunder et al., 2011) la reacción sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood donde las especies de 4-nitrofenol e hidrógeno proveniente del borohidruro son adsorbidas sobre la superficie del metal.

Los resultados de mayor interés corresponden a los mostrados en la Figura 2 en donde se demuestra que el oxígeno disuelto en la solución es responsable del tiempo o periodo de inducción. El experimento consistió en 3 pruebas donde se modificaban las concentraciones del oxígeno en la solución de reacción mientras se monitoreaban las absorbancias del 4-nitrofenol. Primero se presenta como el oxígeno disuelto es llevado por debajo de los límites de detección de los equipos que utilizaron denotado por la línea roja, después el experimento consistió en burbujear continuamente oxígeno a la solución de reacción el oxígeno que es burbujead puede reponer el oxígeno disuelto que es consumido y se muestra como una línea continua de color violeta. El tercer experimento consistió en el burbujeo de oxígeno en intervalos de tiempo de 5 segundos mostrando que existen momentos en donde la reacción no avanza presentando tiempos de inducción, pero al momento de consumir el oxígeno la reacción continua hacia la generación de los productos, de esto se deduce que cuando se llega a un valor crítico del oxígeno disuelto el tiempo de inducción llega a su fin.

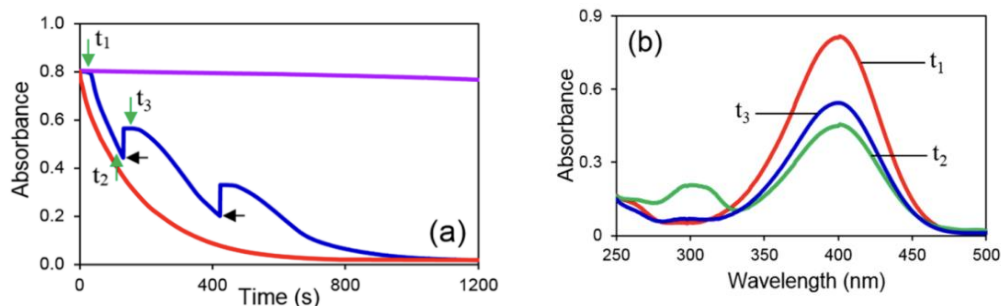


Figura 2. (a) Intensidad de absorbancia a 400 nm vs tiempo a diferentes condiciones de oxígeno disuelto (b) Espectros de absorción de reacción a tiempos t_1 , t_2 y t_3 (Menumarov et al., 2016).

Los resultados de espectroscopía arrojaron a su vez que el proceso de inducción ocurre cuando el oxígeno disuelto oxida y convierte al 4-aminofenolato a 4-nitrofenolato, esta reacción termina cuando el oxígeno disuelto es consumido en su totalidad.

1.1.3 Mecanismo de reacción presente durante el tiempo de inducción

En 2019 el grupo de Neretina propuso un mecanismo de reacción para explicar lo ocurrido durante el tiempo de inducción en la reacción de reducción de 4-nitrofenol hacia 4-aminofenol mientras se buscaba estudiar la influencia de la concentración del ion borohidruro (BH_4^-). El mecanismo propuesto consiste en 4 pasos que se repiten continuamente hasta el consumo total del oxígeno disuelto en un quinto paso. Primeramente, el ion 4-nitrofenolato es reducido hacia 4-aminofenolato en la superficie del metal, al formarse el ion 4-AP- este se desorbe de la superficie y mientras se encuentra en solución reacciona con el oxígeno disuelto presente en el medio lo cual causa que el 4-AP- regrese a 4NP- y sea adsorbido a la superficie del metal, este ciclo se repite hasta que el oxígeno es consumido en su totalidad debido a la reacción de formación de ácido tribórico y agua como lo muestra la Figura 3.

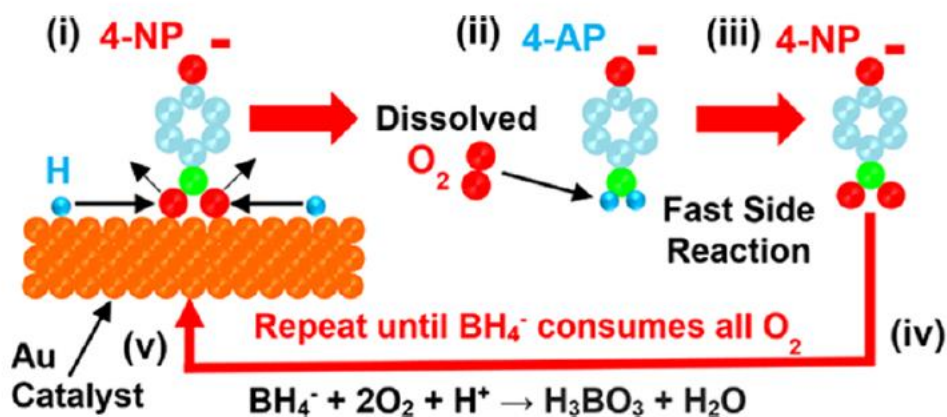


Figura 3. Mecanismo propuesto para el tiempo de inducción del proceso de reducción del 4-nitrofenol hacia 4-aminofenol (Neal et al., 2019).

Se demostró además que en una solución de agua desionizada y sin catalizador a la cual se le añadieron diversas concentraciones de borohidruro observando que a mayor concentración de BH_4^- la concentración de oxígeno disuelto disminuye, pero de forma más lenta para las mayores concentraciones de BH_4^- tomando arriba de 1000 segundos el poder llegar a concentraciones cercanas al límite de detección. Con los estudios sobre diversas concentraciones de borohidruro e incluso de catalizador se demostró que mientras mayor sea la concentración del catalizador se alcanza un punto donde la dependencia de la concentración del borohidruro es eliminada completamente.

Es de vital importancia el conocer que ocurre con materiales de diferente naturaleza, no solo para los metales que fungen como catalizadores sino también con los nanorreactores donde la nanopartícula

metálica catalíticamente activa se encuentra ubicada dentro de una cápsula basada en distintos óxidos que presentan propiedades diversas con posibles aplicaciones a procesos de oxidación selectiva.

1.1.4 Características de los materiales de acuerdo con la metodología de síntesis

Existen diversos métodos de síntesis de nanorreactores cada uno de ellos proporciona diferentes propiedades físicas y químicas gracias a la variedad de estructuras que pueden ser obtenidas (Liu et al., 2013). Sin embargo, los sistemas de nanorreactores presentan la desventaja de presentar menor eficiencia a comparación de otros tipos de síntesis de nanomateriales.

1.1.4.1 Síntesis por el método de Rocío pirolítico

La síntesis por rocío pirolítico consiste en la formación de microgotas del precursor, las gotas pueden ser obtenidas por sistemas de aspersion como atomizadores o nebulizadores, las microgotas del precursor son enviadas a un proceso de pirólisis en hornos con gradientes de temperatura a lo largo de ellos, al final de su recorrido los nanorreactores son recolectados en filtros o trampas. Mediante la técnica de rocío pirolítico se pueden obtener diversas morfologías de los nanorreactores variando las condiciones de reacción como la velocidad de gas de arrastre, la composición y concentración de las soluciones de precursores o tamaño de las gotas.

Aguirre Vega en 2020 propuso nanorreactores con núcleos de oro y cápsulas de diferente naturaleza como el óxido de cerio y una mezcla de óxido de cerio y óxido de zirconio, estos nanorreactores presentaron alta eficiencia en la reducción de 4-nitrofenol tal desempeño se encuentra ligado a la naturaleza de las cápsulas, además, la actividad catalítica de los nanorreactores fue evaluada mediante la reducción de 4-aminofenol en presencia de hidrógeno en forma de borohidruro de sodio (NaBH_4) y seguida por espectroscopía ultravioleta-visible a condiciones de presión y temperatura ambientales. Gracias a esta investigación se identificó que el periodo de inducción para los nanorreactores se encuentra estrechamente relacionado con el contenido de cerio en las cápsulas, a mayor contenido de cerio se presenta un mayor tiempo de inducción en la reducción de 4-nitrofenol.

1.1.4.2 Síntesis por métodos alternos

Guzmán Jiménez en 2018 propuso un método de síntesis hidrotermal para la obtención de nanorreactores de esferas huecas de CeO_2 , además logró controlar la cristalinidad de estas esferas proporcionando diferentes propiedades estructurales. En promedio las esferas contaban con diámetros de 250 nm y espesores de las paredes de 60 nm. Se encontró que a menor cantidad de urea durante la síntesis los tamaños de los cristales de cerio fueron mucho más grandes, los cristales se caracterizaron por facetas bien definidas, pero para los cristales formados con alto contenido de urea se encontró que las partículas eran en gran parte amorfas es apreciable que las nanoesferas de cerio presentaron una excelente estabilidad térmica.

Los nanorreactores fueron sintetizados con una técnica del tipo *top-down* mediante la impregnación a las esferas huecas con precursores metálicos dando como resultado nanopartículas de aproximadamente 5 nm dentro de las esferas de óxido de cerio las cuales no afectaron la estabilidad ni diámetro de las esferas. Se encontró que el contenido de partículas metálicas era proporcional con el tamaño de las nanoesferas, a mayor tamaño de esfera mayor era el contenido de nanopartículas metálicas y a su vez la estabilidad de las nanopartículas metálicas aumentó con el tamaño del cristal. Por su parte la actividad catalítica de los nanorreactores resulto ser mayor con el tamaño promedio de cristal de cerio.

Un resultado de gran importancia en la evaluación catalítica y la adsorción de 4-aminofenol en los nanorreactores es que al realizar una inyección de 4-aminofenol a la mezcla de reacción se obtuvo un cambio en el comportamiento de las absorbancias, el autor considera que la presencia de 4-aminofenol tiene *“un efecto negativo en la actividad catalítica de los nanorreactores”* por lo cual es necesario realizar estudios adicionales sobre los procesos oxidativos que ocurren por la presencia tanto del oxígeno disuelto como del oxígeno presente en las esferas.

1.1.5 Análisis de componentes principales

Mediante la técnica de Análisis de Componentes Principales (Principal Component Analysis o PCA), Aguirre Vega (2020) obtuvo resultados separados de cada componente presente durante el transcurso de la reacción de reducción del 4-nitrofenol, con tal información fue fácil monitorear la aparición y desaparición tanto de productos como de reactivos, así como la formación de intermediarios. En la Figura 4 se presenta una proyección de la metodología P.C.A en donde se aprecia la separación de los espectros individuales de los reactivos y productos obtenidos de una serie de espectros de UV-Vis durante la reacción de

reducción de 4-nitrofenol (a y b). Además, es posible identificar la aparición de 2 productos un azo-compuesto correspondiente a la ruta de condensación de la reacción y el 4-aminofenol producto de la ruta directa de la reacción. Es apreciable también que durante los primeros minutos de la reacción no es posible detectar la generación de productos, a este tiempo se le conoce como el tiempo de inducción, este tiempo de inducción se encuentra relacionado con el oxígeno disuelto presente en la solución de la reacción. Además de acuerdo con las observaciones de Aguirre, el tiempo de inducción de la reacción se encuentra ligado con el contenido de cerio de las cápsulas, a mayor contenido de cerio se presenta un tiempo mayor de inducción.

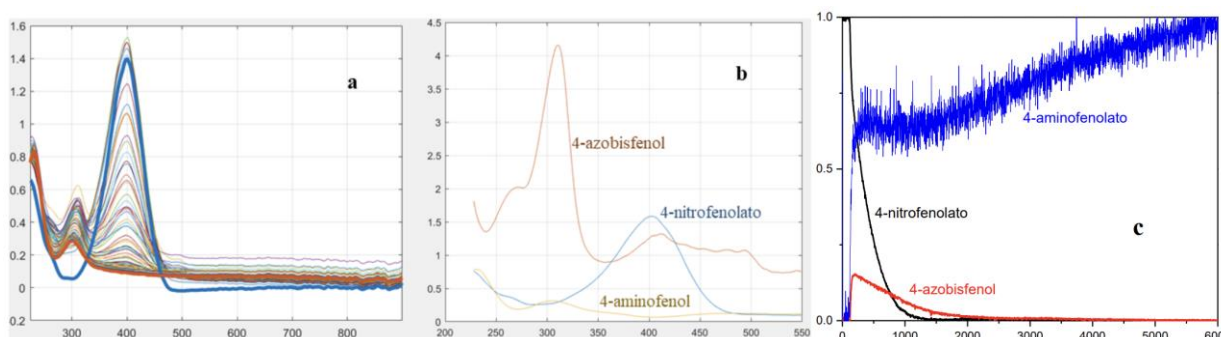


Figura 4. (a) Espectros de absorción de UV-Vis grabados durante la reducción de 4-nitrofenol, (b) Espectros de UV-Vis de la referencia para componentes de reacción en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol y (c) Dinámica de los perfiles de los componentes principales durante la reducción de 4-nitrofenol (Aguirre Vega, 2020).

Es esencial el denotar que los nanorreactores sintetizados presentaron un menor diámetro de cápsula y menor espesor de pared a comparación de los diámetros obtenidos por Guzmán Jiménez en 2018 por medio de la metodología hidrotermal. Se puede concluir que no solo el tamaño del dominio cristalino afecta al tiempo de inducción si no también el contenido de cerio, el oxígeno presente por el medio y el tipo de cápsula del nanorreactor.

1.1.6 Proceso de oxidación de 4-aminofenol a 4-nitrofenol

En 2020 Strachan y colaboradores (Strachan et al., 2020) propusieron un mecanismo que explique lo ocurrido en la reacción de reducción del 4-nitrofenol utilizando técnicas que permitan seguir de cerca a la reacción como lo son la espectrometría de masas y espectroscopía de ultravioleta-visible. El equipo de investigación a cargo de Maschmeyer repitieron uno de los experimentos del grupo de Neretina para determinar si su catalizador presentaba un periodo de inducción demostrando que en efecto la adición de oxígeno a la solución generaba un periodo de inducción significativo, esto fue confirmado nuevamente

mediante la adición de argón al sistema para saturarlo, obteniendo así que el tiempo de inducción desaparecía.

Con el fin de determinar si el ion 4-aminofenolato era oxidado a 4-nitrofenolato como lo propuso el grupo de Neretina sometieron una muestra de 4-aminofenol a las condiciones de reacción donde se adicionó oxígeno, sin embargo, no lograron detectar la presencia de 4-nitrofenol mediante las técnica de ultravioleta-visible ni espectrometría de masas, además los autores mencionan que no fue posible reducir el ion 4-aminofenolato a 4-nitrofenolato, cabe señalar que el grupo de investigación realizó la reacción en medio básico con hidróxido de sodio (NaOH) y nanopartículas de plata, por otra parte es conocido que el 4-aminofenol es inestable en solución acuosa y mayormente en medio básico por lo cual es de vital importancia realizar investigación adicional sobre otros materiales incluidos los nanorreactores, esto puesto que se conoce que el óxido de cerio tiene excelentes propiedades que permiten su uso en sistemas de oxidación y oxidación selectiva como se menciona por (Younis et al., 2016).

Durante la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol realizada por el grupo de Maschmeyer se encontró que durante el periodo de inducción el ion 4-aminofenolato era consumido, pero esto no necesariamente significa que se convierte a 4-nitrofenol, se menciona la conversión del ion nitrofenolato a otras especies, el mecanismo propuesto se presenta en la Figura 5.

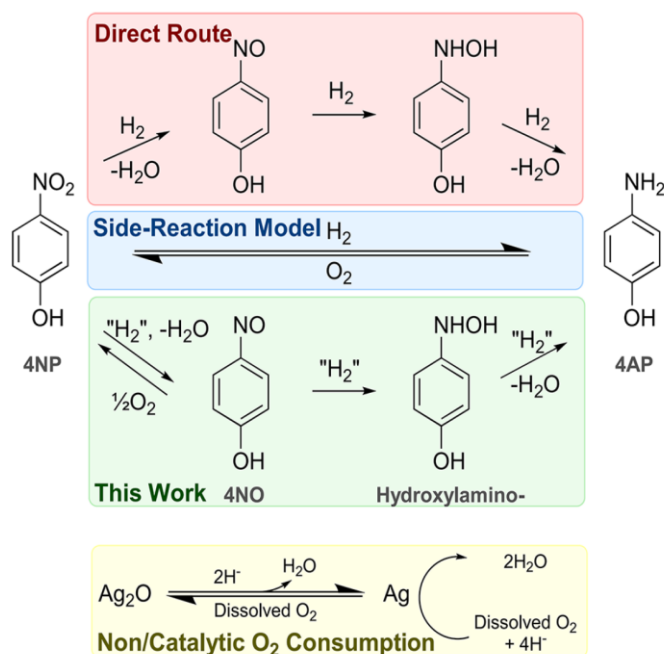


Figura 5. Comparación de los mecanismos de reacción por ruta directa, reacción secundaria (Menumorov et al., 2016; Neal et al., 2019) y los mecanismos propuestos por (Strachan et al., 2020)

En el sistema propuesto por el grupo de Maschmeyer los autores mencionan que no es posible identificar si el ion 4-nitrosfenol era oxidado a 4-nitrofenol esto debido a que los picos de absorbancia de ambos se traslapan, además los picos de absorción de hidroquinonas y benzoquinonas (productos secundarios de la oxidación de 4-aminofenol) aparecen en la misma región del espectro del 4-aminofenol lo cual dificultó dar una explicación del proceso. Los autores proponen que el ion 4-nitrosfenol es quien puede ser oxidado a 4-nitrofenol y el ion 4-aminofenolato no se regenera al ion 4-nitrosfenol durante el tiempo de inducción de la reducción de 4-nitrofenol. Otra hipótesis sugerida fue que el periodo de inducción también se encuentra vinculado con la reducción y oxidación de la superficie del catalizador, sin embargo, esto puede ocurrir en los catalizadores de plata, para los catalizadores de oro no funciona de esta forma ya que no hay formación del óxido sobre la superficie de la nanopartícula.

1.1.7 Resumen

De acuerdo con la literatura el periodo de inducción se encuentra relacionado fuertemente con la presencia del oxígeno disuelto en el medio de reacción, además tiene efectos sobre la aparición de intermediarios, además de la oxidación y la reducción del catalizador. Por otro lado, los autores indican que la cristalinidad y la cantidad de cerio en las esferas influye en la disminución o el aumento del tiempo de inducción. Es necesario identificar que ocurre en el proceso de oxidación del 4-aminofenol debido a que los resultados obtenidos hasta la actualidad no logran satisfacer el vacío en el conocimiento, en la actualidad nuevos materiales son desarrollados y los mecanismos propuestos pueden o no ser similares.

Para esta investigación fue necesario conocer los componentes de la reacción presentes en la oxidación del 4-aminofenol al utilizar nanorreactores como catalizadores ya que el uso de óxido de cerio presente en las cápsulas podría arrojar información de alto interés.

1.2 Hipótesis

Las cápsulas de óxidos de cerio y cerio-circonio tienen participación como fuentes de oxígeno activo permitiendo utilizar a los nanorreactores como catalizadores para la reacción de oxidación selectiva.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Evaluar los efectos de las cápsulas de los nanorreactores con núcleo de oro en la reacción de oxidación selectiva de 4-aminofenol.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Llevar a cabo la oxidación selectiva de 4-aminofenol monitoreada a través de la técnica UV-Vis *in-situ* en la presencia de nanorreactores: Au@CeO₂, Au@Ce_xZr_yO
2. Estudiar el efecto de las condiciones de reacción (temperatura, presencia del flujo del oxígeno y tipo de pretratamiento de los nanorreactores) al progreso de la oxidación selectiva del 4-aminofenol.
3. Evaluar la formación y descomposición de los intermediarios en la oxidación selectiva de 4-aminofenol mediante técnica P.C.A.

Capítulo 2. Metodología

La metodología propuesta fue dirigida al monitoreo de la reacción de oxidación selectiva del 4-aminofenol en la presencia de nanorreactores con cápsulas de diferente naturaleza, al estudio de los efectos que tiene la temperatura y el flujo de oxígeno, el evaluar el efecto de los pretratamientos de las cápsulas sobre la reacción de oxidación, además de la evaluación de formación y descomposición de intermediarios mediante el uso de una técnica de análisis de componentes principales. La presente fue separada para dar un panorama general de los experimentos realizados, tomando en consideración los materiales y las técnicas utilizadas, el arreglo experimental con el cual se llevaron a cabo los estudios y una explicación de los experimentos realizados.

