



Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO
Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE
PLATA SOPORTADAS EN HIDROXIAPATITA PARA LA
REDUCCIÓN DEL 4-NITROFENOL**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA**

PRESENTA

Ernesto León Alcantar

DIRECTOR

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales

Ensenada, Baja California, México, Junio 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS EN HIDROXIAPATITA PARA LA REDUCCIÓN DEL 4-NITROFENOL

TESIS

Que para obtener el grado de MAESTRO EN INGENIERÍA presenta:

Ernesto León Alcantar

Aprobada por:



Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Director de tesis



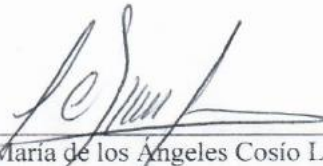
Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor
Codirector de tesis



Dr. Rubén Cesar Villarreal Sánchez
Miembro del comité



Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez
Miembro del comité



Dra. María de los Angeles Cosío León
Miembro del comité


Ensenada Baja California, México, Junio, 2018

RESUMEN de la tesis de **ERNESTO LEÓN ALCANTAR** presentada como requisito parcial para la obtención del grado MAESTRO EN INGENIERÍA del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada, Baja California, México, Junio del 2018.

Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata soportadas en hidroxiapatita para la reducción del 4-nitrofenol

Aprobada por:


Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor
Codirector de tesis


Dr. Priscy Alfredo Luque Morales
Director de tesis

Resumen:

En este trabajo se llevó a cabo la biosíntesis de nanopartículas de plata soportada sobre hidroxiapatita por métodos de química verde obtenidas en condiciones suaves de reacción. Estas se obtuvieron utilizando *Camellia sinensis* (HAp-Ag-GT) y cáscara de *Lycopersicon esculentum* (HAp-Ag-T) que, debido a su contenido de polifenoles actúan como agentes reductores y estabilizantes para la formación de nanopartículas de plata. Los catalizadores mostraron diferentes tamaños de partículas alrededor de 5 y 20 nm aproximadamente, dependiendo del extracto utilizado. Las muestras fueron caracterizadas utilizando equipo de espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectroscopía de energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDS), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Estos materiales fueron evaluados como catalizadores para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, donde la reacción fue monitoreada con equipo de Espectrometría Ultravioleta Visible (UV-Vis). Los materiales presentaron tiempos de 480 segundos para los catalizadores obtenidos a partir de *Camellia sinensis* y 60 segundos para los catalizadores sintetizados con cáscara de *Lycopersicon esculentum*. Esto puede estar asociado con la dispersión de nanopartículas de plata sobre hidroxiapatita y el tamaño de partícula obtenido en cada uno de los casos.

Palabras clave: Biosíntesis; *Lycopersicon esculentum*; *Camellia sinensis*; hidroxiapatita; 4-nitrofenol; 4-aminofenol.

**“La imaginación es más importante
que el conocimiento”.**

Albert Einstein

Dedicatoria

A mi madre, Rosa Alcantar Arana, por su apoyo incondicional en cada uno de esos momentos que la necesite, por estar siempre ahí para darme un consejo y principalmente por siempre creer en mí.

A Sara Aragone Aguilar, por estar a mi lado en los momentos de felicidad y de tristeza, por su apoyo inmensurable en el desarrollo de este trabajo que es el más importante para mí hasta ahora, por su fomento al aprendizaje y ser mejor persona cada día.

A mis hermanos, por su apoyo incondicional, consejos y enseñanzas. Gracias por acompañarme en cada etapa importante de mi vida y brindarme ese amor fraternal.

Le dedico este trabajo a mis profesores. Gracias por sus enseñanzas, consejos y por guiar mi aprendizaje. Gracias por permitirme llegar a este punto de crecimiento profesional.

A mis amigos, Gracias por todo. Las palabras sobran para ustedes.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por brindarme la oportunidad de llevar a cabo mis estudios de maestría durante su apoyo brindado estos últimos dos años dentro del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MyDCI).

A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD) de la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), por facilitar el desarrollo del trabajo de tesis utilizando laboratorios, herramientas y espacios en general.

Al Dr. Priscy Alfredo Luque Morales por fungir como asesor, mi mayor agradecimiento por sus enseñanzas, consejos y brindarme la oportunidad de realizar este proyecto dentro de su grupo de trabajo.

Al Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor quién fue mi codirector de tesis, mi agradecimiento por fomentar el interés de aprender, sobre todo en temas de caracterización.