2.1 Materiales

Los nanorreactores utilizados fueron sintetizados mediante la técnica de “*Spray Pyrolysis*” o rocío pirolítico, la cual consiste en producir gotas de solución precursora mediante un atomizador ultrasónico, para llevarlas con un gas de arrastre (aire) a través de un horno tubular con nueve zonas de calentamiento, donde cada gota experimenta cambios por efecto de la temperatura hasta formar un nanoreactor, para al final ser capturadas en una trampa fría para su recolección. Los precursores que se utilizan para la síntesis de los nanorreactores se presentan a continuación: para la formación de los núcleos se hace uso de Ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_{4x}3\text{H}_2\text{O}$, Alfa-Aesar) y Ácido cítrico trisódico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, Sigma Aldrich), las cápsulas de óxido de cerio se forman a partir de nitrato de cerio (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_36\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), para las cápsulas de mezclas de óxidos de cerio y zirconio se utiliza el mismo precursor para las cápsulas de óxido de cerio y además Oxinitrato de circonio hidratado ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_26\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich), los precursor se estabilizan con Glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, Sigma Aldrich).

2.2 Técnicas de análisis

Debido a las propiedades de los reactivos, catalizadores y productos esperados se utilizaron dos técnicas capaces de poder apreciar los cambios presentes a lo largo de las reacciones de oxidación y reducción, la primera siendo la técnica de espectroscopía de ultravioleta visible que aprovecha las diferencias en la estructura química de los materiales utilizados. Segundo, debido a la complejidad y cantidad de

información que se puede obtener por medio de esta técnica se hizo uso de una herramienta de análisis de datos compleja pero que mejora la obtención de información relevante, Análisis de Componentes Principales (PCA).

2.2.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Dentro de las principales técnicas de análisis utilizadas en el desarrollo de la investigación de este proyecto se tiene a la espectroscopía de ultravioleta-visible, la cual es una técnica analítica que permite medir la cantidad de longitudes de onda de luz ultravioleta-visible discretas absorbidas o transmitidas por las muestras irradiadas. La técnica se basa en el uso de fotones de la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético comprendiendo desde la región del ultravioleta lejano de 10 nm hasta la región cercana al infrarrojo a 780 nm. La absorción de esta radiación causa la promoción o excitación de un electrón a un estado de mayor energía. Los electrones que son excitados al absorber esta radiación en una frecuencia específica son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos observados en los espectros de absorción son una correlación con los distintos tipos de enlaces presentes en los compuestos de la muestra.

Mediante esta técnica las señales que se obtuvieron corresponden a tres tipos de transiciones, la primera siendo las transiciones sigma a sigma de antienlace ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) presentes en sustancias que contienen enlaces sencillos como los de carbono-hidrógeno (C-H) o carbono-carbono (C-C), las segundas son las transiciones "n" a sigma de antienlace ($n \rightarrow \sigma^*$) presentes en átomos con pares de electrones libres, las terceras son las transiciones de "n" a pi de antienlace ($n \rightarrow \pi^*$) que son consideradas de baja probabilidad pero que ocurren en compuestos con doble enlace entre heteroátomos (C=O, C=S, N=O) y de pi a pi de antienlace ($\pi \rightarrow \pi^*$) las cuales se encuentran presentes en sustancias con enlaces dobles o triples como los compuestos con anillos aromáticos (Akash y Rehman, 2020).

La técnica proporcionó información relevante sobre los efectos de transiciones en los nanomateriales como la resonancia plasmónica de superficie, permitiendo además conocer los efectos cinéticos de la nanoestructura. Además de ser posible complementar los resultados mediante el uso de la ley de Lambert-Beer, la cual permite conocer la concentración de sustancias presentes correlacionando la intensidad del haz de luz incidente con la intensidad de la luz transmitida.

2.2.2 Análisis de componentes principales

La técnica de espectroscopía UV-Vis es empleada para monitorear la transformación de los reactivos durante una reacción química. El equipo utilizado en el presente proyecto permite seguir la reacción, y tomar espectros del avance de reacción cada dos segundos. De tal forma que se realiza el registro frecuente de los espectros de una reacción que puede acumular miles de ellos. Considerando que cada espectro contiene más de 1000 valores que describen la absorción de la luz a diversas longitudes de onda dentro del rango de 180 a 1100 nm, su grabación durante la reacción genera una gran cantidad de datos que deben analizarse posteriormente para entender el comportamiento de los reactantes.

Para agilizar el cálculo de las curvas de cambios en la concentración de reactivos y determinar los parámetros cinéticos, es posible el reducir la cantidad de datos, por ejemplo, una estrategia es el disminuir el número de longitudes de onda consideradas al observar los cambios en la absorción de la luz. No obstante, esta aproximación conlleva la pérdida de información sobre partes extensas del espectro, excluyendo posibles intermediarios químicos que podrían surgir y desaparecer en rutas múltiples de la reacción.

Una alternativa más confiable para reducir la cantidad de datos al estudiar los cambios de los espectros de absorción durante una reacción es el Análisis de Componentes Principales. Este método permite disminuir la dimensionalidad del conjunto de datos sin perder la información, es decir, convierte más de 1000 valores por espectro en unos pocos números o coeficientes que cambian en el tiempo de forma sincrónica con el espectro original. Además, el número de estos coeficientes generalmente no supera la cantidad de reactantes involucrados en la reacción, abarcando tanto los reactivos iniciales como los productos.

La posibilidad de reducción de datos se da debido al número limitado de sustancias químicas que participan en la reacción. Por ejemplo, al variar las concentraciones de los reactivos, la absorción de luz de la solución cambia en toda la gama de longitudes de onda conforme a los espectros de absorción de estas sustancias. En el PCA, el análisis estadístico de los datos obtenidos por los cambios en el espectro de absorción total de una solución permite el identificar cambios consistentes en diversas longitudes de onda y poder separar el espectro de absorción total en componentes distintos. Esta herramienta es especialmente útil en bases de datos con un elevado número de variables, minimizando la pérdida de información crucial. Cada componente resultante es una combinación lineal de variables originales y son

mutuamente independientes (Abdi & Williams, 2010a), se podrá encontrar más información sobre el funcionamiento de la técnica en el Anexo A.

En el área de la ciencia es posible obtener información sobre los componentes en una reacción mediante la técnica de PCA a partir de la información obtenida por los diversos análisis espectrométricos, es posible monitorear el comportamiento de cada componente a lo largo de la reacción, permitiendo así identificar aparición o desaparición de los componentes de la reacción, productos, reactivos e intermediarios.

Mediante la técnica de PCA aplicada a los datos obtenidos de la espectroscopía UV-Vis es posible la identificación de compuestos que absorben en regiones similares del espectro pudiendo así discernir sobre los intermediarios presentes a lo largo de la reacción, en la Figura 6 (Strachan et al., 2020) presentan espectros de absorción de productos y posibles intermediarios para 4-aminofenol, la identificación de la presencia de estos compuestos es compleja si solo se utilizase el análisis de UV-Vis debido al traslape de los espectros debido a que muchos de ellos absorben en la misma región del espectro, sin embargo mediante un análisis de los datos por la técnica PCA estos datos fueron separados para lograr identificar su presencia en la reacción.

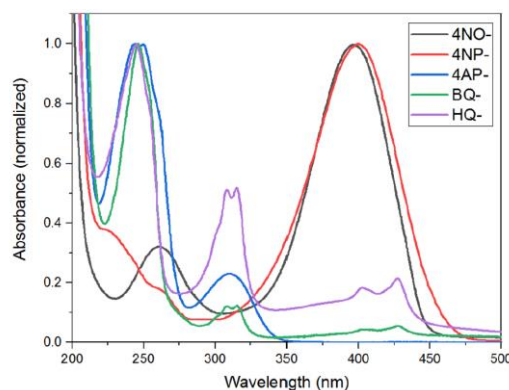


Figura 6. Espectros de absorción de 4-nitrosufenolato (negro), 4-nitrofenolato (rojo), 4-aminofenolato (azul), benzoquinonas (verde) e hidroquinonas (morado) (Strachan et al., 2020).

El software que se utilizó para el estudio de los datos estadísticos arrojados por la espectroscopía fue desarrollado por el Dr. Serguei Miridonov del departamento de óptica del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE). El software fue creado y modificado para analizar las reacciones de oxidación de 4-aminofenol y de 4-nitrosufenol, además de las reducciones de 4-nitrofenol y 4-nitrosufenol, el software arroja diagramas de vectores de los resultados de los análisis realizados a los espectros de las reacciones, en los diagramas se ilustra el paso de la reacción a través del tiempo y a diversas longitudes de onda permitiendo identificar cambios de concentración, tiempos de

inducción y aparición de intermediarios, en la Figura 7 se muestra un diagrama de vectores típico para la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

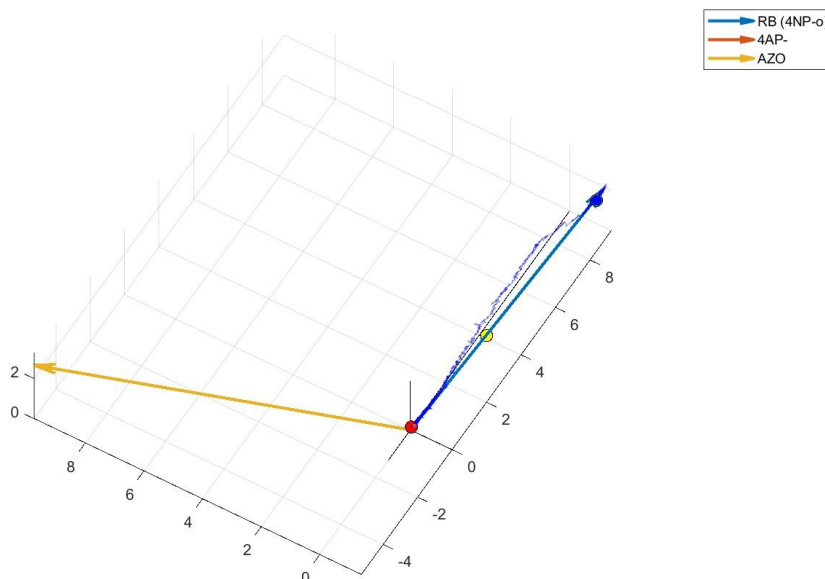


Figura 7. Diagrama de vectores característico para la técnica de PCA para la reacción de reducción de 4-nitrofenol catalizada con Au/Al₂O₃.

Para demostrar el mecanismo, así como los posibles intermediarios en la oxidación completa del 4-aminofenol a 4-nitrofenol se hizo uso de una herramienta proporcionada por el sistema PCA, los diagramas de vectores, los cuales reflejan las trayectorias que sigue la reacción con cada uno de los componentes presentes, este método es de gran ayuda para identificar la generación de intermediarios como el 4-azobisfenol, quinonas e hidroquinonas o si ocurre la reacción de oxidación completa, un diagrama típico de vectores para la reducción de 4-nitrofenol se presenta en la Figura 8.

En los diagramas de vectores se puede identificar como progresa la reacción, si ocurre de manera directa o indirecta, como se muestra en la Figura 9 donde en el caso de la reducción de 4-nitrofenol es apreciable que en la corrida 1 hay una mayor participación de la ruta indirecta, esto debido al movimiento en el eje perteneciente a 4-azobisfenol. Así mismo, es observable que a medida que crece el número de corridas hasta llegar a la quinta la participación con mayor impacto es la ruta directa de la reacción debido a que la presencia de intermediarios no es apreciable a diferencia de las cuatro anteriores donde se detectan rutas alternas en la reacción en mayor contenido.

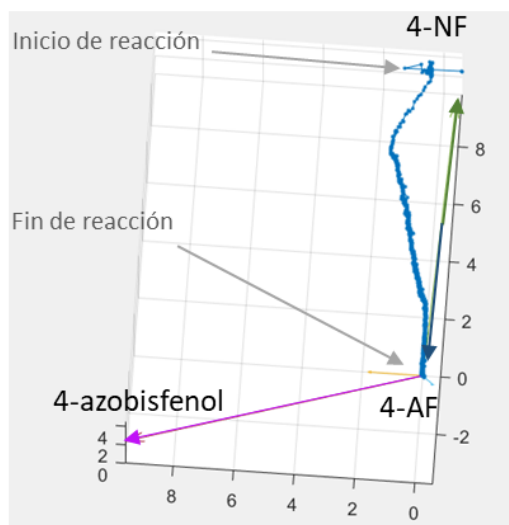


Figura 8. Diagrama de vectores para la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol catalizada con Au@CeO₂ (Aguirre Vega, 2020).

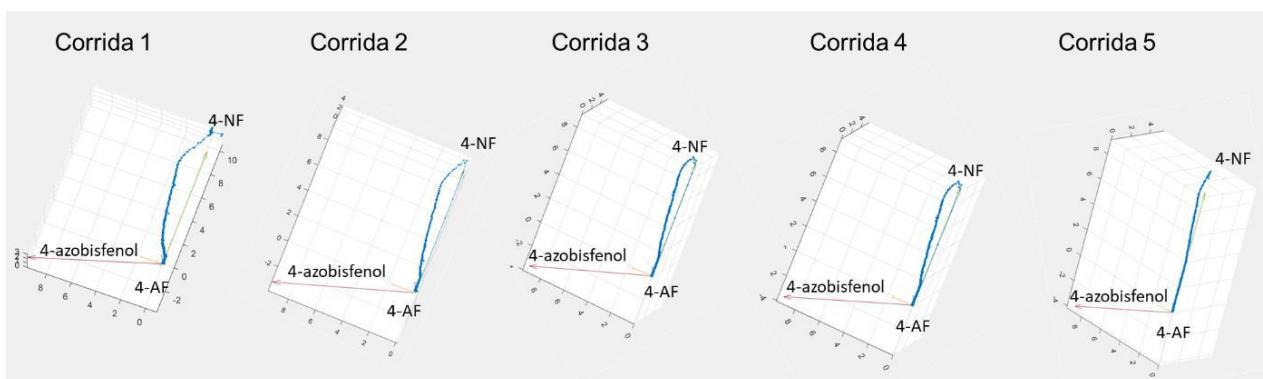


Figura 9. Diagrama de dinámica de la reacción para diferente número de corridas en la reducción de 4-nitrofenol catalizada mediante nanorreactores del tipo Au@CeZrO 3-0.7 (Aguirre Vega, 2020).

2.3 Metodología Experimental

2.3.1 Arreglo experimental

Para llevar a cabo las reacciones y la toma de muestras se presenta en la Figura 10 un diagrama del sistema *in-situ* utilizado en el análisis por espectroscopía ultravioleta-visible donde se utilizó una fuente de luz AvaLight-DHS conectado a una cámara de oscuridad CUV-UV/VIS-TC por medio de fibras ópticas que atravesaron hasta un espectrofotómetro AvaSpec-ULS2048 pudiendo utilizar una computadora con el software propietario de Avantes para la recolección de datos. El sistema de porta muestra o reactor consistió en una celda óptica de cuarzo de 1 cm de espesor con volumen de 4 ml, el sistema de reacción

se mantuvo en agitación constante para garantizar la nula influencia de la difusión externa, por otra parte, la difusión interna no se consideró como un problema debido al tamaño de los nanorreactores.

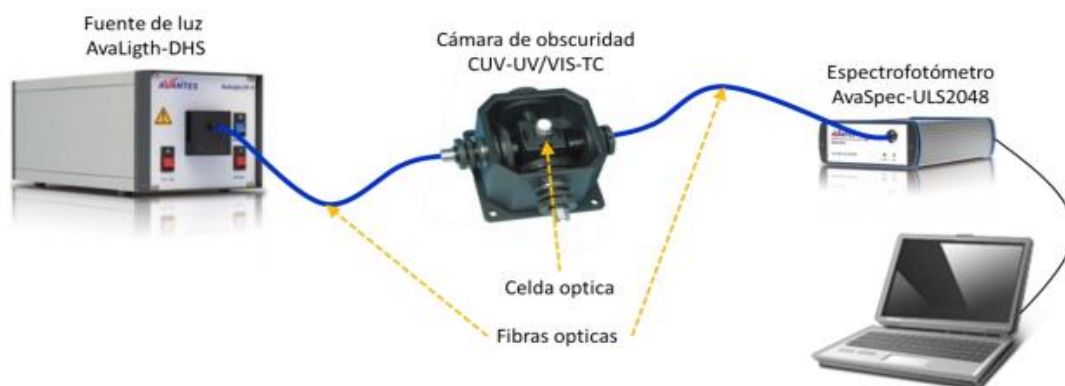


Figura 10. Arreglo del sistema espectroscopía de ultravioleta visible para evaluaciones de actividad catalítica in-situ.

2.3.2 Pruebas de actividad de los nanorreactores en la reducción de 4-nitrofenol

Para determinar la actividad de los nanorreactores utilizados y comprobar su viabilidad en la reacción de oxidación de 4-aminofenol, se realizaron las pruebas correspondientes. Estas pruebas consistieron en utilizar los nanorreactores de oro con cápsulas diversas en reacciones de reducción de 4-nitrofenol en una solución 30 mM adicionando a una celda de cuarzo de 4mL un volumen de 10 μ L de solución de 4-nitrofenol en 3700 μ L de solución de NaBH_4 100 mM (0.0567 g en 15 mL de agua desionizada) y 260 μ L de agua desionizada, esta mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante a 1200 RPM y temperatura controlada de 25 $^\circ\text{C}$ para garantizar que no solo la mezcla si no también la reacción se encuentre lo más homogénea posible evitando gradientes de concentración y de temperatura. La mezcla de reacción fue monitoreada tomando espectros cada 15 segundos durante 15 minutos para asegurar que esta mezcla no sufriera cambios que pudiesen afectar a las mediciones posteriores. Al inicio del análisis experimental a la mezcla de reacción se adicionó una alícuota de 30 μ L de solución de nanorreactores (1.4 mg en 1mL de agua desionizada) previamente dispersados mediante ultrasonido por 15 minutos. Se monitoreo la reacción de reducción de 4-nitrofenol mediante el arreglo experimental mostrado en la sección 2.3.1, tomando espectros cada 2 segundos hasta el término de la reacción. La actividad de los nanorreactores se evaluó mediante el uso de la técnica de Análisis de Componentes Principales, por medio de la cual, los espectros de UV-Vis obtenidos mediante el arreglo experimental fueron procesados para separar los componentes principales de la reacción.

2.4 Inyecciones de aire durante la reducción de 4-nitrofenol

Derivado de los experimentos realizados por Menumero en 2016 se origina la incertidumbre por conocer la reproducibilidad de estos en presencia de catalizadores propios ya que estos poseen características que son apropiadas para reacciones de oxidación, se propuso reproducir el experimento mediante el uso de nanorreactores en condiciones de temperatura y agitación controladas, se llevó a cabo la reacción de reducción de 4-nitrofenol como se describe en el apartado 2.3.2. A diferencia de la reacción de reducción ya estandarizada, a esta se le hicieron inyecciones de un volumen de 3 mL de aire durante 10 segundos cada 8 minutos hasta el término de la reacción. Un aspecto fundamental que se tuvo que considerar en el procesado de datos fue la inyección de aire, debido a que en los experimentos originales de Menumero se realizó una inyección de oxígeno, pero en nuestros experimentos la inyección fue de aire.

2.5 Pruebas de estabilidad de 4-aminofenol

Un aspecto de vital importancia a considerar fue la estabilidad del 4-aminofenol en solución acuosa debido a la posibilidad latente de descomposición de la molécula. La solución de 4-aminofenol utilizada para las pruebas fue preparada a una concentración de 3 milimolar (3mM) aforada a 4 mL utilizando agua desionizada, previamente burbujeada 15 minutos con argón para garantizar la remoción completa del oxígeno disuelto.

Las pruebas de estabilidad se realizaron debido al interés por descartar la influencia del haz de luz incidente y una atmósfera de aire en la reacción de oxidación del 4-aminofenol, esto se realizó adicionando a una celda de cuarzo de 4 mL un volumen de 3900 μ L de agua y 100 μ L de solución recién preparada de 4-aminofenol a 25°C y 35°C a 1200 RPM, monitoreando de dos formas este proceso con el arreglo experimental de la sección 2.3. En la primera, se tomaron mediciones continuas cuando la muestra era irradiada constantemente por aproximadamente 12 horas, mientras que en la segunda (realizada a 35°C) se tomaron mediciones al inicio de la mezcla y al final del tiempo designado bloqueando el haz de luz incidente con una rejilla preinstalada en el equipo utilizado, ya que esto podría dar indicios sobre descartar los efectos de la descomposición de la molécula por efectos de la luz ultravioleta del equipo de medición. Estos experimentos fueron clave para determinar los posibles efectos adversos en la estabilidad de la molécula durante las pruebas posteriores.

2.6 Oxidación de 4-aminofenol

Los nanorreactores que presentaron actividad se utilizaron en la reacción de oxidación selectiva de 4-aminofenol siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

Se preparó una mezcla de reacción utilizando 100 μL de una solución de 4-aminofenol (3 mM) en una celda de cuarzo con 3870 μL de agua desionizada bajo agitación constante a una velocidad de 1200 RPM manteniendo la temperatura del agua a 25 °C. Utilizando el arreglo experimental descrito en este documento se tomaron muestras cada 15 segundos durante 15 minutos, posteriormente se adicionó a la mezcla de reacción una alícuota de 30 μL de una suspensión de la muestra de nanorreactores (1.4 mg en 1 mL), monitoreando la reacción mediante la toma de espectros cada 2, 15 y 30 segundos, hasta un tiempo máximo de 16 horas o hasta alcanzar el punto de máxima absorbancia de los productos.