A Dr. Rubén Villarreal, Dra. María Cosío, Dra. Claudia M. Gómez, mi mayor agradecimiento por sus aportaciones a este trabajo, sus consejos y comentarios. Gracias por su apoyo constante, por ayudar a enriquecer y fortalecer este trabajo.

En general, agradezco a mi familia, amigos y compañeros de clase, gracias por sus aportaciones, apoyos, ánimos y consejos.

ÍNDICE TEMÁTICO

Dedicatoria	V
Agradecimientos	VI
ÍNDICE TEMÁTICO.....	VII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Nanotecnología	2
1.2. Nanopartículas de plata.....	2
1.3. Métodos físicos y químicos en la síntesis de nanopartículas de plata.....	3
1.4. Métodos biológicos en la síntesis de nanopartículas metálicas	3
1.5. Química verde	4
1.6. Catálisis	6
1.7. Catálisis homogénea.....	8
1.8. Catálisis heterogénea.....	8
1.9. El agua y su contaminación	9
1.10. Técnicas de oxidación avanzada	11
1.10.1. Oxidación electroquímica	11
1.10.2. El método de ozonización	11
1.11. Fotocatálisis	12
1.12. El 4-nitrofenol	13
1.13. Catalizadores en la reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol	15
1.14. Hidroxiapatita.....	17
1.15. Objetivo general	19
1.16. Objetivos específicos	19
CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA.....	21

2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	21
2.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	23
2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplada a Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)	24
2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	26
2.5. Espectrometría Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	28
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	31
3.1. Tratamiento hueso bovino.....	31
3.2. Preparación de extracto <i>Camellia sinensis</i>	32
3.3. Preparación del extracto de cáscara de <i>Lycopersicon esculentum</i>	33
3.4. Biosíntesis de nanopartículas de plata soportadas en hidroxiapatita	33
3.4.1. Posible mecanismo de reacción para la formación de nanopartículas de plata por bioreducción.....	34
3.5. Actividad catalítica.....	35
3.6. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	38
3.7. Microscopía Electrónica de Barrido-Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (MEB-EDS)	38
3.8. Difracción de Rayos X (DRX).....	38
3.9. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	39
3.10. Espectrometría Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	39
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
4.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	41
4.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	42
4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplada a Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)	43
4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	45

4.5. Actividad catalítica.....	47
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	52
5.1. Conclusiones	52
Referencias.....	54

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Posible mecanismo de reacción para la formación de nanopartículas metálicas	6
Fig. 2. Proceso de oxidación electroquímica	11
Fig. 3. Sistema de ozonización del agua	12
Fig. 4. Esquema general de óxidos metálicos en la reducción de contaminantes orgánicos por el método de fotocatalisis	13
Fig. 5. Reducción química de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	14
Fig. 6. Preparación de hidroxiapatita a partir de fuentes biogénicas	18
Fig. 7. Equipo FT-IR con accesorio UATR	21
Fig. 8. Componentes básicos del equipo FT-IR [57]	22
Fig. 9. Difracción de rayos X producida por un material cristalino.	23
Fig. 10. Equipo de Difracción de rayos X.	24
Fig. 11. Diferentes señales emitidas utilizando MEB-EDS	25
Fig. 12. Interacción del haz incidente con los electrones del átomo	25
Fig. 13. Equipo MEB-EDS JEOL JSM-6510IV	26
Fig. 14. Diferentes señales emitidas utilizando MET	27
Fig. 15. Microscopio Electrónico de Transmisión, JEOL JEM-2100.	27
Fig. 16. Espectro electromagnético	28
Fig. 17. Interior y exterior de un equipo UV-Vis.	29
Fig. 18. Proceso de obtención de hidroxiapatita a partir de hueso bovino.	32
Fig. 19. Producción de extracto de <i>Camellia sinensis</i>	32
Fig. 20. Obtención de extracto de cáscara de <i>Lycopersicon esculentum</i>	33
Fig. 21. Digrama general de síntesis de catalizadores por métodos de química verde	34
Fig. 22. Obtención de nanopartículas metálicas por bioreducción	35