2.7 Oxidación de 4-nitrosfenol

Dado de que en la literatura se exhibe que el 4-aminofenol no puede ser oxidado hasta 4-nitrofenol debido a la presencia de productos intermediarios más probables como 4-benzoquinona y 4-hidroquinona, surge la necesidad de comprobar el intermediario que pueda ser oxidado a 4-nitrofenol. Se propuso al 4-nitrosfenol, este intermediario de la reacción de oxidación de 4-nitrofenol se diferencia en la ausencia de un oxígeno en el grupo nitro característico al 4-nitrofenol. El procedimiento por el cual se llevó a cabo la reacción se describe a continuación. A una cubeta de cuarzo se adicionaron 70 μL de una solución de 4-nitrosfenol de concentración conocida (3 mM) y 3900 μL de agua desionizada previamente burbujeada con argón a 1200 RPM durante 15 minutos monitoreando cada 15 segundos la estabilidad de la mezcla manteniendo la temperatura constante a 25 °C. Pasado este tiempo se adicionaron 30 μL de solución de nanorreactores (1.4 mg en 1 mL de agua desionizada previamente burbujeada con argón), se monitore la reacción generada tomando espectros cada 15 segundos durante el transcurso de la reacción hasta el final de esta.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Pruebas de actividad

Se realizaron dos pruebas para evaluar la actividad de los nanorreactores, la reducción de 4-nitrofenol y la reducción de 4-nitrosfenol. El último permite establecer el paso limitante de la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

3.1.1 Reducción de 4-Nitrofenol

Las pruebas de reducción de 4-nitrofenol mostraron una actividad considerable para los nanorreactores con cápsulas óxido de cerio (Au@CeO_2) preparadas en 2019, con cápsulas de mezcla de óxidos de cerio y circonio en distintas relaciones (Au@CeZrO 1-1, 1-2 y 1-3) preparadas en 2019 y muestras recién preparadas de nanorreactores del tipo Au@CeO_2 . Resultados para la muestra Au@CeO_2 se presentan en la Figura 11.

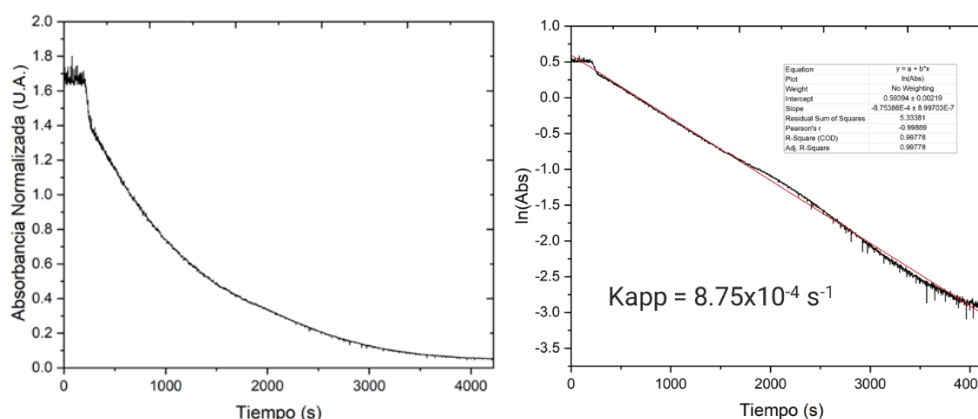


Figura 11. Absorción a 400 nm normalizada (izquierda) y en forma logarítmica (derecha) durante el transcurso de la reducción de 4-nitrofenol en presencia de nanorreactores del tipo Au@CeO_2 .

Se llevaron a cabo pruebas adicionales de reducción de 4-nitrofenol, mediante el uso de catalizadores soportados de $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ que presentaron actividades mucho mayores a los nanorreactores. En la Figura 12 del lado izquierdo, se observa la intensidad de absorción del pico característico de 4-aminofenol a 300 nm, se puede observar una disminución considerable en el tiempo del consumo total del reactivo a comparación de los nanorreactores. A su vez, en la Figura 12 del lado derecho se observa el gráfico con el

que se hace el cálculo de la constante aparente, mostrando una constante más grande en comparación con la obtenida al utilizar los nanorreactores en el mismo proceso químico.

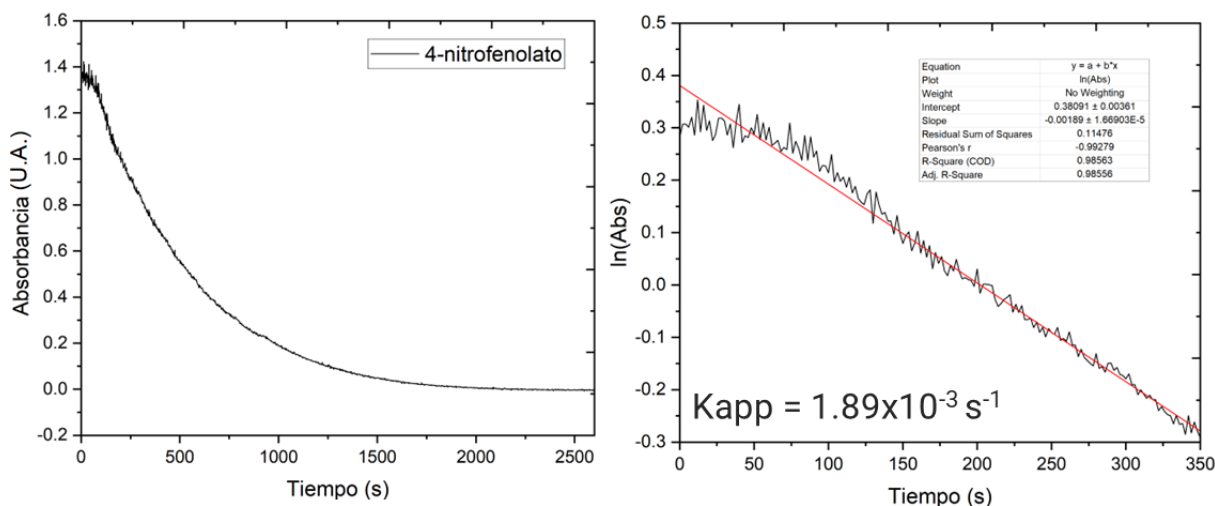


Figura 12. Absorción a 400 nm normalizada (izquierda) y en forma logarítmica (derecha) durante el transcurso de la reducción de 4-nitrofenol en presencia de Au/Al₂O₃.

3.1.2 Reducción de 4-Nitrosfenol

La reacción de reducción de 4-nitrosfenol en presencia de nanorreactores mostró una disminución considerable en el tiempo en el que se llevaba a cabo la reducción completa. Se determinaron las constantes aparentes a lo largo de tres corridas de la reacción, mostrando una constante de $8.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, a su vez durante las corridas posteriores, en donde mediante reinyecciones de 4-nitrosfenol al medio de reacción se observó el cambios gradual en la actividad, mostrando que para la tercer corrida (Figura 13 c) el tiempo en el cual se llevaba a cabo la reacción aumentó, este efecto se aprecia con la disminución del valor de la constante aparente de velocidad.

Utilizando el catalizador del tipo Au/Al₂O₃ en la reducción de 4-nitrosfenol se encontró un comportamiento similar, pudiendo transformar el reactivo en su totalidad a 4-aminofenolato en un periodo menor en comparación con los nanorreactores con cápsulas de óxido de cerio (Au@CeO₂). Como se aprecia en la Figura 14 la constante de velocidad aparente es de un orden de magnitud más grande en comparación con los nanorreactores. La diferencia en la actividad indica que el paso determinante en la reacción es la transformación de 4-nitrosfenol.

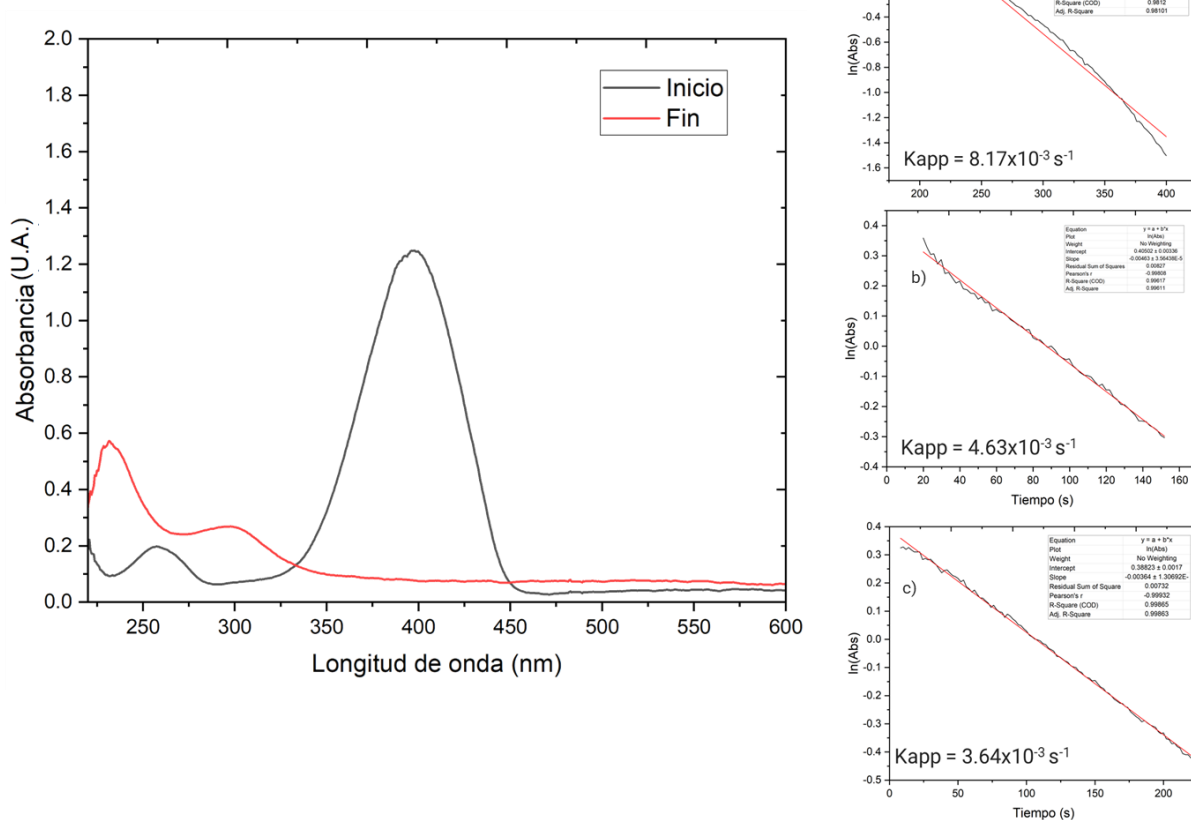


Figura 13. Espectro de UV-Vis del inicio y final de la reducción de 4-nitrosfenol (izquierda); pruebas de actividad de los nanorreactores en la reducción de 4-Nitrosfenol en presencia de Au@CeO₂ (derecha) a) primera corrida b) segunda corrida y c) tercera corrida.

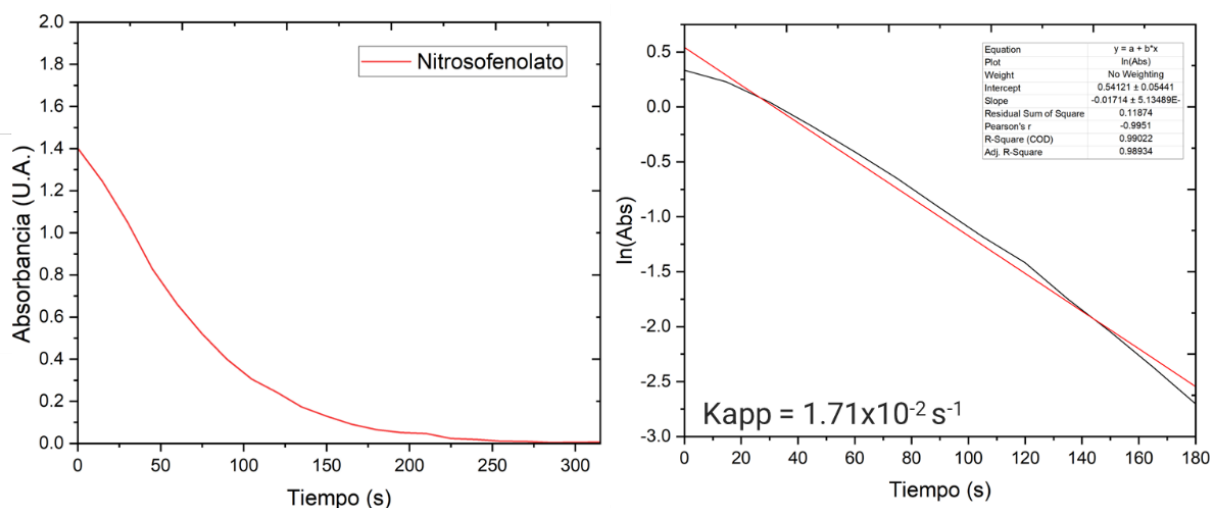


Figura 14. Absorción normalizada a 398 nm (izquierda) y en forma logarítmica (derecha), durante el transcurso de la reducción de 4-nitrosfenol catalizada con Au/Al₂O₃ a 25°C.

3.2 Efecto de la inyección de aire en la reducción de 4-nitrofenol en presencia de catalizador

Los efectos de la inyección de aire durante la reducción de 4-nitrofenol, fueron evaluados prestando atención a los cambios que ocurrieron en el pico máximo del espectro de absorción del 4-nitrofenol (400 nm). Los resultados muestran aumentos en la absorción del componente a 400 nm, durante la inyección de aire a la muestra de reacción (Figura 15), seguido por un periodo corto donde la reacción procede a avanzar de forma más lenta para después continuar con la reducción del 4-nitrofenol, este comportamiento se presenta con cada inyección de aire, pudiendo observar a demás que, a medida que el contenido total de 4-nitrofenol disminuye, los efectos se perciben en proporciones menores.

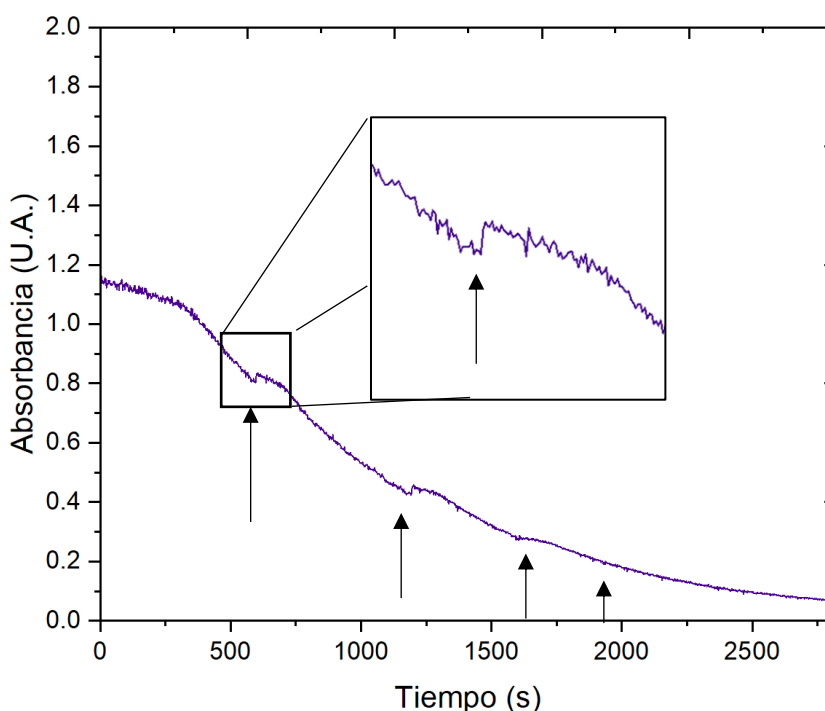


Figura 15. Cambio de la absorbancia a 400 nm durante la reducción de 4-nitrofenol en presencia del nanorreactor Au@CeZrO 1-1. Los momentos de las inyecciones de aire (3 cm^3) se encuentran marcados con flechas.

La dinámica de transformación de reactivos a productos de la Figura 16 corresponde a la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, y se compone de los espectros grabados durante la reducción. Mediante la técnica de PCA se determinó el contenido y la participación de cada componente presente en la reacción de acuerdo con la Figura 17, donde se aprecian los puntos de inyección de oxígeno y los efectos que provoca no solo en el 4-nitrofenolato si no también en el 4-aminofenolato, pudiéndose observar mesetas

donde por un periodo de tiempo el contenido de 4-aminofenolato se mantiene constante y después disminuye, así como en el 4-nitrofenolato el contenido a la par aumenta al momento de la inyección de aire. El análisis de componentes principales muestra en forma gráfica los valores pertenecientes a un error relativo que indica la presencia de un componente que no se encuentra registrado en la base de datos utilizada para el análisis; sin embargo, por la naturaleza de la reacción este error se puede determinar cómo perteneciente a la presencia de 4-azobisfenol, un intermediario que aparece por la condensación de intermediarios en la reducción de 4-nitrofenol.

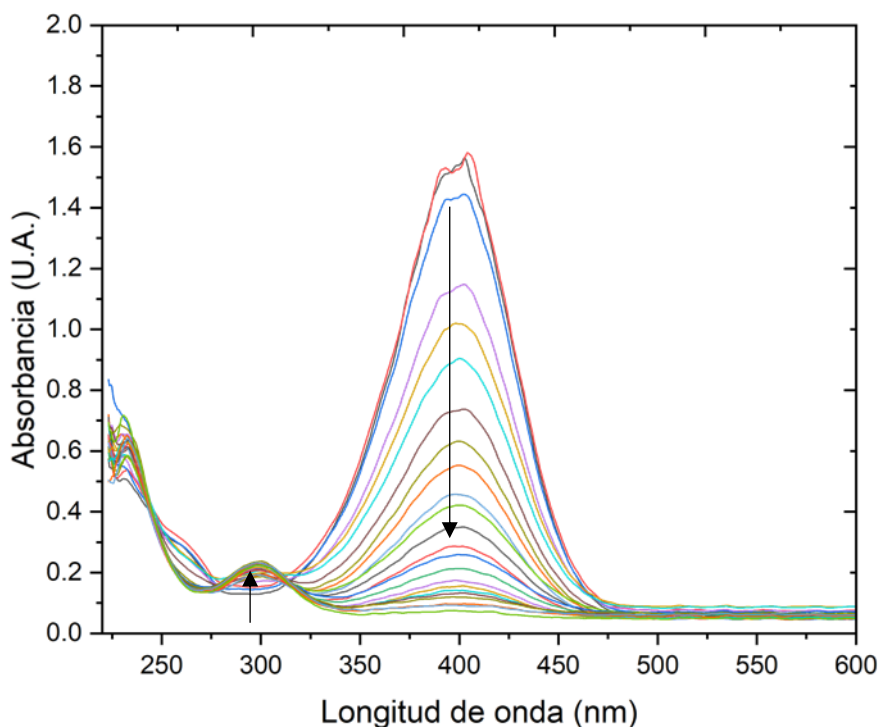


Figura 16. Espectros de UV-Vis grabados durante la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol en la presencia de borohidruro y nanorreactores del tipo Au@CeZrO 1-1.

Utilizando una de las funciones de la técnica de PCA se obtuvo la gráfica de vectores presentada en la Figura 18, esta gráfica representa la ruta que toma la reacción desde el inicio en cuanto el catalizador es inyectado (punto rojo), hasta el final de la reacción donde el 4-nitrofenolato es convertido por completo en 4-aminofenolato (punto amarillo). También, se identifica que la reacción no sigue una trayectoria lineal como se esperaría de una reacción que va de un reactivo inicial A, hasta un producto B. Durante la trayectoria de la reacción, el vector se desvía ligeramente en puntos específicos relacionados con la inyección de aire pudiendo definir que existe un efecto de re-oxidación. Menumero propone que el intermediario re-oxidado a 4-nitrofenol es el 4-nitrosfenol y no ocurre una re-oxidación de 4-aminofenol

a 4-nitrofenol, esto propició a la investigación a definir los productos relacionados a la oxidación de 4-aminofenol, así como el efecto de los nanorreactores en esta reacción.

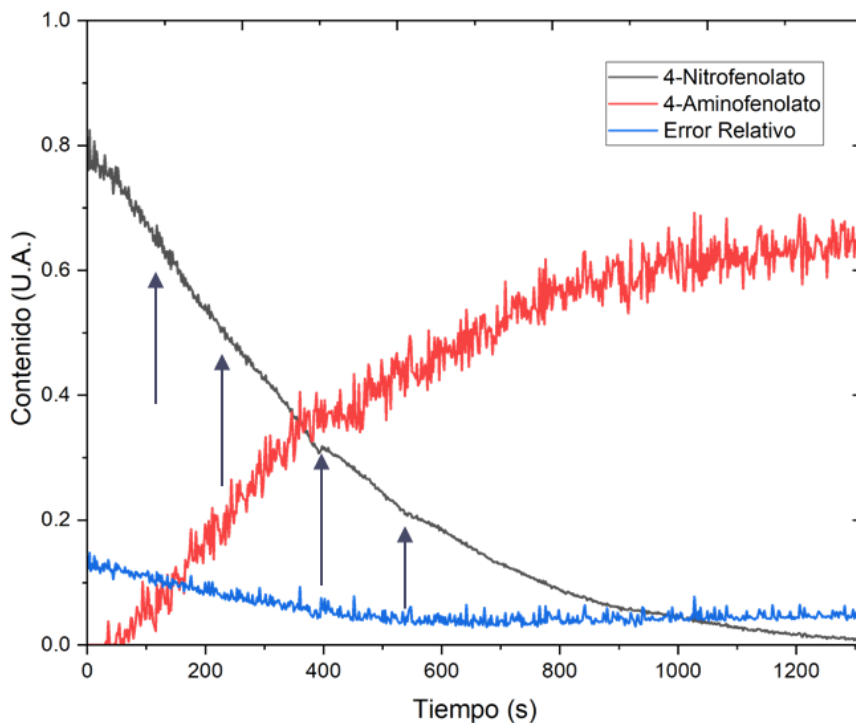


Figura 17. Perfiles de los componentes principales de la reacción de reducción de 4-nitrofenol en presencia de nanorreactores del tipo Au@CeZrO 1-1, las flechas indican el momento de la inyección de aire intermitente.

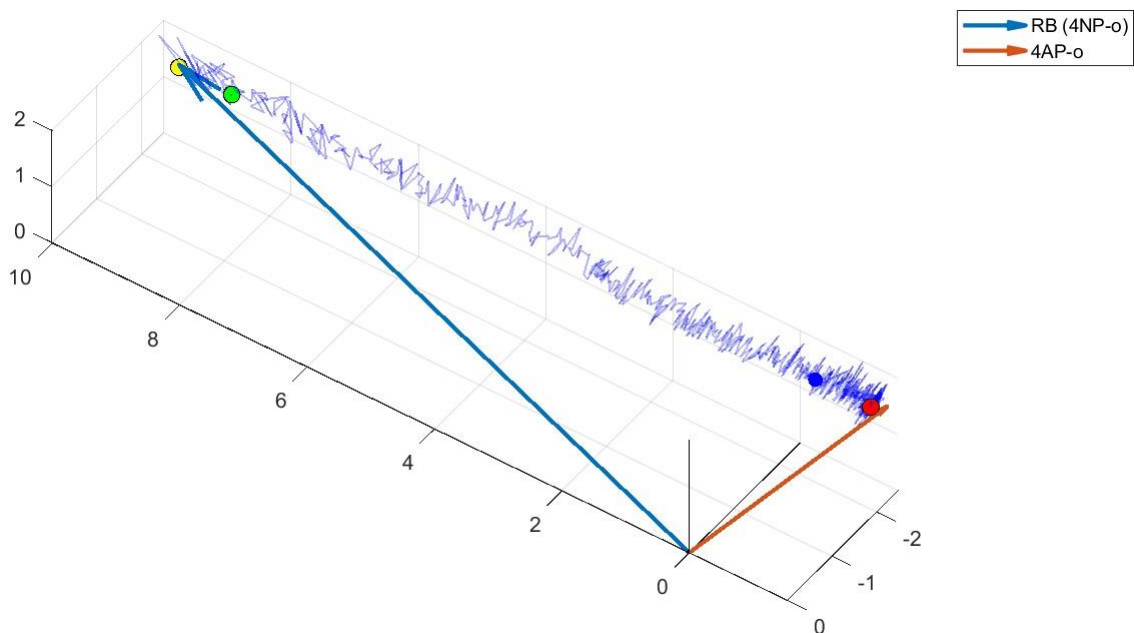


Figura 18. Gráfico de vectores de la trayectoria de la reacción de reducción de 4-nitrofenol en presencia de catalizador del tipo Au@CeZrO 1-1 y adición intermitente de aire.

3.3 4-Aminofenol

3.3.1 Oxidación de 4-Aminofenol

Los resultados de la sección 3.2 dieron pie a experimentar con las reacciones de oxidación de 4-aminofenol utilizando los nanorreactores con presencia de especies de oxígeno activas en la cápsula.

3.3.1.1 Estabilidad del 4-Aminofenol

Un aspecto de vital importancia para la investigación fue el determinar la estabilidad del 4-aminofenol en condiciones de reacción. Durante el análisis de la estabilidad del 4-aminofenol, se observó el comportamiento en condiciones donde el reactivo se encontraba en solución bajo agitación constante sin ser irradiado por el haz de luz (Figura 19 a), apreciando la desaparición de los picos característicos del 4-aminofenol a 228 nm y 300 nm, a su vez utilizando una concentración menor del 70% de la concentración utilizada (70 μ L) y siendo irradiado continuamente (Figura 19 b) se identificaron algunos cambios significativos, uno de ellos el incremento de la absorbancia en un punto entre 250 nm y 275 nm, además de la aparición de otro componente entre 350 nm y 400 nm.

Se determinó como optimo el uso de los datos obtenidos de las muestras irradiadas continuamente debido a que los cambios ocurridos por el contacto constante con la luz ultravioleta-visible no son significativos y estos pueden ser excluidos.

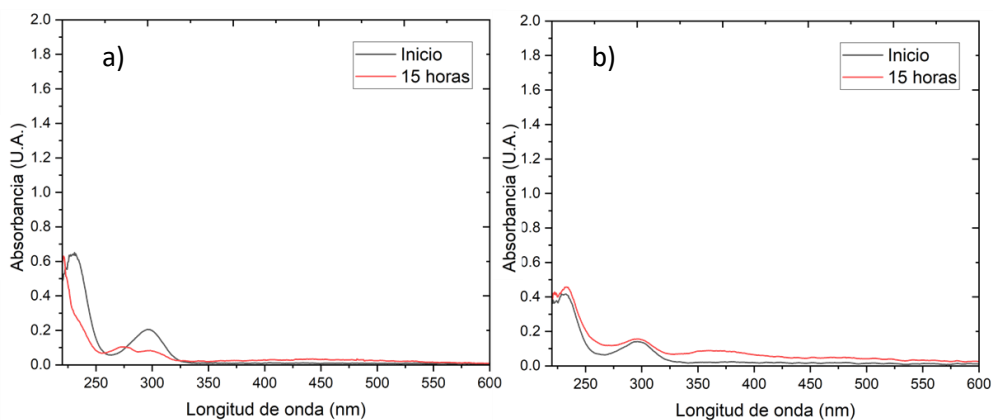


Figura 19. Espectros de UV-Vis grabados al inicio del experimento (color negro) y comparativa después de 15 horas (color rojo) para a) muestra irradiada dos veces al inicio y al final del periodo de 15 horas y b) muestra continuamente irradiada.

3.3.1.2 Oxidación de 4-Aminofenol en presencia constante de aire

Mediante la adición constante de aire a la mezcla de reacción que contenía agua y una alícuota de 4-aminofenol se identificó la facilidad para oxidar el 4-aminofenol por el contacto con el oxígeno disponible en la mezcla de aire; sin embargo, el espectro obtenido difiere con el del 4-nitrofenol, es decir la reacción de oxidación de 4-aminofenol en presencia de oxígeno genera un producto con características diferentes al 4-nitrofenol. En la Figura 20 se aprecia la dinámica de transformación del 4-aminofenol en presencia de inyección constante de aire, así como el aumento en la intensidad de un pico participante a 255 nm, a la par se observa que el pico localizado a 234 nm no sufre modificación alguna, mientras que el pico de 300 nm disminuye en intensidad a medida que aumenta la del pico principal.

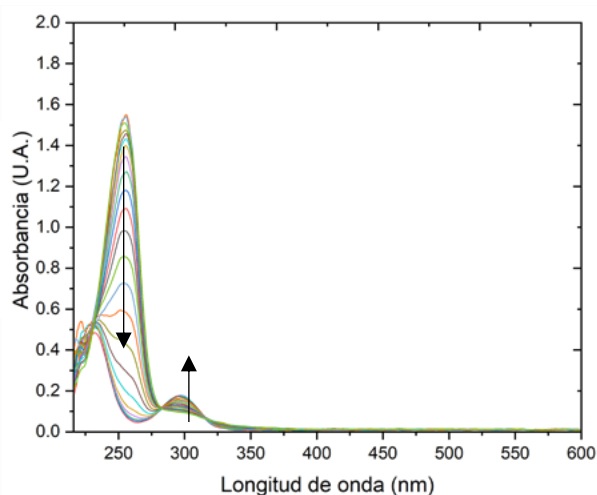


Figura 20. Espectros de UV-Vis grabados durante la transformación de 4-Aminofenol en presencia constante de aire, las flechas indican la dinámica del cambio.

El análisis de componentes principales presentado en la Figura 21 arrojó datos que muestran la aparición de un producto distinto al esperado, la p-benzoquinona. El gráfico de la dinámica de contenido muestra un comportamiento exponencial del componente de la p-benzoquinona, esta participación se encuentra influenciada por la inyección constante de aire que provoca la evaporación más rápida del agua que a su vez provoca que se concentre el producto. Así mismo, es fácil ver la disminución en el contenido de 4-aminofenol a medida que la reacción avanza hasta consumir o transformar el reactivo. La leyenda "error relativo" representa la diferencia entre el espectro real y la aproximación calculada mediante la sustitución de espectros de los reactivos conocidos. Los datos obtenidos del análisis de componentes principales fueron cotejados con espectros obtenidos en la literatura y espectros obtenidos de muestras comerciales como lo fue para la p-benzoquinona como se muestra en la Figura 22.

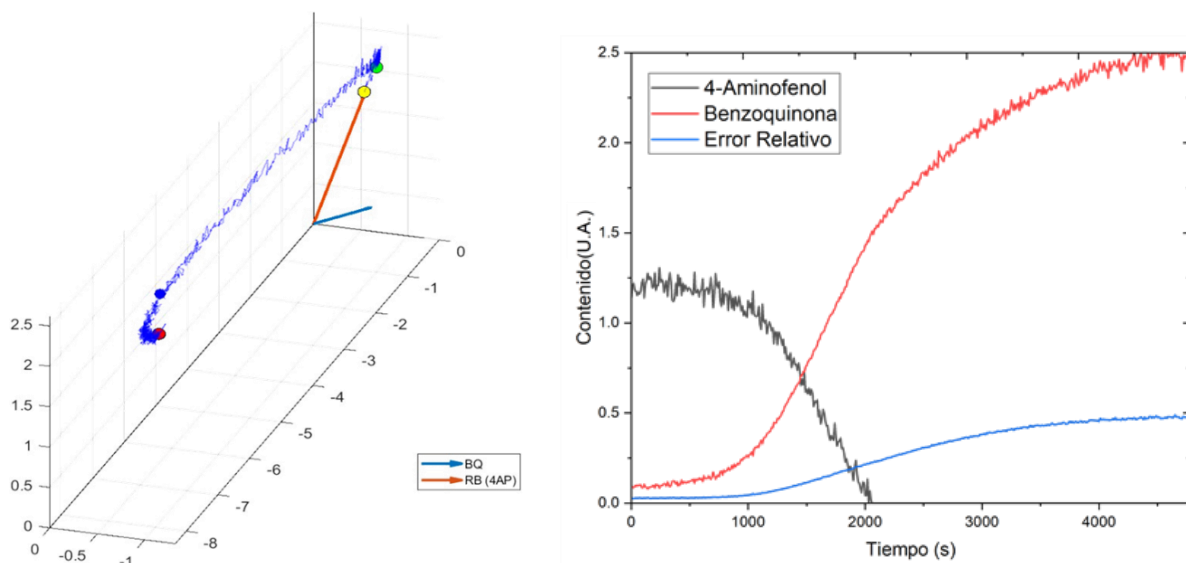


Figura 21. Análisis Componentes Principales de la dinámica del contenido de la transformación del 4-Aminofenol en presencia constante de aire.

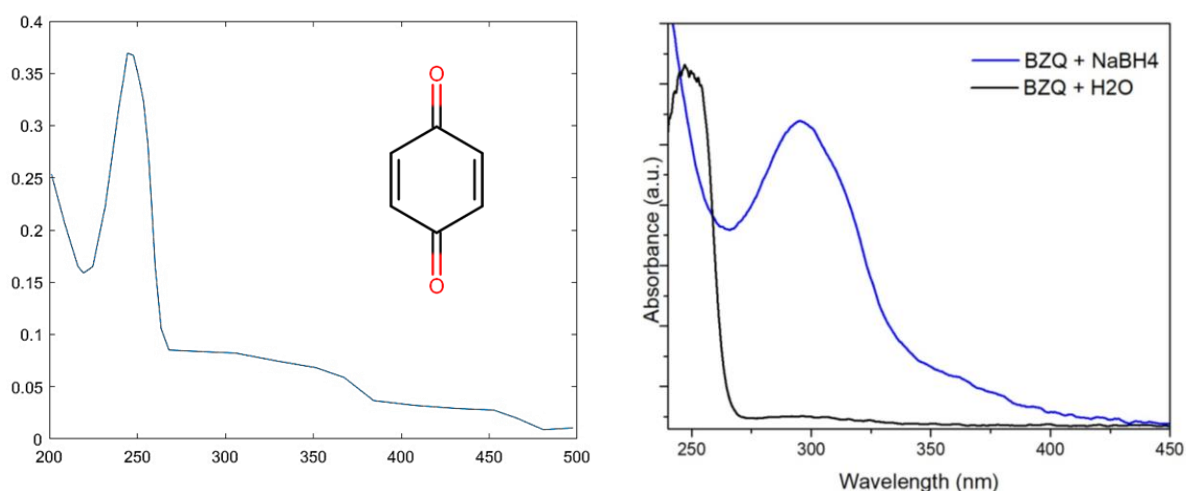


Figura 22. Espectros de UV-Vis de p-benzoquinona de la literatura (izquierda) y de muestra comercial (derecha).

3.3.1.3 Oxidación de 4-Aminofenol en presencia de Au/Al₂O₃ con inyección constante de aire

El análisis espectrométrico de la oxidación de 4-aminofenol utilizando catalizadores soportados a base de alúmina del tipo Au/Al₂O₂ mostró la aparición gradual de un pico de absorción a los 255 nm, llegando a su punto máximo de absorción después de 1 hora de iniciada la reacción, se identifica además la desaparición paulatina del pico con participación en 300 nm. Sin embargo, es apreciable que el pico de absorción a 234 nm no sufre cambios apreciables, pero este pico es obstruido durante el avance de la reacción como se observa en la Figura 23.

Los componentes de la reacción (Figura 24) arrojan resultados similares a los presentados en la sección 3.3.1.2. Al ser evaluados por el análisis de componentes principales, se observa la aparición del componente de la p-benzoquinona a medida que el 4-aminofenol es consumido, pudiendo observar un incremento mayor en el contenido de la p-benzoquinona ligado al uso de la inyección constante de aire, a la par de la aparición de este componente, se observa el incremento de un “error relativo” durante el estudio con la técnica PCA, esto ya que la presencia de un reactivo (o reactivos) con un espectro desconocido no permite ajustar una solución basada en datos ya conocidos. Como resultado el error de aproximación, mostrado en los gráficos como “error relativo”, aumenta significativamente. El análisis de los vectores de los componentes muestra un comportamiento similar a los resultados de la oxidación con adición de aire únicamente, lo cual da paso a descartar la participación del catalizador en la reacción.

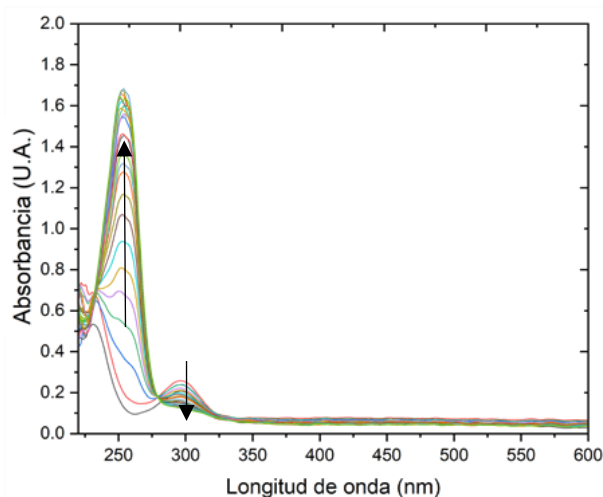


Figura 23. Espectros de UV-Vis grabados durante la transformación de 4-Aminofenol en presencia de Au/Al₂O₃ con adición constante de aire, las flechas indican la dinámica del cambio de los espectros.

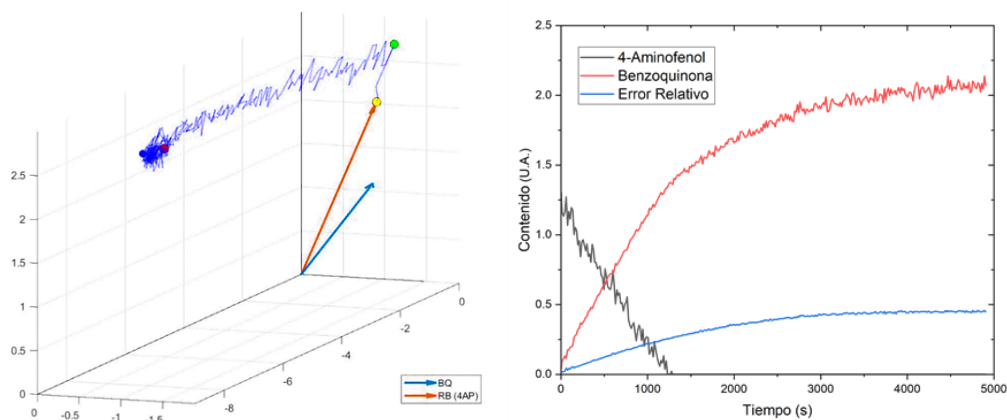


Figura 24. Análisis PCA de la dinámica de transformación del 4-Aminofenol en presencia de Au/Al₂O₃ y adición constante de aire.

3.3.1.4 Oxidación de 4-Aminofenol en presencia de Au@CeZrO 1-3

La oxidación de 4-aminofenol llevada a cabo utilizando una solución de nanorreactores con cápsulas de mezcla de óxidos de cerio y circonio del tipo Au@CeZrO 1-3 previamente burbujeadas con argón mostró actividad considerable. Los resultados espectrométricos (Figura 25) presentaron la aparición paulatina de un componente espectral a 255 nm a partir de las primeras 6 horas del desarrollo del experimento, al finalizar este, 15 horas después, se obtuvo una absorción máxima de 1.4 unidades.

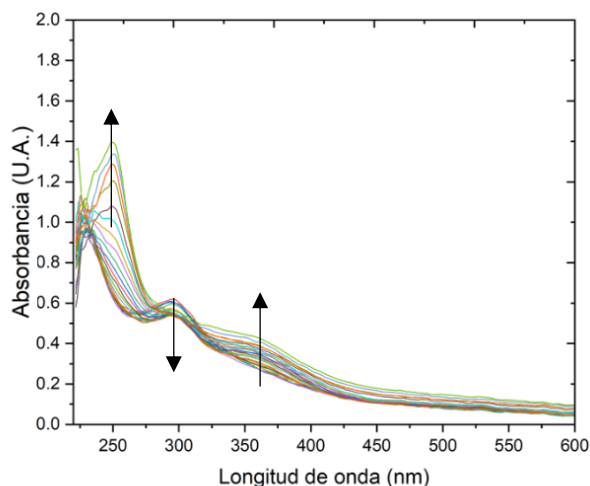


Figura 25. Espectros de UV-Vis muestran la dinámica de la transformación de 4-Aminofenol en presencia de Au@CeZrO 1-3 y adición constante de aire, las flechas indican la dinámica de la transformación de los espectros.

Mientras tanto, el análisis de componentes principales (Figura 26) mostró la presencia de 4-benzoquinona con un aumento considerable a los 450 minutos de avanzada la reacción, tiempo en el cual se aprecia un decremento considerable en el contenido del 4-aminofenol.