Fig. 23. Formación de cristales de 4-nitrofenol.	36
Fig. 24. Solución de 4-nitrofenol al 0.01 M y NaBH ₄ al 0.1 M, respectivamente.....	37
Fig. 25. Reducción del 4-nitrofenol en agitación contante.	37
Fig. 26. Monitoreo de la reducción química del 4-nitrofenol.	37
Fig. 27. Espectro FT-IR de HAp-Ag-GT; HAp-Ag-T; HAp.	41
Fig. 28. DRX de hidroxiapatita donde (a) HAp-Ag-GT; (b) HAp-Ag-T; (c) HAp.....	42
Fig. 29. MEB-EDS de (a)-(b) HAp; (c)-(d) HAp-Ag-GT; (e)-(f) HAp-Ag-T.....	43
Fig. 30. Imágenes MET de (a)-(b) HAp; (c)-(d) HAp-Ag-GT y; (e)-(f) HAp-Ag-T, Las cuales se presentan en una escala de 50 y 5 nm, respectivamente.	45
Fig. 31. Espectro de absorción UV-Vis en la reducción catalítica del 4-nitrofenol a 4-aminofenol a temperatura ambiente, utilizando HAp-Ag-GT.	47
Fig. 32. Espectro de absorción UV-Vis en la reducción catalítica del 4-nitrofenol a 4-aminofenol a temperatura ambiente, utilizando HAp-Ag-T como catalizador.	48
Fig. 33. Reducción catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol donde se observan los intermediarios.....	48
Fig. 34. Reducción química del 4-nitrofenol a 4-aminofenol en el tiempo en presencia del catalizador. El 4-nitrofenol tiene un color amarillo intenso y el 4-aminofenol es incoloro.	49

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Trabajos de investigación actuales en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol utilizando diferentes tipos de catalizadores.....	25
Tabla 2. Catalizadores por química verde.....	61

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Nanotecnología

La primera vez que se introdujo la idea de nanotecnología fue en 1959, cuando Richard Feynman, un físico de Caltech, dio una plática titulada “There is Plenty of Room at the Bottom”. Se le atribuyó el concepto y las primeras exploraciones de la computación cuántica, la concepción de la nanotecnología y la creación de dispositivos a escala molecular. Es un campo teórico y experimental aplicado a la ciencia y la tecnología. Se trata de una ingeniería de sistemas funcionales a nivel molecular, el cual cubre un amplio campo de temas y está enfocado en controlar y explotar la estructura de la materia a una escala por debajo de los 100 nm [1].

Uno de los campos a tratar por la nanotecnología, son las nanopartículas (NPs). Presentan un gran desarrollo en el área científica, pues poseen propiedades distintas a sus características volumétricas, dependiendo de su tamaño, composiciones químicas, morfología y distribución, permitiendo de esta manera, mejorar y crear productos, realizando síntesis de nanopartículas metálicas de diferentes materiales [1].

1.2. Nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata, han incrementado su aplicación en los últimos años debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y térmicas únicas lo que las hace ideales para sensores biológicos y químicas, así como en biomateriales dado a sus propiedades antimicrobianas, en el área textil, apósitos para heridas, dispositivos biomédicos. Dentro de estas aplicaciones, las nanopartículas de plata tienen una aplicación en el área de catálisis ya que, al utilizar nanoestructuras de plata, se incrementa la cantidad de átomos en su superficie lo que lleva al aumento del área superficial que estarían disponibles para reacciones redox y foto-químicas y esto va a depender de la forma y tamaño de las nanopartículas. Al utilizar nanopartículas más pequeñas y con formas y bordes irregulares, la actividad catalítica aumenta. Estos materiales nanoestructurados son

altamente eficientes en absorber y dispersar la luz y tienen características muy particulares dependiendo de su tamaño y forma se obtendrán colores distintos. Existe esta variación en las nanopartículas porque al estar expuestas a la luz, los electrones presentes en la banda de conducción en la superficie del metal sufren una oscilación colectiva a longitudes de onda específicas. A esto se le conoce como resonancia plasmónica de la superficie (RPS) [2].

1.3. Métodos físicos y químicos en la síntesis de nanopartículas de plata

La síntesis de nanopartículas de plata utilizando los métodos físicos como ultrasonificación [3], microondas [4] y métodos químicos como reducción química [5], condensación [6], han generado un grave impacto ambiental al utilizar ácidos, solventes y hacer uso de un mayor gasto energético. Es por ello que se ha puesto mayor atención en la biosíntesis de nanopartículas metálicas debido a que no genera contaminación ambiental, no utiliza reactivos tóxicos, es más económico, no requiere altas presiones, temperatura, ni altos niveles de energía [7, 8].

1.4. Métodos biológicos en la síntesis de nanopartículas metálicas

Existe una gran variedad de formas de producir nanopartículas por métodos biológicos tales como la utilización de bacterias, levaduras, hongos, y algas [9]. Presentan características muy interesantes para la formación de nanoestructuras debido a la presencia de grupos hidroxilo, carboxilo y amino en la pared celular funcionando como agentes reductores, permitiendo la interacción con iones metálicos presentes en el medio exterior y a través de un proceso de calcinación, se elimina la parte biológica y solo se obtienen las nanopartículas metálicas [10, 11].