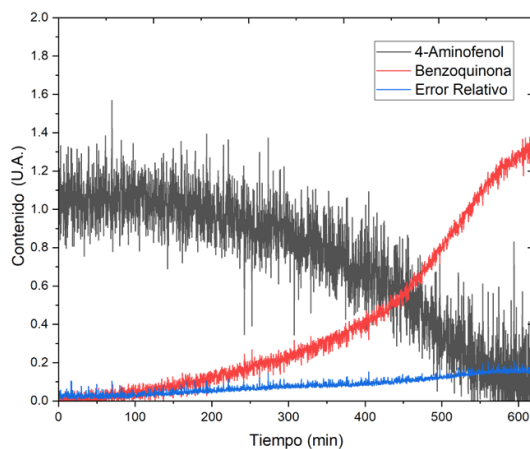


Figura 26. Perfiles de 4-aminofenol (negro) y benzoquinona (rojo) derivados por la técnica PCA que muestran la dinámica de la transformación de 4-Aminofenol en presencia de Au@CeZrO 1-3 y adición constante de aire.

3.3.1.5 Oxidación de 4-Aminofenol en presencia de Au@CeO₂

El uso de los nanorreactores con cápsulas con oxígeno activo disponible provocó un aumento considerable en la intensidad de absorción del producto obtenido a comparación de los resultados del punto 3.3.1.4, se observa la aparición del componente a 255 nm a partir de los primeros 50 minutos de comenzada la reacción alcanzando un pico de absorción máxima cercano a las 2 unidades en un lapso de 2.5 horas, a su vez se observa la disminución del pico de absorción a 300 nm formando una meseta desde los 280 nm hasta los 375 nm como se muestra en la Figura 27. Los componentes de la reacción (Figura 28) presentan similitudes con los de la sección 3.3.1.4, mostrando una relación entre el consumo del 4-aminofenol con la aparición y generación de la p-benzoquinona, de la misma forma se consigue detectar un componente adicional desconocido que presenta influencia en el contenido final de la p-benzoquinona, por este motivo en el diagrama de vectores la dirección que toma el vector de la reacción se encuentra fuera de los dos ejes principales.

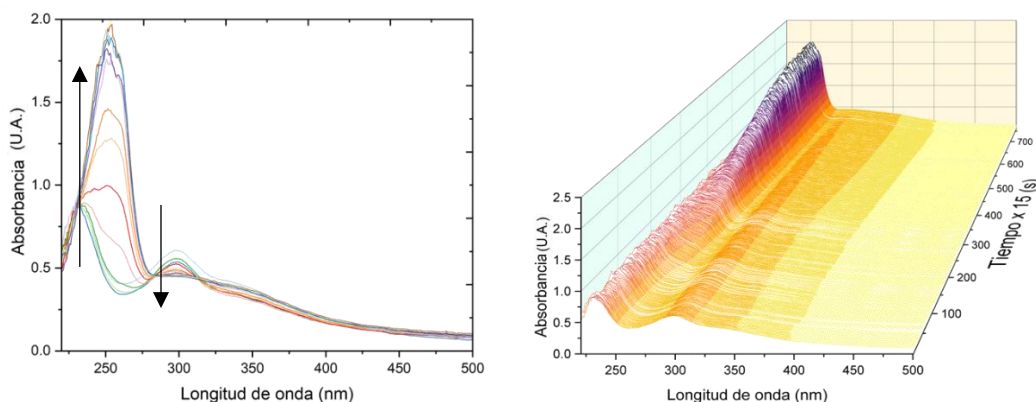


Figura 27. Espectros de UV-Vis en forma común (izquierda) y forma de superficie (derecho) grabados durante la oxidación de 4-aminofenol en presencia de Au@CeO₂ a 30°C y con adición constante de aire.

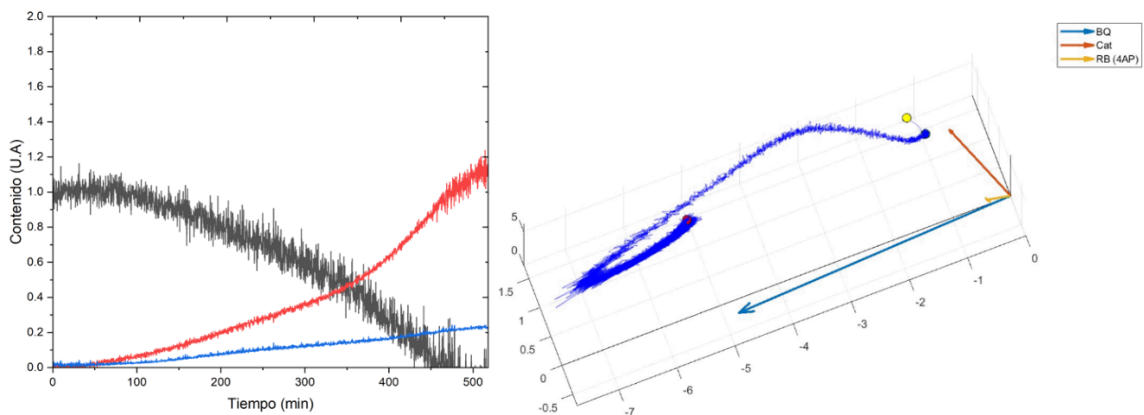


Figura 28. Perfiles para 4-aminofenol (negro) y benzoquinona (rojo) derivados por técnica PCA de la dinámica de la transformación de 4-Aminofenol en presencia de Au@CeO₂ y con adición constante de aire.

3.4 4-Nitrosfenol

Debido al interés por determinar la posibilidad de oxidar el 4-aminofenol a 4-nitrofenol y al obtener resultados que indican que esta reacción no sucede, se buscó un intermediario que resultase óptimo para demostrar las capacidades de oxidación del oxígeno activo de las cápsulas de los nanorreactores. El diseño experimental se llevó a cabo considerando el tiempo que demora obtener resultados de la oxidación de 4-aminofenol, así como los posibles intermediarios que puedan tener capacidad de ser oxidados a 4-nitrofenol, para esta sección se utilizó el 4-nitrosfenol, el intermediario más cercano al 4-nitrofenol.

3.4.1 Estabilidad del 4-Nitrosfenol

Con la experiencia obtenida por los experimentos anteriores y conociendo la posibilidad de descomponer los compuestos nitroaromáticos, se estudió la estabilidad del 4-nitrosfenol en solución acuosa. El análisis de los espectros de UV-Vis de la solución, muestra buena estabilidad del 4-nitrosfenol de acuerdo con los dos picos principales a 300 nm y 400 nm durante un periodo superior a 22 horas, siendo irradiada la solución con luz ultravioleta-visible continuamente como se observa en la Figura 29.

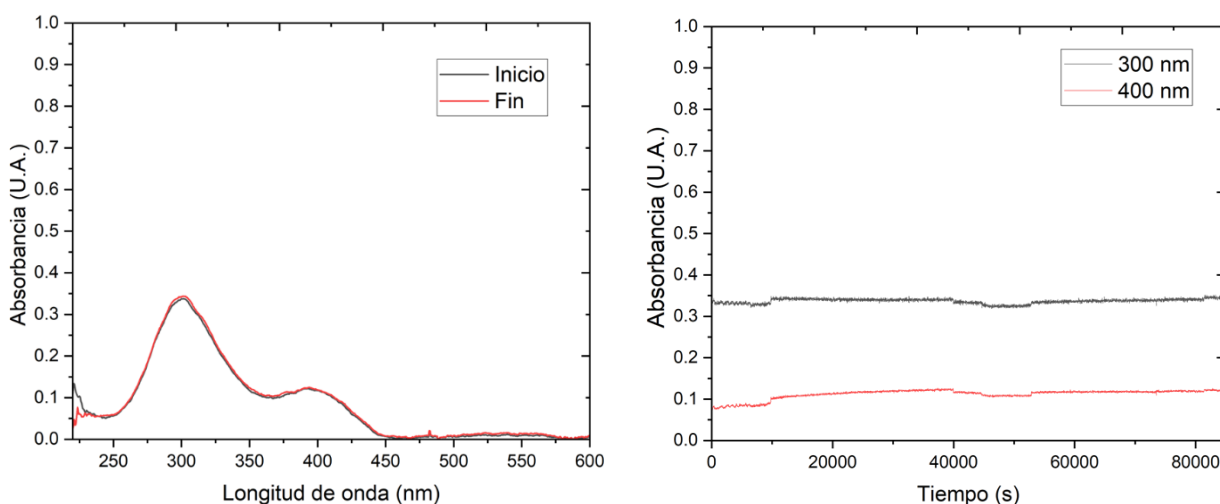


Figura 29. Espectros de UV-Vis de 4-nitrosfenol (izquierda) e intensidad de absorción de los picos principales del 4-nitrosfenol irradiado continuamente (derecha).

3.4.2 Efecto de la inyección de aire durante la reducción de 4-Nitrosfenol en presencia de catalizador altamente activo

Gracias a los resultados obtenidos en el estudio de los efectos de la inyección de aire durante la reducción de 4-nitrofenol y a la capacidad de identificar por medio de técnicas complementarias como lo es el análisis

de componentes principales, se estudió el efecto de la inyección de aire en la reducción de 4-nitrosfenol con catalizadores altamente activos del tipo $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, para garantizar la transformación completa al producto final.

Durante esta reacción se identifica un ligero incremento en el contenido de 4-nitrosfenolato. Estos incrementos en forma de ligeros picos mostrados en la Figura 30 (izquierda) surgen en relación con los tiempos de inyección de aire, además se muestra un rápido decremento en el contenido del componente de 4-nitrosfenol y de forma inversa se muestra un aumento en el contenido del componente de 4-aminofenol, dando por terminada la reacción 400 segundos después de iniciada, en comparación con la reducción de 4-nitrosfenol de la sección 3.1.1 que finaliza a los 2000 segundos.

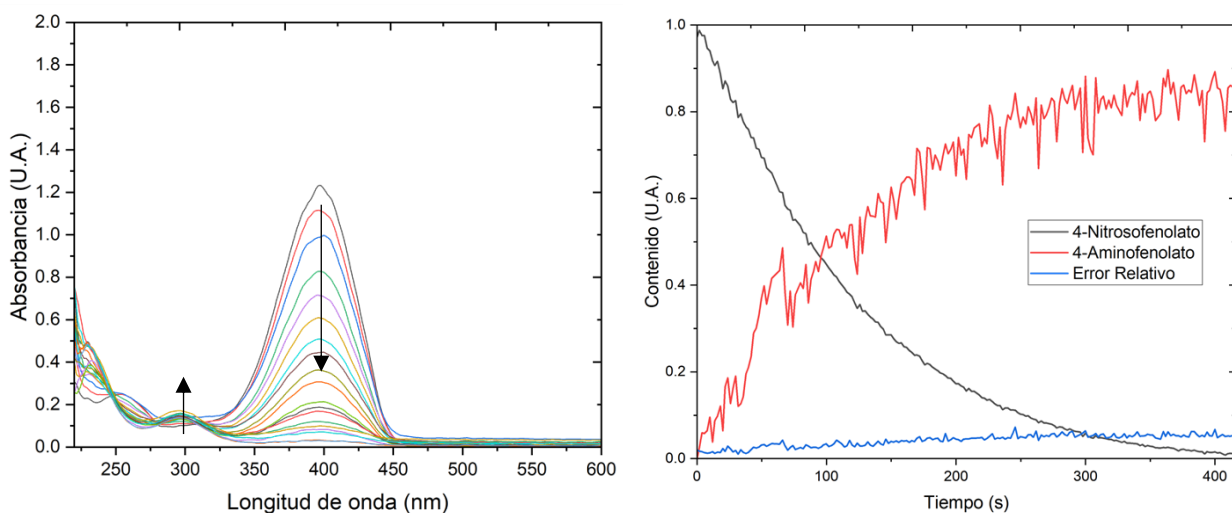


Figura 30. Dinámica de la transformación de 4-nitrosfenol a 4-aminofenol en los espectros de UV-Vis (izquierda) con flechas que muestran la dirección del cambio respecto al tiempo y el contenido de los componentes de la reducción de 4-nitrosfenol en presencia de inyección de aire (derecha).

La dinámica de la transformación de 4-nitrosfenol en la Figura 30 (derecha) muestra un comportamiento típico en la reacción de reducción, presenta una disminución paulatina en el pico principal a 398 nm, un aumento en la intensidad del pico a 300 nm correspondiente a la producción de 4-aminofenol.

El análisis vectorial de los componentes principales (Figura 31) muestra una trayectoria en el plano compuesto por los componentes 4-nitrosfenolato y 4-aminofenolato, a pesar de mostrar ruido significativo, este no representa un problema para vislumbrar los resultados del análisis, debido a que la inyección realizada fue de aire, se esperaría que al inyectar oxígeno sea posible detectar cambios más notables.

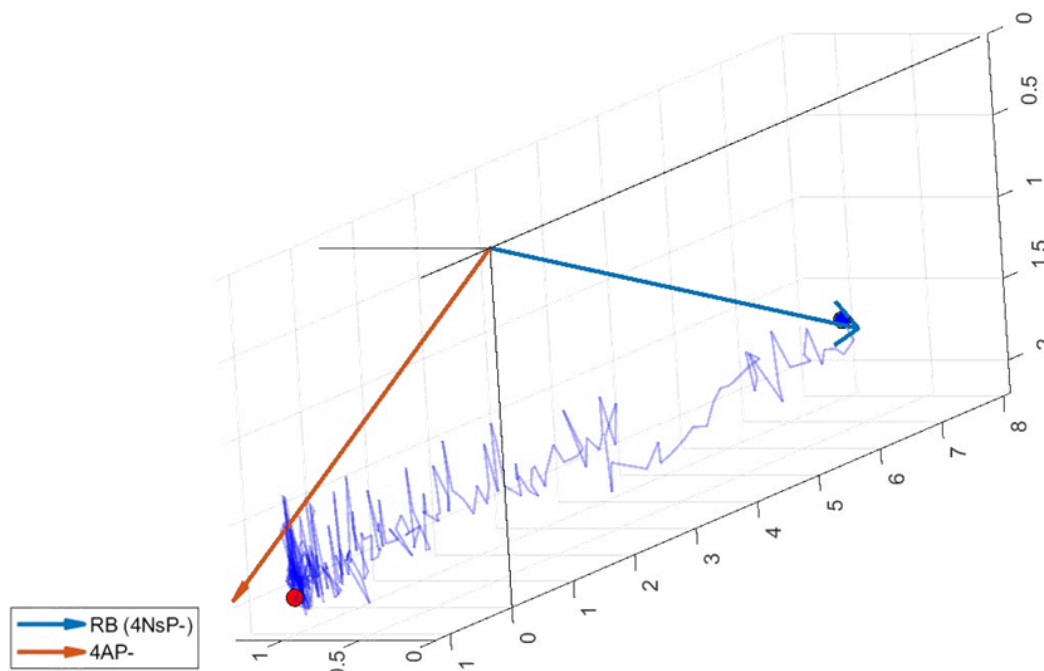


Figura 31. Diagrama vectorial de los componentes principales de la reducción de 4-nitrosfenol en presencia de inyección de aire y uso de catalizadores altamente activos.

3.4.3 Oxidación de 4-Nitrosfenol

La siguiente sección correspondiente a la reacción de oxidación de 4-nitrosfenol se dividió en dos vertientes, mediante la adición de solución básica para transformar la molécula de 4-nitrosfenol al ion 4-nitrosfenolato y sin la adición de la solución básica, además de utilizar para esta reacción distintos tipos de cápsulas en los nanorreactores, en esta sección se muestran en orden ascendente de acuerdo con su contenido en oxígeno disponible.

3.4.3.1 Oxidación de 4-Nitrosfenol en presencia de Au@CeZrO 1-1

Los nanorreactores Au@CeZrO 1-1 que presentan una cantidad menor de oxígeno activo disponible en su cápsula fueron probados en la oxidación de 4-nitrosfenol. La dinámica de la reacción de oxidación presentó ligeros cambios, el principal y más notorio corresponde al decremento en la intensidad del pico de absorción cercano a 300 nm, a la par de esta disminución se identificó el proceso inverso con la aparición de un pico a 400 nm como se observa en la Figura 32.

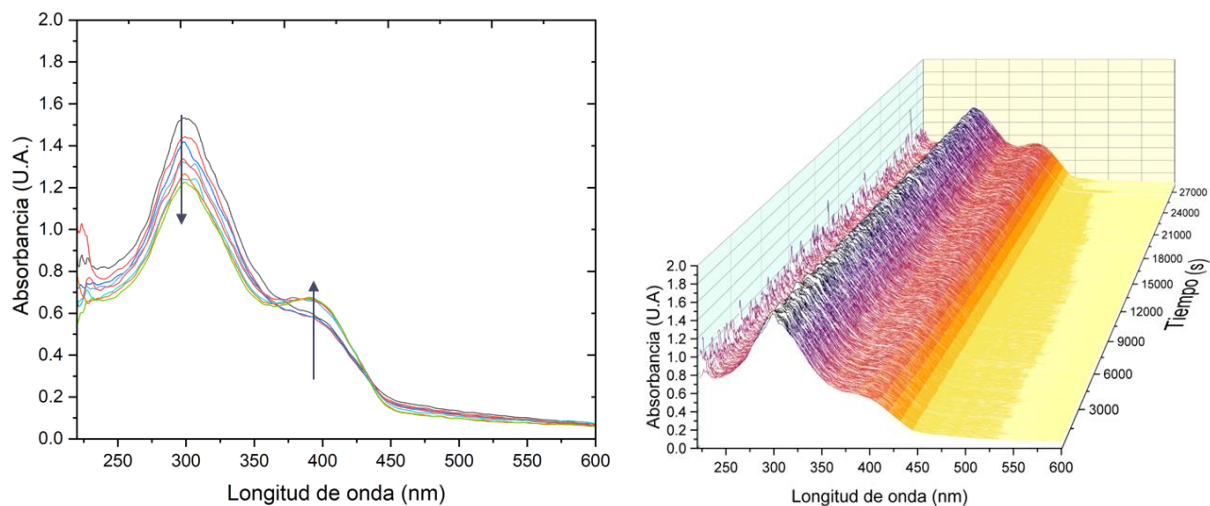


Figura 32. Espectros de UV-Vis muestran que la dinámica de la transformación de 4-nitrosfenol en presencia de nanorreactores del tipo Au@CeZrO 1-1 a 25°C (izquierda) y Espectros en forma de superficie dependiente del tiempo (derecha).

El análisis de los componentes principales Figura 33 (izquierda), presenta la disminución paulatina del contenido en 4-nitrosfenol, a su vez se observa una relación de esta disminución con la aparición y aumento del contenido de 4-nitrosfenolato. Además, en la Figura 33 (derecha) se aprecia que la señal perteneciente a los nanorreactores desplaza los puntos fuera del plano generado entre los reactivos y el producto (vectores azul y amarillo).

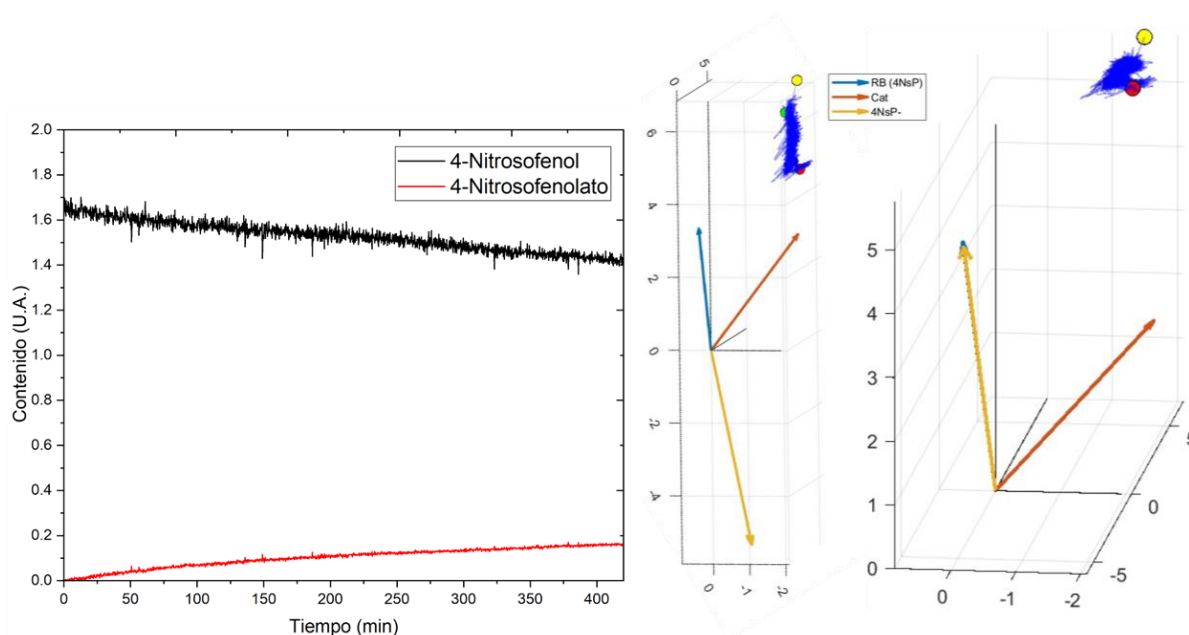


Figura 33. Perfiles de 4-nitrosfenol (negro) y 4-nitrosfenolato (rojo) a la izquierda y cambio vectorial de los componentes a la derecha, de acuerdo con el análisis de los componentes principales durante la oxidación de 4-nitrosfenol en presencia de nanorreactores Au@CeZrO 1-1 a 25 °C.