Utilizar este tipo de metodologías resulta complicado y más costoso, puesto que, son agentes vivos que requieren cuidado en el laboratorio, así como condiciones específicas de cultivo lo que vuelve a estos métodos poco viables y más costosos al compararlos con metodologías donde se utilizan extractos de plantas [12].

1.5. Química verde

La preocupación por las cuestiones ambientales por alta contaminación ha hecho que en los últimos años surja todo un enfoque dentro de la química, el cual tiene como objetivo minimizar o prevenir la contaminación desde su origen, tanto en los laboratorios de investigación como en el sector industrial. Es lo que se denomina 'Química Verde'.

Esto va más allá de solo enfocarse en un correcto tratamiento de residuos potencialmente contaminantes que pudieran generarse, sino algo mucho más importante: evitar parcial o totalmente la formación de desechos contaminantes y propiciar la economía de tiempo y recursos. En definitiva, la química verde o sostenible se ocupa del diseño de productos y procesos químicos que reducen o eliminan el uso y producción de sustancias peligrosas [13]. La química verde tiene 12 principios que fueron planteados por Paul Anastas y John Warner en 1998 [14].

Los 12 principios de la química verde:

1. Prevención: Es mejor prevenir la generación de desperdicios que tratar de eliminar los desperdicios formados.
2. Economía del átomo: Los métodos sintéticos deben diseñarse para maximizar la incorporación de todos los materiales en el proceso final.
3. Síntesis química menos peligrosa: Siempre que sea posible, los métodos sintéticos deben diseñarse para usar y generar sustancias que tengan poca o nula toxicidad para la salud y el medio ambiente.
4. Diseñando productos químicos más seguros: Los productos químicos deben diseñarse para afectar su función deseada mientras se minimiza su toxicidad.
5. Solventes y auxiliares más seguros: El uso de sustancias auxiliares (por ejemplo, disolventes, agentes de separación, etc.) debería hacerse innecesario siempre que sea posible e inocuo cuando se utilice.

6. Diseño para la eficiencia energética: Los requisitos energéticos de los procesos químicos deben reconocerse por sus impactos ambientales y económicos y deben minimizarse. Si es posible, los métodos sintéticos deben realizarse a temperatura y presión ambiente.
7. Uso de materias primas renovables. Una materia prima debe ser renovable en lugar de agotarse siempre que sea técnica y económicamente factible.
8. Reducir los derivados: La derivatización innecesaria (usos de grupos de bloqueo, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe minimizarse o evitarse si es posible, ya que tales pasos requieren reactivos adicionales y pueden generar desechos.
9. Catálisis: Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los reactivos estequiométricos.
10. Diseño para degradación: los productos químicos deben diseñarse de modo que al final de su función se descompongan en productos inocuos de degradación y no persistan en el medio ambiente.
11. Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación: Las metodologías analíticas deben desarrollarse aún más para permitir la supervisión y el control en el proceso en tiempo real antes de la formación de sustancias peligrosas.
12. Química inherentemente más segura para la prevención de accidentes: las sustancias y la forma de una sustancia utilizada en un proceso químico se deben elegir para minimizar el potencial de accidentes químicos, incluidas las emisiones, explosiones e incendios.

Los extractos de plantas resultan ser mucho más eficientes, de bajo costo y más sencillo de realizar en el laboratorio, dado que las plantas se consiguen en la localidad, no requieren ambientes controlados dentro del laboratorio, y la síntesis se puede llevar a presión y temperatura ambiente sin necesidad de la implementación de equipo especial para obtener materiales nanoestructurados [15].

En esta investigación, se va a utilizar extractos de *Camellia sinensis* y cáscara de *Lycopersicon esculentum* donde estas plantas tienen un alto contenido de polifenoles,

flavonoides, etc. Estos funcionan como agentes reductores y estabilizantes dado que presentan grupos hidroxilos y amino, ayudando a la formación de nanopartículas de plata como se puede apreciar en la Figura 1 el posible mecanismo para la formación de las mismas, donde sigue un proceso en la interacción de la sal precursora con el agua, donde por medio de hidrolisis se separan iones de plata libres que interactúan con los polifenoles presentes en los extractos de plantas y por último se realiza una calcinación para la eliminación de la materia orgánica y se desprenden las nanopartículas de plata [16].

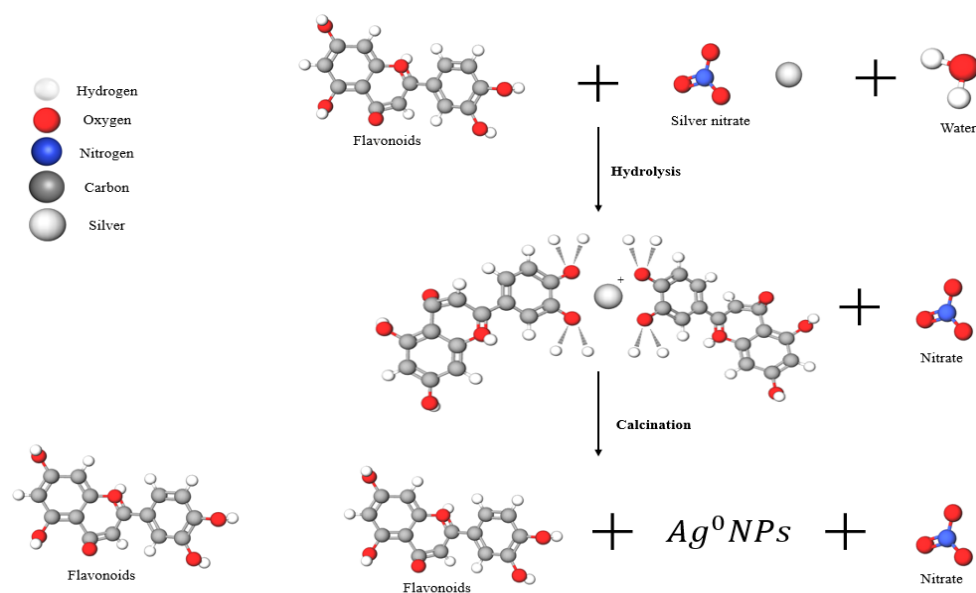


Fig. 1. Posible mecanismo de reacción para la formación de nanopartículas metálicas [16].

1.6. Catálisis

Los procesos de catálisis fueron utilizados por muchas sociedades primitivas sin darse cuenta del impacto, como, por ejemplo, la producción de vino y cerveza (proceso de fermentación) el cual se logró entender a través de los trabajos realizados por Louis Pasteur, quien, en 1876 presentó sus ideas sobre la fermentación en una obra clásica titulada "Estudios sobre la cerveza", con lo cual se empieza a estandarizar el proceso de la misma [17].

El término catálisis surgió de científicos que buscaban entender la química y el origen de la promoción de materiales catalíticos tales como Jöns J. Berzelius, Wilhelm Ostwald, entre otros [18]. El término catalizador fue introducido por primera vez por Jöns J. Berzelius en su informe presentado en 1835 y publicado en 1836, en el cual escribió:

"Es, pues, demostrado que varios cuerpos simples o compuestos, soluble e insoluble, tienen la propiedad de ejercer sobre otros cuerpos una acción muy diferente de la afinidad química. Por medio de esta acción ellos producen, en estos cuerpos, descomposiciones de sus elementos y diferentes re combinaciones de estos mismos elementos a los que siguen siendo indiferente".

A partir de esto, propuso la existencia de una nueva fuerza a la que llamó "fuerza catalizadora" y la llamó "catálisis". Este es probablemente el primer reconocimiento de la catálisis como un fenómeno natural [19]. Ostwald dio una definición más ajustada y definió un catalizador como una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin ser modificada por el proceso.

En 1981, finalmente, la definición aceptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por su sigla en inglés) es la siguiente: "un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma; el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada" [20].

Una de las aplicaciones de la nanotecnología está enfocada en la catálisis, ya tiene aplicación esencial en nanopartículas metálicas. Los nanomateriales como catalizadores muestran un gran potencial debido a la gran área superficial de las partículas. Muchos químicos sugieren que los coloides metálicos son catalizadores muy eficaces a causa de una gran proporción de átomos restantes en la superficie, y son capaces de realizar una transformación química a los sustratos [21]. Los avances en los métodos de

caracterización han conducido a una comprensión a nivel molecular de las relaciones entre las propiedades de las nanopartículas y rendimiento catalítico. Junto con nuevos enfoques para la síntesis de nanopartículas, este conocimiento está contribuyendo al diseño y desarrollo de nuevos catalizadores.

Es bien sabido que sin los catalizadores no sería posibles la producción de productos requeridos por la sociedad moderna tales como: combustibles para el transporte de bajo costo, lubricantes de alta temperatura, refrigerantes libres de cloro, polímeros de alta resistencia, medicamentos para el tratamiento del cáncer, y muchos miles de otros productos. Estos catalizadores median las vías por las que se producen las reacciones químicas, lo que permite la formación selectiva de los productos deseados a tasas que sean comercialmente viables. Los catalizadores son también esenciales para la reducción de la contaminación del aire y del agua. Así mismo, contribuyen a reducir las emisiones de productos que son nocivos para la salud humana y el medio ambiente [22].