3.4.3.2 Oxidación de 4-Nitrosfenol en presencia de Au@CeO₂

Para asegurar la interacción del oxígeno disponible en las cápsulas en la reacción de oxidación del 4-nitrosfenol se hizo uso de los nanorreactores Au@CeO₂ donde contenido de las especies del oxígeno es más grande. La reacción se llevó a cabo en condiciones estándar, los resultados observados en la dinámica de la reacción se muestran en la Figura 34, donde se aprecian cambios menores en el espectro de absorción conforme el avance de la reacción. El pico de absorción principal localizado a 300 nm sufre una disminución en su intensidad de fracciones de unidad pudiendo pasar desapercibido, mientras que el cambio más relevante se encuentra en el incremento de la intensidad del pico de absorción a 400 nm. Los resultados son comparables con los obtenidos en la sección 3.4.3.1.

Mientras tanto, el análisis de los componentes principales de la reacción mostró nuevamente la similitud con los resultados obtenidos en la sección anterior, mostrando la participación de 2 componentes principales, el reactivo inicial 4-nitrosfenol y el 4-nitrosfenolato como se observa en la Figura 35 del lado izquierdo. A su vez el análisis de los componentes en forma de vectores, observado en la Figura 35 del lado derecho, muestra un comportamiento localizado en el plano formado por los dos componentes mostrando la clara transformación del 4-nitrosfenol a 4-nitrosfenolato.

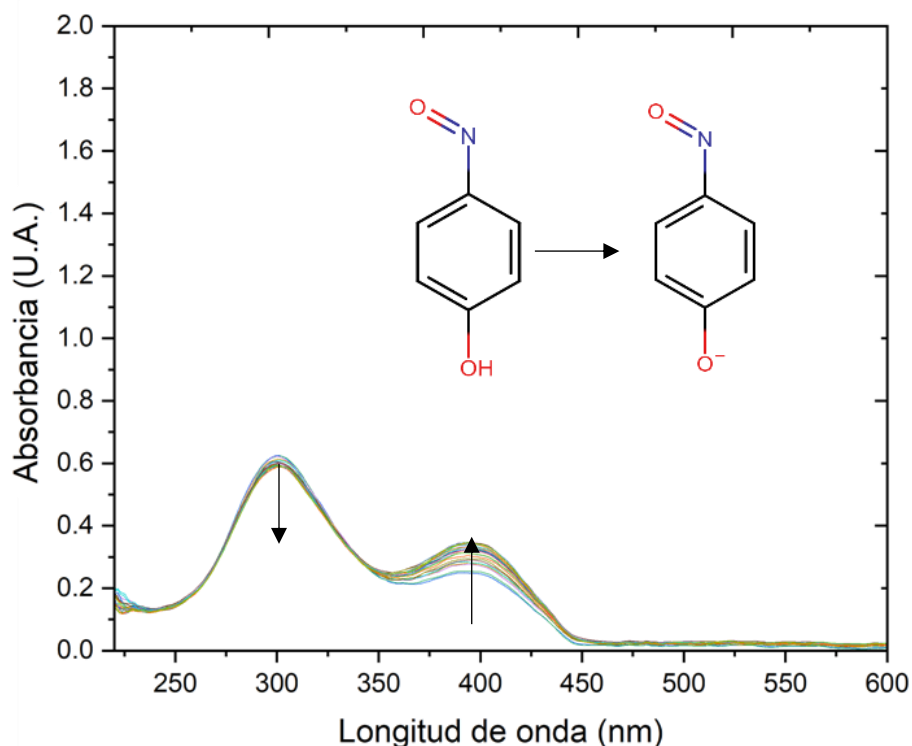


Figura 34. Espectros de UV-Vis durante la reacción de transformación de 4-nitrosfenol en presencia de nanorreactores del tipo Au@CeO₂, mostrando la desprotonación del 4-nitrosfenol.

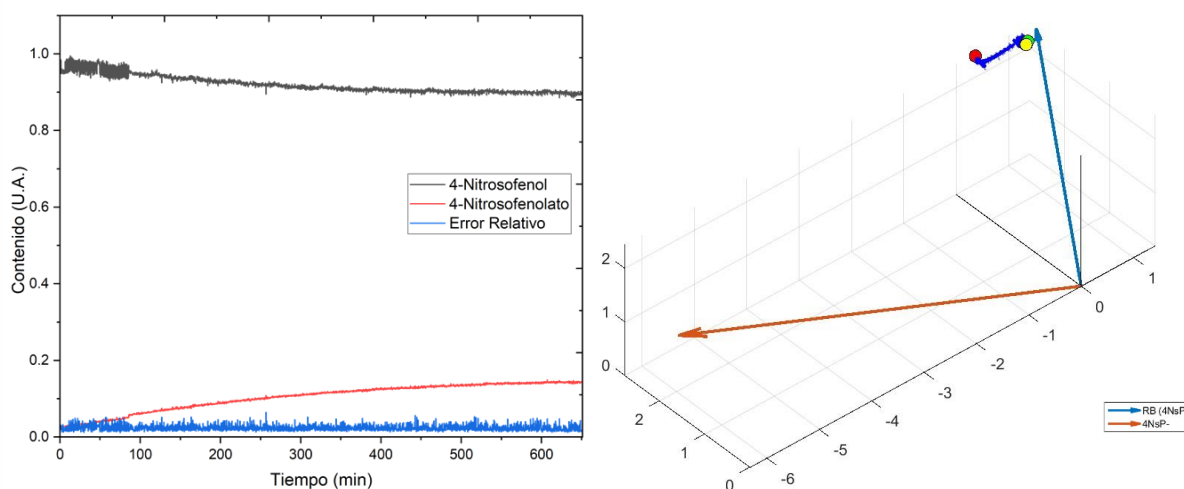


Figura 35. Análisis de componentes principales de la reacción de 4-nitrosfenol en presencia de Au@CeO₂, a la izquierda el análisis de contenido de los componentes y el análisis vectorial de la reacción a la derecha.

3.4.3.3 Oxidación de 4-Nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂ sin inyección de aire

Demostrando la dificultad para oxidar el 4-nitrosfenol en los experimentos anteriores, se optó por añadir a la solución 5 μ L de una solución 0.1 M de NaOH a la mezcla de reacción, garantizando de esta forma encontrar al ion 4-nitrosfenolato en la solución, el espectro típico obtenido para esta desprotonación de la molécula se observa en la Figura 36; esta posee dos picos característicos, el principal a 398 nm y un pico adicional a 255 nm. En esta misma imagen se aprecia la dinámica de la reacción desde la adición de los nanorreactores hasta el fin de esta después de 12 horas. Los cambios más significativos que brindan información útil para la interpretación de los resultados se encontraron en el incremento en la intensidad de absorción del componente a 398 nm, así como un desplazamiento ligero a la derecha, teniendo al fin de la reacción un pico centrado a 400 nm, además se observa la aparición e incremento de un componente a 225 nm.

Estos resultados del análisis por la técnica ultravioleta-visible fueron de gran interés debido a que a simple vista no se aprecian los cambios que tiene el espectro de absorción, sin embargo, mediante el análisis por la técnica PCA se observa la contribución de tres componentes de la reacción, el 4-nitrosfenolato, 4-nitrofenol y 4-nitrosfenol. El análisis del contenido de los componentes (Figura 37) en la reacción muestra al inicio y durante las primeras dos horas la desaparición del 4-nitrosfenol, a medida que este componente desaparece se observa el incremento en el contenido total de 4-nitrosfenolato manteniendo una estabilidad en su contenido hasta el final de la reacción por lo cual la contribución del

de 4-nitrosfenol se desprecia del análisis. El resultado importante fue la aparición a la par del 4-nitrofenolato, un aumento en el contenido constante después de la desaparición del 4-nitrosfenol.

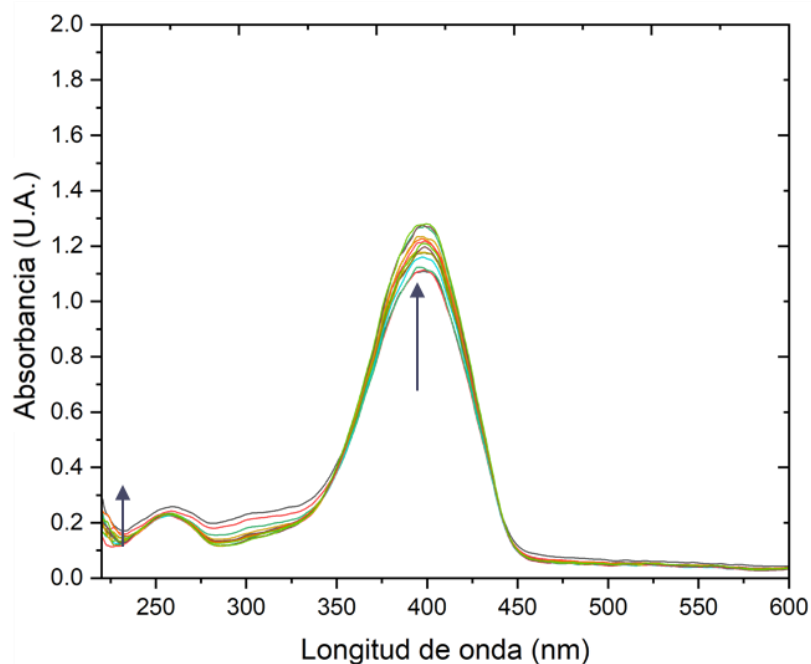


Figura 36. Espectros de UV-Vis grabados durante la oxidación de 4-nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂. Flechas indican la dinámica de la transformación.

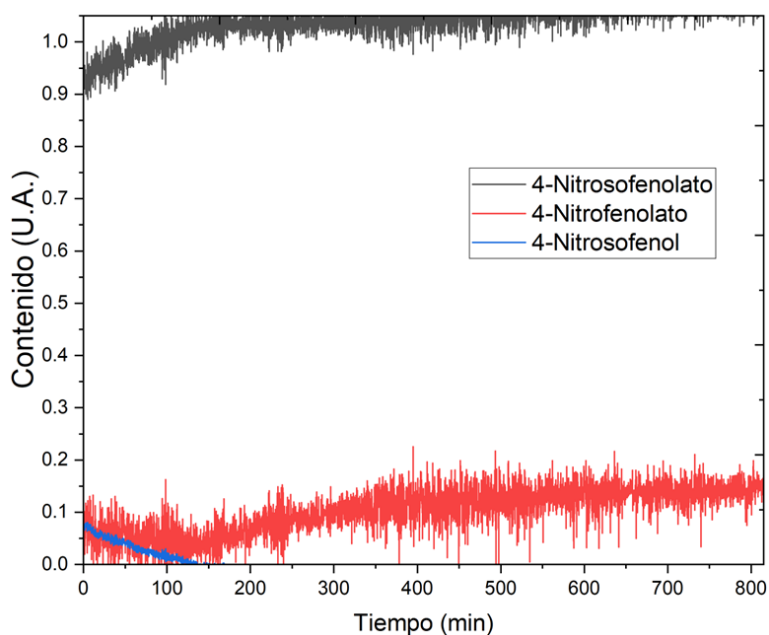


Figura 37. Análisis del contenido de los componentes principales de la oxidación de 4-nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂.

A la par, el análisis de los componentes en forma de vectores, indican la trayectoria de la reacción de oxidación dentro del plano de los 2 componentes principales de la reacción, llevando de esta forma la transformación parcial del 4-nitrosfenolato a 4-nitrofenolato como se observa en la Figura 38.

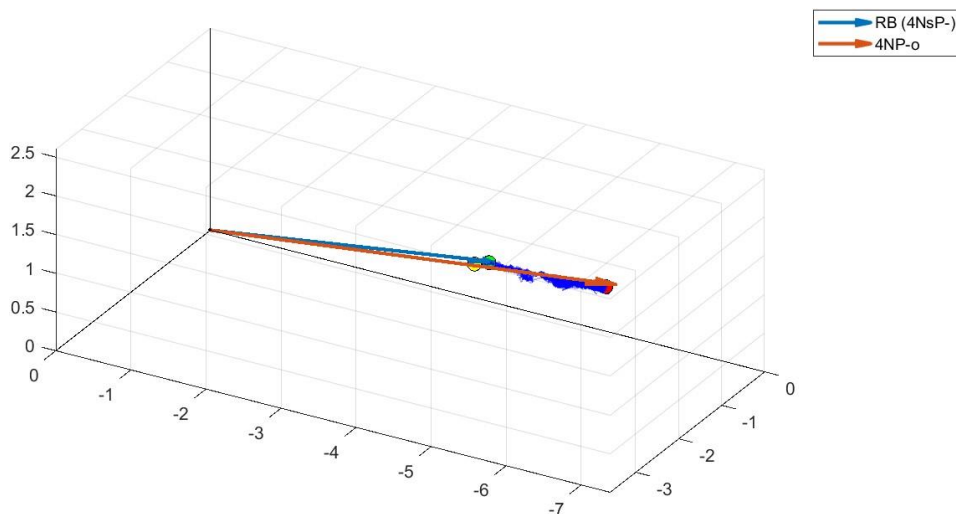


Figura 38. Análisis vectorial de los componentes principales de la oxidación de 4-nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂.

3.4.3.4 Oxidación de 4-Nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂ con inyección constante de aire

A la mezcla de reacción comprendida por 3825 μL de agua, 100 μL de 4-nitrosfenol y 5 μL de NaOH 0.1 M, se le adicionó 70 μL de una suspensión de nanorreactores del tipo Au@CeO₂ (1.4 mg en 1mL de agua), a la par de la adición de los nanorreactores se introdujo una aguja acoplada a una manguera para la adición de aire de forma continua. Los espectros de UV-Vis grabados durante la reacción se presentan en la Figura 39, en donde se aprecia de forma considerable el incremento en la intensidad de dos componentes, el principal y más evidente encontrado entre 398 y 400 nm, incremento de 1.4 U.A. hasta 1.7 U.A. un total de 0.3 unidades, además conforme el avance de la reacción se encontró un incremento en la absorción de un componente a 225 nm.

El análisis de componentes principales (Figura 40) de la reacción arrojó la presencia de 4-nitrosfenolato como reactivo inicial y 4-nitrofenolato como producto, se aprecia la aparición del 4-nitrofenolato a medida que avanza la reacción, el primer indicio de su aparición comenzó a los 500 segundos de iniciada la reacción. A la par el análisis vectorial muestra que la reacción se lleva a cabo en el plano formado entre el producto y el reactivo inicial manteniéndose cercano al 4-nitrosfenolato. Además, se observa que a partir

de los 4000 segundos comienza un incremento en el contenido del reactivo inicial, el 4-nitrosfenolato, se observa una relación entre este y el incremento en el contenido de 4-nitrofenolato, sin embargo, este efecto puede deberse al efecto que provoca el burbujeo constante de aire.

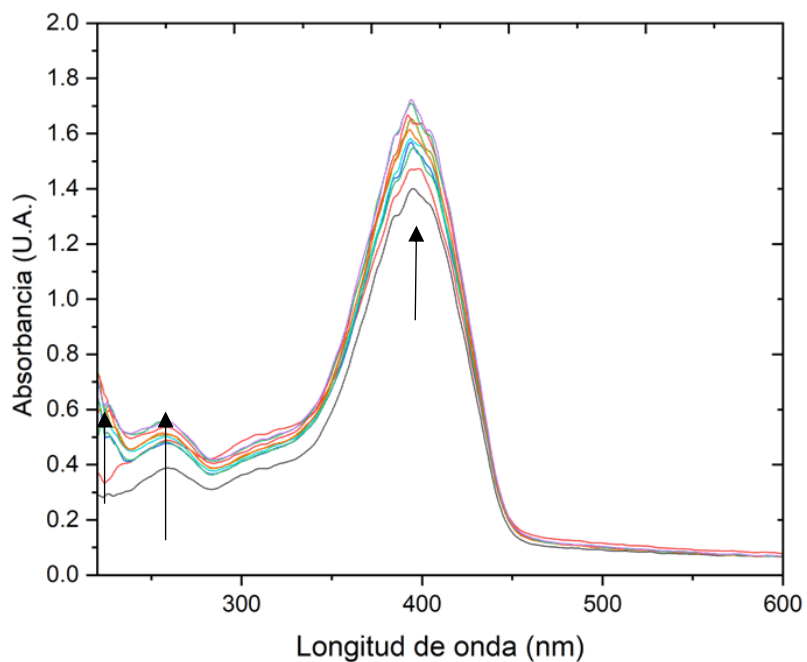


Figura 39. Espectros de UV-Vis grabados durante la oxidación de 4-nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂ con adición (burbujeo) constante de aire a 25 °C, las flechas indican la dinámica de la transformación.

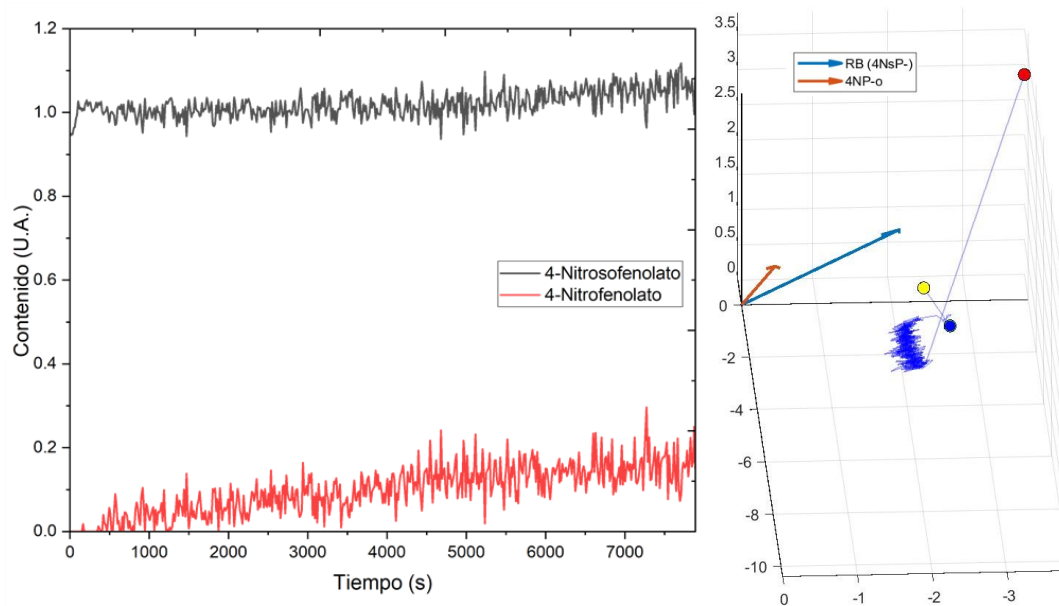


Figura 40. Perfiles de 4-nitrosfenolato (negro) y 4-nitrofenolato (rojo) de acuerdo con el análisis de componentes principales en espectros UV-Vis durante la oxidación de 4-nitrosfenolato en presencia de Au@CeO₂ y adición constante de aire.

Capítulo 4. Discusión

En el presente capítulo se aborda un resumen de la sección anterior, así como el análisis de los resultados obtenidos, como influyen en los objetivos planteados al inicio de la investigación entre ellos el llevar a cabo la oxidación de 4-aminofenol monitoreando el proceso mediante la técnica de ultravioleta-visible, estudiar los efectos de las condiciones de reacción y la evaluación de los datos obtenidos mediante la técnica de análisis de componentes principales, así como el contraste con la hipótesis propuesta de que las cápsulas de óxidos de cerio y mezcla de óxido de cerio y circonio participan como fuentes de oxígeno activo permitiendo la reacción de oxidación.

4.1 Pruebas de actividad

El estudio de las propiedades catalíticas innatas en los materiales representa una parte fundamental de la investigación, con ella se define la posibilidad de utilizar los nanorreactores en las reacciones de los experimentos posteriores.

4.1.1 Reducción de 4-nitrofenol

Los nanorreactores basados en ceria utilizados en la reducción de 4-nitrofenol presentan actividad, sin embargo, se observa la disminución de esta debido al proceso de envejecimiento de estos, ya que la mayoría de ellos fueron sintetizados 4 años atrás. Los nanorreactores recién sintetizados mostraron clara evidencia de que la actividad disminuyó con el paso de los días después de ser sintetizado. Se identificaron los efectos adversos de la glicina utilizada para estabilizar los nanorreactores en la síntesis, la glicina bloquea los sitios activos evitando el contacto del oxígeno de la cápsula con las moléculas a reducir u oxidar, experimentos que favorecerían la comprensión de estos efectos se realizan en el grupo de investigación utilizando nanorreactores envejecidos lavados y otros sintetizados utilizando menor o ninguna cantidad de glicina. A pesar de estas limitaciones por efectos no deseados, la constante de equilibrio de la reacción de reducción de 4-nitrofenol presenta valores que se acercan a los obtenidos por Aguirre en 2019, mostrando un aumento proporcional en la actividad de los nanorreactores a medida que aumenta el contenido de circonio en las cápsulas.

Debido al interés por contrastar los efectos posibles a obtener por la distinta naturaleza de los materiales, se hizo uso de catalizadores soportados ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$) los cuales demuestran actividad superior a la de los nanorreactores pudiendo transformar en la mitad del tiempo al 4-nitrofenol y diez veces más rápido al 4-nitrosfenol como se observa en la Figura 11, Figura 12 y Figura 13. Una mayor velocidad de la reducción de 4-nitrosfenol comparado con el 4-nitrofenol permite concluir que el paso de la transformación de 4-nitrofenol a 4-nitrosfenol es un paso determinante en la reducción de 4-nitrofenol. Así, utilizando nanorreactores que presentan oxígeno capaz de interactuar con el medio y catalizadores soportados con oxígeno que no presenta reactividad, se diseñan las reacciones modelo capaces de resolver la incógnita sobre la posibilidad de utilizar las cápsulas de los nanorreactores como fuentes de oxígeno activo para reacciones de oxidación.

4.2 Efecto de la inyección de aire en la reducción de 4-nitrofenol en presencia de catalizador

La inyección de aire a la reducción de 4-nitrofenol busca reproducir los resultados de Menumarov (Menumarov et al., 2016), sin embargo, la primera limitante del experimento radica en el uso de aire en vez de oxígeno como lo realiza el autor por lo cual se espera que los resultados obtenidos no sean similares debido a que el aire contiene un 21 % de oxígeno, la segunda limitante es el tipo de catalizador utilizado, ya que en el artículo original se utilizan catalizadores del tipo nanopartículas coloidales los cuales presentan propiedades distintas a los nanorreactores u otros catalizadores soportados (Chakraborty et al., 2018), la tercer limitante radica en el poco control sobre la cantidad de oxígeno inyectado al sistema, mientras que en el artículo original se hace uso de un detector de oxígeno que monitorea el contenido en la solución, nuestro trabajo se enfoca en mantener una inyección con un volumen conocido de aire mediante el uso de una jeringa graduada.

A pesar de las limitantes, la inyección de aire a la mezcla de reacción provoca la aparición de picos y mesetas semejantes a las observadas por Menumarov con su inyección de oxígeno como se aprecia en la Figura 15, se observa un claro incremento en la intensidad de la absorción del componente de 4-nitrofenol. Es importante recalcar que dentro de este trabajo de investigación se presentan los perfiles de 4-nitrofenol y no la intensidad del pico a 400 nm como en el trabajo original de Menumarov, esta es evidencia de la relación entre el oxígeno disuelto y reacciones secundarias que ocurren durante la inyección y consumo de este. Se aprecia, además, poco o nulo impacto de la inyección de aire conforme la reacción se acerca al

consumo total del 4-nitrofenol, esto ocurre debido a la presencia del 4-aminofenol como producto final que de acuerdo con Aguirre (Aguirre Vega, 2020), este bloquea los sitios activos de los nanorreactores con mayor contenido de cerio en sus cápsulas debido a que el 4-aminofenol es adsorbido sobre la superficie de las nanopartículas de oro. A su vez, tanto en el gráfico de contenido y el diagrama de vectores (Figura 18) de los componentes de la reacción se aprecia la aparición de un intermediario adicional, este se identifica como el 4-azobisfenol, un producto intermediario que aparece debido a la condensación de dos especies reducidas de 4-nitrofenol, la aparición de este producto intermediario fue explicado por Acosta (Acosta Ruelas, 2015).

4.3 4-aminofenol

4.3.1 Oxidación de 4-aminofenol

Gracias a los experimentos realizados con la inyección de aire durante la reducción de 4-nitrofenol se abre la incógnita en nuestra investigación sobre el intermediario que se re-oxida a 4-nitrofenol, a pesar de los esfuerzos de diversos grupos de investigación, como los de Menumero la incógnita sigue abierta, este último grupo de investigación deja abierta la posibilidad de que el intermediario que posiblemente se oxida es el 4-nitrosfenol y no el 4-aminofenol, los resultados obtenidos son un intento por comprender la naturaleza de los productos obtenidos por esta oxidación, además de comprender las capacidades de los nanorreactores en el proceso de oxidación del 4-aminofenol.

4.3.1.1 Estabilidad del 4-aminofenol

Ya que la metodología utilizada en el análisis de las reacciones incluye la irradiación continua de las muestras con luz ultravioleta y visible, surge la posibilidad que se presenten alteraciones en las muestras orgánicas, como lo es el 4-aminofenol, por la exposición de esta misma radiación. El análisis de dos muestras (Figura 19), la primera a 100 % de la concentración (100 μ L) sin ser irradiada y la segunda a 70 % (70 μ L) irradiada continuamente, en la primera (muestra irradiada) se aprecia su descomposición a las 15 horas de haber sido colocada en solución, mientras que la segunda, mantiene la estabilidad general de la molécula. Este resultado observable da la pauta para establecer un rango de tiempo en el cual sabemos que la molécula de 4-aminofenol se encuentra estable en condiciones típicas de reacción.

4.3.1.2 Oxidación de 4-aminofenol en presencia constante del flujo de aire

El resultado buscado durante esta reacción es el identificar el espectro característico del 4-nitrofenol durante o al finalizar la inyección constante de aire a la solución de 4-aminofenol. Sin embargo, los resultados obtenidos (Figura 20) muestran la aparición de un componente completamente diferente, que de acuerdo con la literatura se asemeja a la p-benzoquinona (Rouco et al., 2018). Mediante la digitalización del espectro obtenido en la literatura, así como de la obtención de un espectro de una muestra comercial se obtuvo una base de referencia para ser ingresada a la base de datos del sistema PCA, el espectro observado durante la adición de aire a la mezcla de reacción con un pico de intensidad máxima cercano a 250 nm corresponde a los observados por Wilke (Wilke et al., 2013). Con el análisis de componentes principales (Figura 21) se logra identificar la aparición de la p-benzoquinona, sin embargo, el análisis muestra una discrepancia entre los espectros medidos y la posible solución obtenida mediante ajustes con espectros conocidos. De acuerdo con el análisis bibliográfico otro producto de la oxidación parcial del 4-aminofenol es la p-hidroquinona, sin embargo, el espectro ultravioleta-visible original no corresponde a algún componente observado durante el análisis de componentes principales, queda a la espera una investigación más profunda sobre los posibles productos adicionales de la reacción.

El análisis de componentes principales muestra un contenido superior a la unidad en el componente de la p-benzoquinona, aunado a la aparición de un componente adicional, revela la aparición de un intermediario estable durante la oxidación del 4-aminofenol pudiendo deberse a diversos factores como lo pueden ser la aparición de un producto de la oxidación parcial de la molécula de 4-aminofenol. La limitante en el análisis radica en el desconocimiento de todos los productos e intermediarios posibles de esta reacción, además del gran número de incógnitas que debe resolver el software ya que entre mayor sea el número de componentes a determinar en una reacción mayor será la dificultad para vislumbrar entre un posible producto u otro. Mientras se mantenga una incógnita en el análisis o la falta de un espectro de referencia vinculado a ese componente desconocido no será factible el identificar la totalidad de la reacción de oxidación del 4-aminofenol, se requiere un análisis extenso en el mecanismo de la reacción para identificar al componente desconocido que arroja la técnica PCA. Mediante el uso de la herramienta en este grado de desarrollo se puede afirmar la presencia del producto p-benzoquinona en un margen de entre 1500 a 2000 segundos de llevada a cabo la reacción, pasado ese tiempo no es posible el determinar la dirección que toma la oxidación.

4.3.1.3 Oxidación de 4-aminofenol en presencia de Au/Al₂O₃ con inyección constante de aire

Los efectos observados durante la reacción son similares a los encontrados en la sección anterior, por tal motivo se probó la reacción sin adición de aire, el análisis del contenido de los componentes de la reacción se muestra en la Figura 41, donde se observa la nula transformación del 4-aminofenol. Gracias a estos resultados se deduce que el catalizador del tipo Au/Al₂O₃ no presenta actividad en la oxidación del 4-aminofenol, los resultados obtenidos en la reacción se deben únicamente a la participación de la inyección constante de aire.

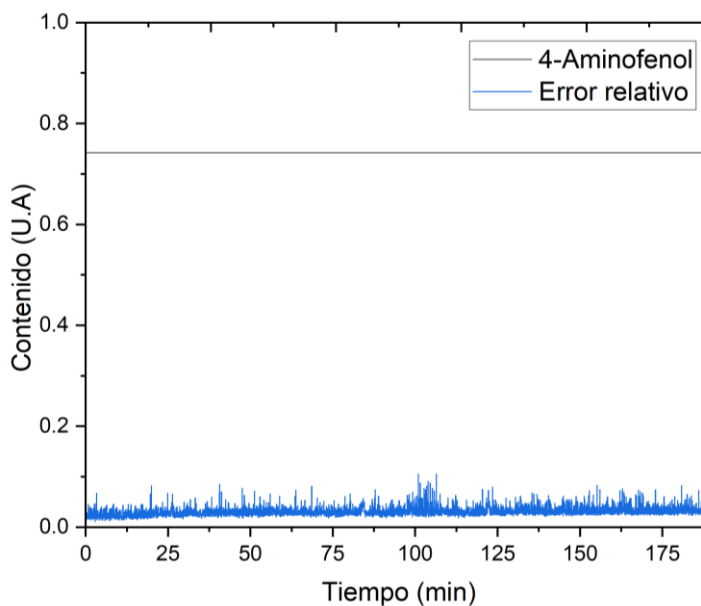


Figura 41. Análisis de contenido de los componentes principales de la reacción de 4-aminofenol en presencia de catalizador altamente activo del tipo Au/Al₂O₃.

4.3.1.4 Oxidación de 4-aminofenol en presencia de Au@CeZrO 1-3

La presencia de nanorreactores con oxígeno activo disponible en las cápsulas provoca la transformación del 4-aminofenol por cuenta propia sin necesidad de la adición de una fuente externa de oxígeno como lo es la inyección de aire, a comparación de los resultados obtenidos por la inyección de aire a la solución de 4-aminofenol, la transformación del 4-aminofenol comienza a partir de los 100 minutos de haber entrado en contacto los nanorreactores con la mezcla de reacción. Los materiales que contienen óxido de cerio, entre ellos los nanorreactores estudiados en este trabajo, se conocen por generar vacancias de oxígeno en su estructura (Bui et al., 2021) además de la capacidad innata del cerio por reducirse de un estado trivalente a tetravalente, esta es una capacidad especial de los lantánidos; gracias a estas propiedades es

posible proponer la capacidad de recuperación de las vacancias de oxígeno en la cápsula de los nanorreactores mediante la inyección de aire a la mezcla de reacción lo cual se ve reflejado durante el inicio de esta durante el momento parecido a un tiempo de inducción hasta los 100 minutos donde comienza la aparición de la p-benzoquinona. Sin embargo, se continúa apreciando la aparición, en menor medida, de un componente adicional desconocido, es posible que debido a la cantidad limitada de oxígeno proporcionado por las cápsulas el producto o componente desconocido no logre desarrollarse en su totalidad como en el caso de los experimentos con adición constante de aire.

4.3.1.5 Oxidación de 4-aminofenol en presencia de Au@CeO₂

Utilizando nanorreactores con cápsulas que contienen mayor cantidad de oxígeno disponible en relación 2:1 con el cerio, se aprecia un incremento considerable en la intensidad del pico de absorción principal asociado a la p-benzoquinona de acuerdo con la literatura antes citada, utilizando el análisis de componentes principales para esta reacción se observa un comportamiento similar al presentado en la oxidación con nanorreactores del tipo Au@CeZrO 1-3, no obstante hay dos diferencias principales en los datos obtenidos, la primera es la clara contribución del componente desconocido, es apreciable un mayor contenido a comparación de la reacción con nanorreactores con cápsulas de mezcla de óxidos de cerio y circonio, a su vez el contenido final del componente de la p-benzoquinona dista de la reacción pasada, estos efectos reflejan la tendencia a la participación del oxígeno activo de las cápsulas ya que en presencia de un contenido mayor de oxígeno se esperaría la disminución del contenido de p-benzoquinona y la aparición de un contenido mayor de este componente desconocido como se muestra en los resultados de la sección 3.3.1.2 y 3.3.1.3. Al garantizar la remoción del oxígeno disuelto en las soluciones utilizadas mediante el burbujeo de argón podemos confirmar la participación del oxígeno de las cápsulas en la reacción de oxidación selectiva de 4-aminofenol, pudiendo obtener un mayor contenido de p-benzoquinona en comparación con algún otro producto secundario de la reacción.

Si bien se logró llevar a cabo la oxidación de 4-aminofenol y se identificó el producto principal de esta aún queda la interrogante sobre el producto secundario que no es posible identificar hasta este punto de la investigación, es latente la posibilidad de adsorción de la p-benzoquinona o un intermediario de este sobre la superficie de los nanorreactores gracias a las capacidades de estos por generar vacancias, sin embargo es necesario un estudio especializado para el poder determinar con exactitud la procedencia de estos valores desconocidos obtenidos por la aparición de este componente no identificado.

4.4 4-Nitrosfenol

Gracias a los datos recabados y al existir la posibilidad de utilizar los nanorreactores como fuentes de oxígeno activo, nació la idea de utilizar estos en la reacción de oxidación de uno de los intermediarios con altas posibilidades de oxidarse a 4-nitrofenol, el 4-nitrosfenol fue propuesto por (Strachan et al., 2020) como el intermediario que se oxida gracias al oxígeno disuelto en la mezcla de reacción durante la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

Los esfuerzos se centraron en la reproducibilidad de los resultados obtenidos en las reacciones que involucraron al 4-nitrofenol y el 4-aminofenol utilizando ahora el 4-nitrosfenol, tanto la reacción de reducción, la reacción de reducción con inyección de aire, como la oxidación utilizando los nanorreactores. La evaluación del 4-nitrosfenol durante la irradiación continua de luz ultravioleta-visible muestra estabilidad a lo largo de 22 horas con un rango de cambio en la intensidad de los picos de absorción menores a 0.1 unidades de absorción, indicando la factibilidad de uso durante largos periodos de tiempo sin efectos adversos a ser considerados.

4.4.1 Efecto de la inyección de aire durante la reducción de 4-nitrosfenol

Dado que el 4-nitrosfenol es un intermediario de la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, se espera que la reacción ocurra de forma similar produciendo 4-aminofenol, sin embargo al momento de inyectar aire el efecto esperando debe ser similar al encontrado en la sección 3.2, el inconveniente principal es la velocidad en la que se lleva a cabo la reacción, siendo cinco veces más rápida que la reacción de reducción de 4-nitrofenol, a pesar de ser una limitante, gracias a este resultado se propone a la aparición de 4-nitrosfenol como paso limitante en la reacción de reducción de 4-nitrofenol. Debido a la velocidad en la que se lleva a cabo la reacción, además de la alta actividad del catalizador en la reducción no es posible el identificar claramente el aumento en la intensidad del componente a 398nm durante las inyecciones de aire, es posible el observar ligeros cambios al inicio de la reacción sin embargo debido al ruido presente en los espectros debe descartarse esa posibilidad.

4.4.2 Oxidación de 4-nitrosfenol

La reacción de oxidación propuesta para el 4-nitrosfenol resultó en la inesperada transformación a su ion correspondiente 4-nitrosfenolato, este efecto en pequeña escala muestra la participación de los nanorreactores en el aumento ligero del pH de la solución, el análisis muestra una tendencia gradual a la

formación del ion desde la adición de los nanorreactores a la mezcla de reacción, a su vez el análisis de componentes principales detecta la formación mínima de benzoquinona lo que indicaría que una pequeña parte de la solución se oxida a otros componentes, sin embargo dada la magnitud de este cambio en los resultados otorgados por el software se desprecia la posibilidad de participación de la benzoquinona. La transformación de la molécula a su ion representa un problema, debido a que esto puede indicar la posibilidad de que la interacción entre el oxígeno de la cápsula de los nanorreactores no es suficientemente fuerte para provocar la oxidación debido al bajo contenido de oxígeno presente.

4.4.2.1 Oxidación de 4-nitrosfenol en presencia de Au@CeO₂

En búsqueda de garantizar una interacción mayor del 4-nitrosfenol con el oxígeno en la mezcla de reacción se añadió a la solución los nanorreactores que presentaron mayor contenido de oxígeno en sus cápsulas, sin embargo los nanorreactores presentaron dificultad para transformar al 4-nitrosfenolato a 4-nitrofenol, de forma similar a los nanorreactores del tipo Au@CeZrO 1-1 el análisis de componentes principales muestra la disminución del contenido de 4-nitrosfenol y la aparición del ion 4-nitrosfenolato, lo cual para nuestra investigación indica que el 4-nitrosfenol no puede oxidarse a 4-nitrofenol en condiciones normales de reacción.

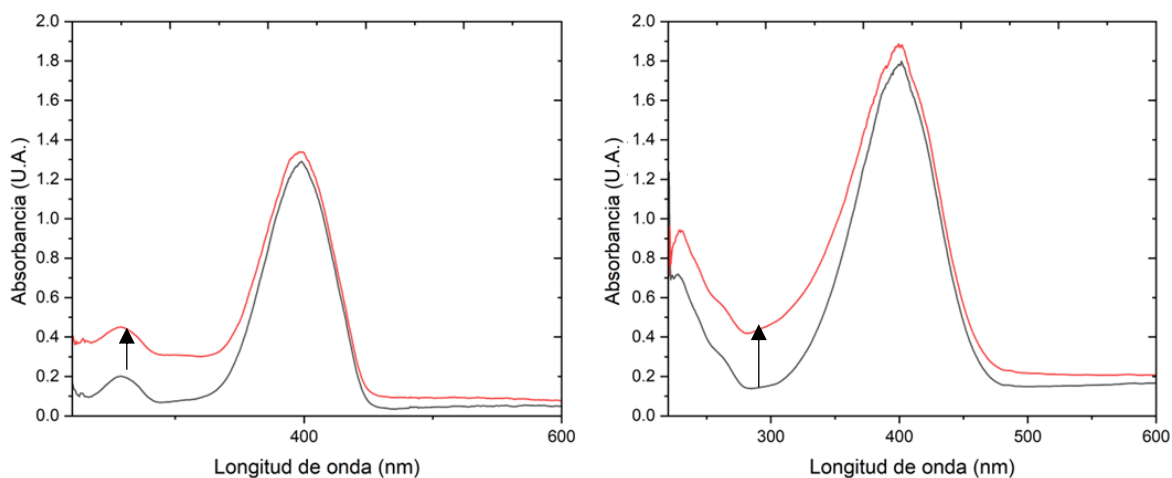


Figura 42. Espectros de UV-Vis donde se refleja la dispersión de Rayleigh al momento de la adición de los nanorreactores durante la reducción de 4-nitrosfenol (izquierda) y 4-nitrofenol (derecha), en color negro antes de la adición de los nanorreactores y en color rojo después de la adición de los nanorreactores, flechas indican el brinco en la intensidad de absorción.

Un dato que tomar en cuenta en este punto es la estabilidad de los nanorreactores utilizados, ya que estos siempre provocan un aumento o “brinco” considerable en la intensidad de absorción, este efecto

en los espectros es debido a la dispersión de Rayleigh como se muestra en la Figura 42, al no presentar este efecto en el espectro de absorción de la Figura 34 es un indicio de la poca o nula estabilidad de la cápsula de óxido de cerio de los nanorreactores utilizados en este experimento.

4.4.2.2 Oxidación de 4-nitrosufenolato en presencia de Au@CeO₂

Utilizando nanorreactores con estabilidad y actividad comprobada, además de utilizar solución de hidróxido de sodio en la mezcla de reacción para transformar al 4-nitrosufenol en el ion 4-nitrosufenolato, al momento de llevar a cabo la reacción se identificó un aumento considerable en la intensidad de absorción del componente a 398 nm e incluso el desplazamiento del pico a 400 nm como se observa en la Figura 36, además de forma poco perceptible hubo un incremento en la intensidad de absorción a 225 nm, no es posible el observar el comportamiento espectral de la solución más allá de 220 nm debido a que a esta longitud de onda la capacidad de detección del equipo llega a su límite, lo que ocasiona la presencia de ruido a longitudes de onda menores a 220 nm.