1.7. Catálisis homogénea

La catálisis homogénea es aquella en la que el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, ya sea líquida o gaseosa y presenta una alta selectividad con los reactivos para generar productos comparando con catálisis heterogénea, además, se considera a este tipo de catálisis de mayor actividad a causa de la disponibilidad de estar en contacto el catalizador con el reactivo debido a su mismo estado de agregación. Aunque tiene estas ventajas, muchos sistemas de catalizadores homogéneos están asociados a la dificultad de separar los productos de los catalizadores lo que los convierte en sistemas poco viables para algunos sistemas de reacción [23].

1.8. Catálisis heterogénea

Hoy en día, la mayoría de industrias enfocadas en procesos catalíticos, utilizan catálisis heterogénea porque presenta una gran cantidad de ventajas ingenieriles. En la actualidad la catálisis es tan importante que cubre casi el 80% de los procesos industriales a nivel

mundial. La demanda de la catálisis heterogénea ha ido incrementando anualmente. En 2010, se trataba de los 14 millones de dólares y se estimaba para el año 2015 fuera alrededor de 20 mil millones de dólares [24].

Existe una gran cantidad de productos obtenidos a partir de catalizadores heterogéneos y su naturaleza suele ser muy variada, ya sea naturaleza química, cantidad producida y su precio por unidad de peso. Algunos ejemplos de compuestos obtenidos de estructura química simple como ácido sulfúrico y combustibles líquidos que se producen en cantidades extremadamente grandes y que, su precio es relativamente bajo si lo comparamos con otros productos obtenidos como los fármacos y polímeros, donde estos presentan estructuras extremadamente complejas en la mayoría de los casos y que, la síntesis de estos productos por catálisis heterogénea produce cantidades muy pequeñas, pero su coste por unidad de peso es muy elevado [25].

Además, los catalizadores heterogéneos tienen una vida más prolongada que los catalizadores homogéneos y tienen un mayor impacto económico. El desarrollo de catalizadores selectivos, altamente eficientes resulta ser benéfico para el medio ambiente al evitar la contaminación de compuestos tóxicos por medio de aguas residuales.

1.9. El agua y su contaminación

El agua es una sustancia líquida, no tiene olor, sabor ni color y se encuentra en la naturaleza formando lagos, ríos y mares ocupando 3 cuartas partes del planeta tierra. Este es el compuesto más utilizado e indispensable para la vida humana, el cual se ha estado agotando con el paso de los años. El agua es un recurso utilizado por la mayoría de industrias a nivel mundial para el desarrollo de alimentos, productos o para simple limpieza. Debido al excesivo uso de este recurso natural, han generado una gran contaminación vertiendo una gran cantidad de sustancias orgánicas e inorgánicas a través de sus aguas residuales, y son expulsadas directamente en el mar, lo cual genera

un alto impacto de contaminación ambiental matando miles de especies marinas y causando cambios en los ecosistemas [26].

La gran mayoría de los vertidos residuales que son generados en la industria química y otras industrias a fin, comúnmente contienen compuestos orgánicos diluidos en bajas concentraciones y esto genera que su depuración no sea rentable. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos y poco biodegradables, por lo cual, los tratamientos biológicos convencionales no son factibles.

Este es el caso de los compuestos fenólicos, se emplean en una gran variedad de industrias, ejemplo de ellos son la producción de aditivos de aceite, colorantes, desinfectantes, plaguicidas, explosivos, plásticos, fármacos, etc. [27, 28]. La explotación masiva de compuestos fenólicos, ha incrementado considerablemente la contaminación en diversos ambientes naturales. El problema se incrementa si las aguas que contienen fenoles se cloran, dado que se forman clorofenoles (monoclorofenoles, diclorofenoles o triclorofenoles) cuya toxicidad es mayor y estos se degradan más lentamente. Estos compuestos fenólicos dan olor y sabor a las aguas y son detectados a menudo en aguas residuales ya tratadas [29].

Los clorofenoles se han utilizado por la industria por más de 50 años teniendo un largo historial como los principales productos químicos industriales. Se han encontrado en suelos, sedimentos y aguas naturales [30]. Esta problemática se ha tratado de solucionar implementando nuevas técnicas de tratamiento de aguas residuales como lo son las técnicas de oxidación avanzada (AOPs, por su sigla en inglés) puesto que tienen una excelente capacidad de transformar compuestos tóxicos en compuestos que no generan daños al ambiente.

1.10. Técnicas de oxidación avanzada

1.10.1. Oxidación electroquímica

Esta técnica consiste en producción de grupos hidroxilo para llevar a cabo la reducción de contaminantes, esto se logra, una vez adsorbidos los contaminantes sobre una superficie electrocatalítica, donde se aplica un potencial positivo. Los electrodos de trabajo pueden ser de grafito, rutenio, rodio, etc. [31]. En la Figura 2 se puede observar el proceso de oxidación electroquímica.

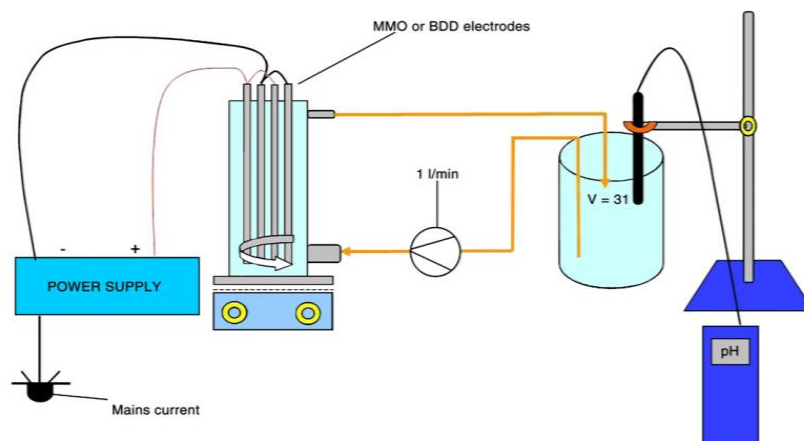


Fig. 2. Proceso de oxidación electroquímica [32].

1.10.2. El método de ozonización

Es utilizado para eliminación de clorofenoles y otras sustancias precursoras de trihalometanos. Estos compuestos son sumamente tóxicos y generan olor y color a las aguas. El ozono actúa sobre estos contaminantes rompiendo sus dobles enlaces entre carbono-carbono y a medida que esto sucede, los olores y el color va desapareciendo [33]. El sistema de ozonización del agua se puede observar en la Figura 3.

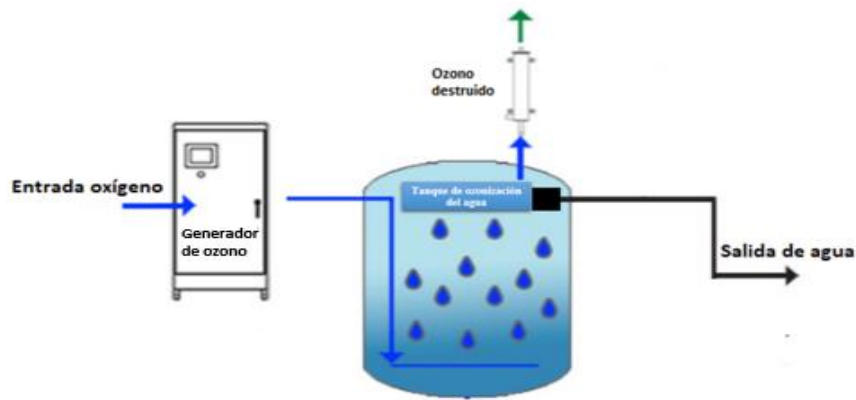


Fig. 3. Sistema de ozonización del agua [34].

1.11. Fotocatálisis

El mecanismo básico de la reacción fotocatalítica es la generación del par electrón-hueco (e^-/h^+), que ocurre dentro de un material al ser iluminado por una fuente cuya luz sea de una energía superior o más fuerte que la energía de la banda (banda prohibida), esto promueve que un electrón vaya desde la banda de valencia a la banda de conducción creando una vacante electrónica o hueco en la banda de valencia.

El par electrón/hueco puede difundirse hacia la superficie del fotocatalizador y participar en la reacción química como el donante de electrones. Estos electrones libres y huecos transforman el oxígeno o a las moléculas de agua circundantes en radicales libres (oxhidrilos o hidroxilos, OH) con alto poder oxidante [35]. El mecanismo de reacción se puede observar en la Figura 4.