El análisis de componentes principales (Figura 37) muestra el comportamiento de la reacción dirigiéndose a la aparición del ion 4-nitrosufenolato, el ion correspondiente a la oxidación del 4-nitrosufenolato, al inicio de la reacción se aprecia un ligero contenido de 4-nitrosufenol que es consumido dentro de los primeros 150 minutos de llevada a cabo la reacción, la aparición de este componente puede deberse a la presencia de moléculas del 4-nitrosufenol que no se desprotonaron ya que el contenido de hidróxido de sodio no se encuentra en exceso en la solución. Se observa que a medida que se desprotona el 4-nitrosufenol el contenido total de 4-nitrosufenolato se estabiliza, al desaparecer el contenido de la molécula protonada la reacción de oxidación inicia llegando a un punto máximo de contenido de 4-nitrosufenolato cercano a los 400 minutos de iniciada la reacción.

4.4.2.3 Oxidación de 4-nitrosufenolato en presencia de Au@CeO₂ con inyección constante de aire

Gracias a la técnica de análisis de componentes principales es posible el vislumbrar los efectos que tienen los nanorreactores del tipo Au@CeO₂ sobre el ion 4-nitrosufenolato como se observa en la Figura 39, pudiendo demostrar la oxidación de la molécula al ion 4-nitrosufenolato, aun con un contenido limitado de oxígeno. El interés de inyectar aire a la reacción es mejorar el desempeño de los nanorreactores buscando

una recuperación del oxígeno de las cápsulas para que este a su vez genere vacancias nuevamente que reaccionen con la molécula para poder oxidarla. Durante el experimento se apreció la aparición del componente 4-nitrofenolato a partir de los primeros 8 minutos de iniciada la reacción y alcanzando un punto de contenido máximo cercano a los 115 minutos de iniciada la reacción a comparación del experimento donde no se inyectó aire donde a partir de los primeros 100 minutos de apreciaba el incremento en el contenido del ion 4-nitrofenolato como lo muestra la Figura 40, se debe considerar que hay efectos no considerados al momento de la inyección de aire debido al poco control sobre el volumen inyectado a lo largo de la reacción, se esperaría obtener resultados con mayor impacto utilizando inyecciones de oxígeno en vez de aire.

Capítulo 5. Conclusiones

Se logró determinar la influencia del oxígeno presente en las cápsulas de los nanorreactores al progreso de la reacción de oxidación del 4-aminofenol, mostrando que los nanorreactores con cápsulas de óxido de cerio (Au@CeO_2) provocan la conversión a la p-benzoquinona a un grado mayor que los nanorreactores con mezcla de óxidos de cerio y zirconio (Au@Ce-Zr-O).

Gracias a la técnica de espectrometría ultravioleta-visible *in-situ* y al análisis de los espectros obtenidos mediante la técnica de análisis de componentes principales (PCA) que facilita la descomposición de espectros de absorción complejos a los espectros de reactivos conocidos y evaluar el cambio mutuo de sus concentraciones durante la reacción, fue posible identificar que los nanorreactores con alto contenido de oxígeno en sus cápsulas provocan la oxidación del ion 4-nitrosfenolato al ion correspondiente 4-nitrofenolato.

Literatura citada

- Abdi, H., & Williams, L. J. (2010a). Principal component analysis. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2(4), 433–459. <https://doi.org/10.1002/wics.101>
- Abdi, H., & Williams, L. J. (2010b). Principal component analysis. *WIREs Computational Statistics*, 2(4), 433–459. <https://doi.org/10.1002/wics.101>
- Acosta Ruelas, B. J. (2015). *Nanorreactores Core-Shell con núcleos bimetálicos Au-Pd*. [Tesis de Doctorado en Ciencias]. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 168 pp. <http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/1003>
- Aguirre Vega, S. B. (2020). *Síntesis en un solo paso de nanorreactores Au@CeO₂ y Au@Cex-Zry-O mediante de la técnica de rocío pirolítico*. [Tesis de Doctorado en Ciencias e Ingeniería de Materiales]. Universidad Nacional Autónoma de México. <https://hdl.handle.net/20.500.14330/TES01000803388>
- Akash, M. S. H., & Rehman, K. (2020). Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy. In *Essentials of Pharmaceutical Analysis* (pp. 29–56). Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1547-7_3
- Bader, R. R., & Blaser, H.-U. (1997). *Catalysis for Agrochemicals: The Case History of the Dual[®] Herbicide* (pp. 17–29). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80883-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80883-X)
- Bui, H. T., Weon, S., Bae, J. W., Kim, E.-J., Kim, B., Ahn, Y.-Y., Kim, K., Lee, H., & Kim, W. (2021). Oxygen vacancy engineering of cerium oxide for the selective photocatalytic oxidation of aromatic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 123976. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123976>
- Cabane, E., Malinova, V., & Meier, W. (2010). Synthesis of Photocleavable Amphiphilic Block Copolymers: Toward the Design of Photosensitive Nanocarriers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(17), 1847–1856. <https://doi.org/10.1002/macp.201000151>
- Chakraborty, S., Ansar, S. M., Stroud, J. G., & Kitchens, C. L. (2018). Comparison of Colloidal versus Supported Gold Nanoparticle Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(14), 7749–7758. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00664>
- Chirik, P., & Morris, R. (2015). Getting Down to Earth: The Renaissance of Catalysis with Abundant Metals. *Accounts of Chemical Research*, 48(9), 2495–2495. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00385>
- Grand View Research. (2020). *Catalyst Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material (Chemical Compounds, Zeolites, Metals), By Product (Heterogeneous, Homogeneous), By Application, By Region, And Segment Forecasts, 2020 - 2027*.
- Haber, F. (1898). On the gradual reduction of nitrobenzene with limited cathodic potential. *Zeitschrift Fur Elektrochemie, Angewandte Physical Chemistry*, 22, 506–514.
- Hagen, J. (2005). *Industrial Catalysis*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527607684>
- Koblentz, T. S., Wassenaar, J., & Reek, J. N. H. (2008). Reactivity within a confined self-assembled nanospace. *Chem. Soc. Rev.*, 37(2), 247–262. <https://doi.org/10.1039/B614961H>

- Menumerov, E., Hughes, R. A., & Neretina, S. (2016). Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol: A Quantitative Assessment of the Role of Dissolved Oxygen in Determining the Induction Time. *Nano Letters*, *16*(12), 7791–7797. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03991>
- Millholland, C. D. (2021, January 29). *Industrial Uses Of Catalyst*. <https://www.thermofisher.com/blog/materials/characterizing-the-effectiveness-of-industrial-catalysts/#:~:text=Catalysts%20play%20a%20critical%20role,Catalysts%20within%20the%20manufacturing%20process>.
- Panáček, A., Kvítek, L., Pucek, R., Kolář, M., Večeřová, R., Pizúrová, N., Sharma, V. K., Nevěčná, T., & Zbořil, R. (2006). Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(33), 16248–16253. <https://doi.org/10.1021/jp063826h>
- Panizza, M. (2018). Fine Chemical Industry, Pulp and Paper Industry, Petrochemical Industry and Pharmaceutical Industry. In *Electrochemical Water and Wastewater Treatment* (pp. 335–364). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00013-4>
- Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, *41*(1–3), 129–137. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00043-1)
- Rouco, L., Fernández-García, M., Pedrido, R., Botana, L., Esteban-Gómez, D., Platas-Iglesias, C., & Maneiro, M. (2018). Modeling the OEC with Two New Biomimetic Models: Preparations, Structural Characterization, and Water Photolysis Studies of a Ba–Mn Box Type Complex and a Mn₄N₆ Planar-Diamond Cluster. *Catalysts*, *8*(9), 382. <https://doi.org/10.3390/catal8090382>
- Royal Society. (2004, July 30). *Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties*. <https://royalsociety.org/news-resources/publications/2004/nanoscience-nanotechnologies/>
- Sadjadi, S. (2016). Introduction to Nanoreactors. In *Organic Nanoreactors* (pp. 1–14). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801713-5.00001-X>
- Sharmila, V. G., Kavitha, S., Obulisamy, P. K., & Banu, J. R. (2020). Production of fine chemicals from food wastes. In *Food Waste to Valuable Resources* (pp. 163–188). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818353-3.00008-0>
- Sheldon, R. A., & van Bekkum, H. (2001). *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis* (First Edition). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527612963>
- Strachan, J., Barnett, C., Masters, A. F., & Maschmeyer, T. (2020). 4-Nitrophenol Reduction: Probing the Putative Mechanism of the Model Reaction. *ACS Catalysis*, *10*(10), 5516–5521. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00725>
- Su, C.-Y., Yang, T.-H., Gurylev, V., Huang, S.-H., Wu, J.-M., & Perng, T.-P. (2015). Extremely high efficient nanoreactor with Au@ZnO catalyst for photocatalysis. *Nanotechnology*, *26*(39), 394001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/39/394001>
- Syah, R., Zahar, M., & Kianfar, E. (2021). Nanoreactors: properties, applications and characterization. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, *19*(10), 981–1007. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2021-0069>
- Terrádez M. (2002, Noviembre 11). *Análisis de componentes principales*. Universitat Oberta de Catalunya

http://www.uoc.edu/in3/emath/docs/Componentes_principales.pdf

- United States Environmental Protection Agency. (2013, August 12). *Basics of Green Chemistry*. Green Chemistry. <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry>
- Wilke, T., Schneider, M., & Kleinermanns, K. (2013). 1,4-Hydroquinone is a Hydrogen Reservoir for Fuel Cells and Recyclable via Photocatalytic Water Splitting. *Open Journal of Physical Chemistry*, 03(02), 97–102. <https://doi.org/10.4236/ojpc.2013.32012>
- Workie, A. B., Ningsih, H. S., & Shih, S.-J. (2023). An comprehensive review on the spray pyrolysis technique: Historical context, operational factors, classifications, and product applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 170, 105915. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105915>
- Yang, Y., Liu, X., Li, X., Zhao, J., Bai, S., Liu, J., & Yang, Q. (2012). A Yolk-Shell Nanoreactor with a Basic Core and an Acidic Shell for Cascade Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(36), 9164–9168. <https://doi.org/10.1002/anie.201204829>
- Zhang, X., Hou, Y., Ettelaie, R., Guan, R., Zhang, M., Zhang, Y., & Yang, H. (2019). Pickering Emulsion-Derived Liquid–Solid Hybrid Catalyst for Bridging Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 141(13), 5220–5230. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11860>

Anexos

Anexo A

Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales (PCA por sus siglas en inglés) es una técnica estadística que es utilizada para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos con muchas variables. Cada componente encontrado es una combinación lineal de las variables originales y a su vez estas son independientes entre sí. Esto permite que todas ellas muestran patrones de similitud entre observaciones y variables en un diagrama de acuerdo con (Abdi & Williams, 2010; Terrádez M., 2014).

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

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

- No deben existir factores con coeficientes similares.

5. Cálculo de las puntuaciones factoriales. Son las puntuaciones que tienen los componentes principales para cada caso, que nos permitirán su representación gráfica. Se calculan mediante la expresión de la Ecuación 1:

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

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

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

$$\sum_l \psi_n(\lambda_l) \psi_k(\lambda_l) = 0 \quad (2)$$

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

$$s_m(\lambda_i) = \sum_k a_{mk} \psi_k(\lambda_i) \quad (3)$$

Del mismo modo, el espectro de absorción $S(\lambda, t_i)$ (Figura 43) en cualquier momento dado t_i durante la reacción se puede escribir como

$$S(\lambda_l, t_i) = \sum_k c_k(t_i) \psi_k(\lambda_l) \quad (4)$$

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

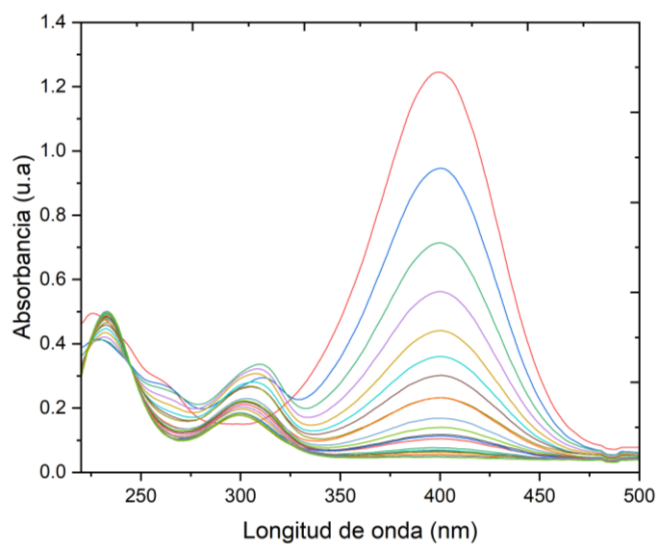


Figura 43. Espectro de UV-Vis grabados durante la reducción de 4-nitrofenol

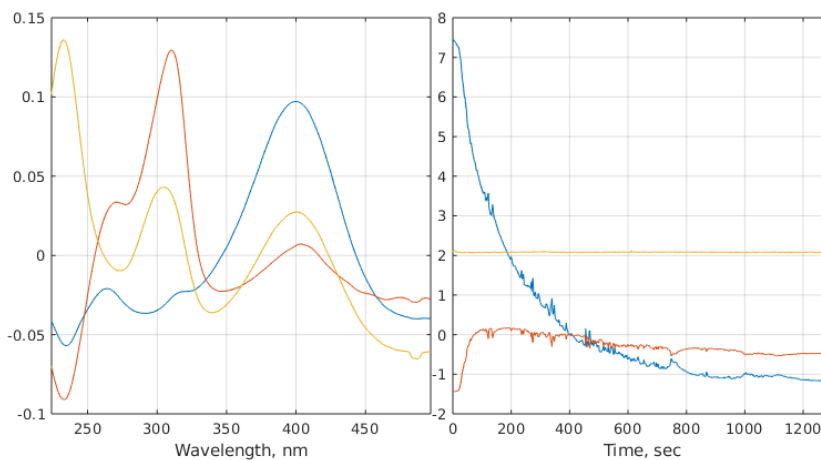


Figura 44. Análisis PCA mostrando los componentes principales de la reacción calculados. A la izquierda la representación de las funciones $\psi(\lambda)$, a la derecha los coeficientes $c(t)$.

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

$$S(\lambda_l, t_i) = \sum_m C_m(t_i) s_m(\lambda_l) = \sum_m \sum_k a_{mk} C_m(t_i) \psi_k(\lambda_l) \quad (5)$$

La comparación entre (6) y (7) permite escribir la expresión para los coeficientes $c_k(t_i)$

$$c_k(t_i) = \sum_m a_{mk} C_m(t_i) \quad (6)$$

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

$$\sum_m C_m(t_i) = \text{constante} \quad (7)$$

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

La propiedad de la trayectoria $c_k(t_i)$ para estar dentro de un plano simplifica la búsqueda del espectro del tercer componente. De hecho, dado que las concentraciones de las sustancias deben ser positivas en cualquier momento durante la reacción, la trayectoria $c_k(t_i)$ debe existir dentro de un triángulo cuyos vértices a_{mk} representan los espectros de absorción de los componentes químicos (Ecuación 5) (Imagen 45).

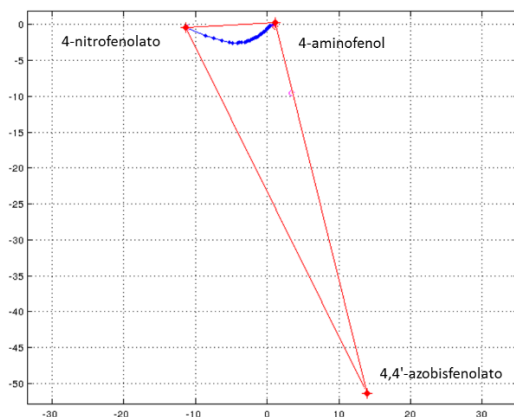


Figura 45. Representación gráfica de los 3 componentes obtenidos por PCA para la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

La precisión del análisis PCA se evaluó a través de la resta entre la superficie experimental y la dibujada por los componentes principales según PCA. El residuo fluctúa en torno a cero como lo muestra la Figura 46 (derecha).

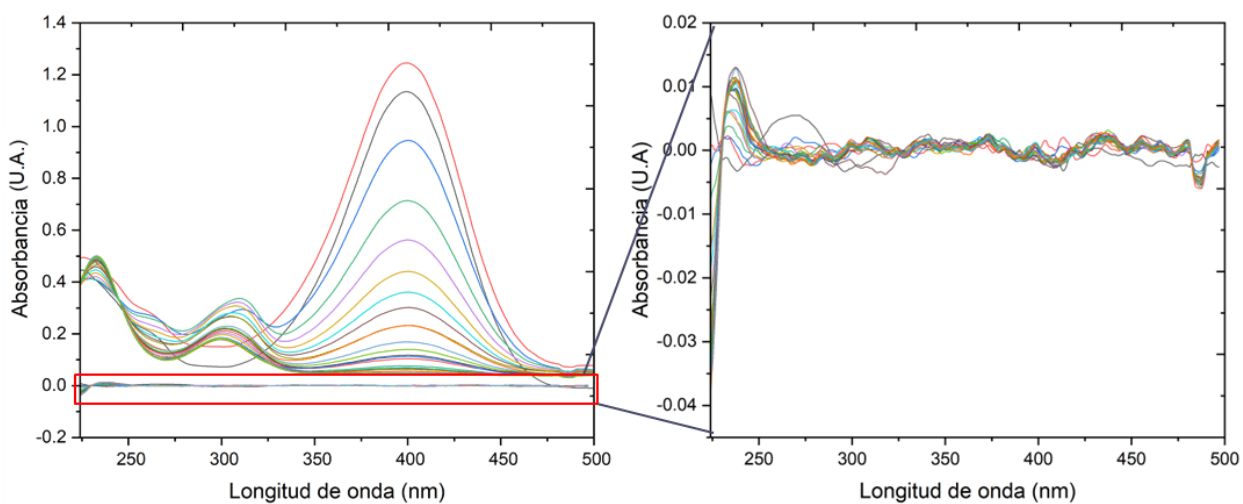


Figura 46. Espectros de UV-Vis in-situ experimentales y el error de aproximación (izquierda), ampliación del error como la diferencia entre los espectros experimentales y los calculados con PCA.

A través del análisis por PCA de la sabana espectral experimental obtenida durante la reacción de reducción de 4-Nitrofenol, fueron encontrados tres componentes principales, los cuales lograron describir la sabana espectral experimental. Después del análisis de la posición, forma e intensidad de los picos, los tres componentes fueron asignados a: 4-Nitrofenolato, 4-Aminofenolato y 4,4-Azobisfenolato. Mientras tanto para la oxidación de 4-Aminofenol se encontraron 3 componentes principales los cuales describen el comportamiento de la reacción, el 4-Aminofenol, p-benzoquinona y un componente adicional a la reacción determinado como un error relativo debido a la falta de información para identificarlo. Por PCA también se detectó el espectro del catalizador, el cual es diferente al de los reactivos y productos involucrados en la reacción. El espectro del catalizador sufre ligeras modificaciones al inicio de la reacción, las cuales han sido atribuidas al tiempo de la mezcla del catalizador en el medio de reacción, sin embargo, se sabe que la concentración del catalizador no sufre cambios con el tiempo, por lo que no se incluye en el análisis de los componentes de la reacción.

Anexo B

Reacción de Primer orden

En una reacción de pseudo primer orden, una reacción que originalmente presenta un orden superior, exhibe de forma temporal un comportamiento similar a una reacción de primer orden. El fenómeno ocurre cuando la concentración de uno de los reactivos se encuentra en un grado mayor que la del resto de reactivos, garantizando así que dicha sustancia experimenta cambios mínimos durante la reacción. Tomando esto en consideración, la velocidad de la reacción depende únicamente de la concentración de uno de los reactivos, para la reacción de reducción de 4-nitrofenol o 4-nitrosfenol, el borohidruro de sodio es el reactivo que se encuentra en exceso (0.1 M) a comparación del 4-nitrofenol (30 mM).

Haciendo uso de la ecuación de la ley de velocidad para una reacción de primer orden obtenemos que:

$$velocidad = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (8)$$

Integrando la ecuación desde 0 a tiempo t obtenemos que:

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt \quad (1)$$

Esta ecuación se asemeja a la ecuación de la recta, graficando el $\ln[A]_t$ en el eje de las ordenadas (y) contra el tiempo en el eje de las abscisas (x), es fácil el determinar la constante de la reacción y que esta será la pendiente como se aprecia en la Figura 47, estos cálculos fueron realizados mediante la interfaz de Origin.

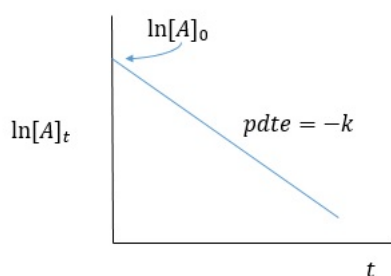


Figura 47. Representación gráfica del $\ln[A]$ contra el tiempo en la cinética de primer orden.