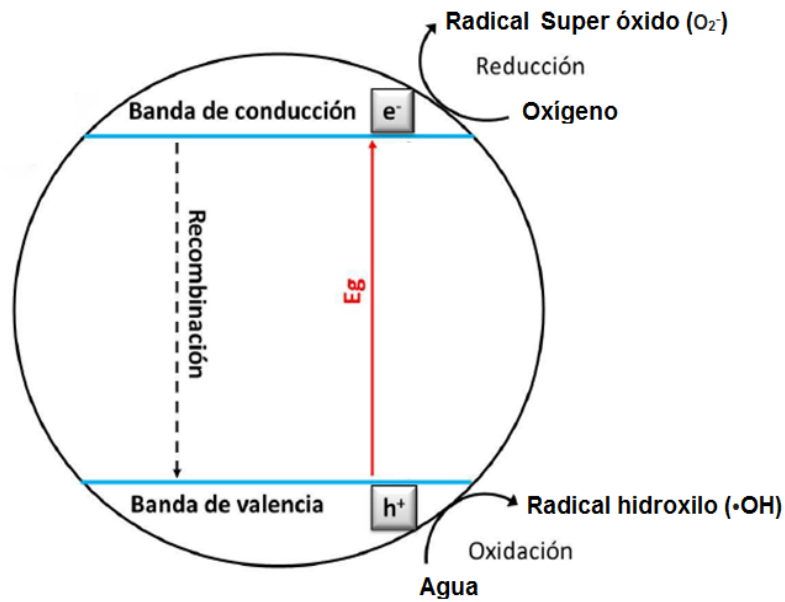


Fig. 4. Esquema general de óxidos metálicos en la reducción de contaminantes orgánicos por el método de fotocatalisis [36].

Cabe mencionar que este tipo de metodologías suelen ser muy costosas, en algunos casos son procesos lentos y requieren ambientes controlados. También, este tipo de técnicas no suelen ser eficientes para algunos compuestos tóxicos y no suelen ser selectivas. Uno de estos contaminantes y de mayor importancia actualmente es el 4-nitrofenol.

1.12. El 4-nitrofenol

El 4-nitrofenol es un compuesto altamente utilizado por las industrias químicas y farmacéuticas. Es uno de los contaminantes orgánicos más peligrosos que se encuentran en las aguas residuales [37], los cuales son antropogénicos, tóxicos y compuestos orgánicos biorefractarios. Debido a la alta contaminación por estos compuestos en aguas residuales, la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por su sigla en inglés) ha notificado que 4-nitrofenol son compuestos altamente tóxicos, los cuales están catalogados dentro de los 126 compuestos prioritarios a eliminar y su máxima concentración en agua permitida está entre 1-20 ppb. Su biodegradabilidad, si bien es

posible, es lenta. Por este motivo, su degradación es complicada a través de sistemas convencionales como se ha mencionado anteriormente [38]. Por ello, es importante el desarrollo de metodologías viables para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol y esto conlleva a tener dos resultados favorables. Una de ellas es mitigar la contaminación en aguas residuales y la segunda es que el producto obtenido, siendo este el 4-aminofenol (Figura 5) es un intermediario importante para la producción de fármacos analgésicos y antipiréticos, tales como paracetamol y fenacetina. Otra de sus aplicaciones es en la fabricación de colorantes y materiales fotográficos. 4-aminofenol se puede sintetizar por hidrogenación catalítica de 4-nitrofenol [39].

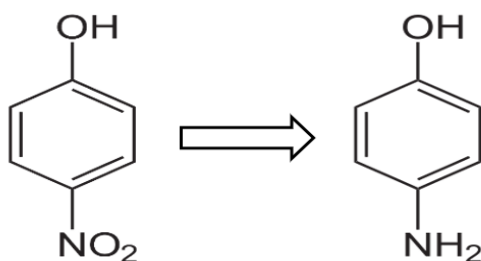


Fig. 5. Reducción química de 4-nitrofenol a 4-aminofenol [40].

Como se ha descrito, la importancia de la catálisis es tal, que se requiere el desarrollo de catalizadores novedosos, de bajo costo, que eviten la contaminación y que sean altamente funcionales a nivel industrial. Por ello se han desarrollado catalizadores (Tabla 1), en los cuales se incorporan de nanopartículas de metálicas soportadas en una gran variedad de andamios.

Tabla 1. Trabajos de investigación actuales en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol utilizando diferentes tipos de catalizadores.

Diferentes catalizadores utilizados en la reducción del 4-nitrofenol					
Catalizador	NP	Función	Datos	Soporte	Referencias
Dendrímeros encapsulados con NPs	Oro	Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	Se logró recuperar el catalizador	Dendrímeros	Nemanashi, M. <i>et. al.</i> (2016) [41].
Clústeres de NPs soportadas	Oro	Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	Eliminación de glutatión (soporte) aplicando microondas	Óxidos de aluminio y Óxidos de titanio	Farrag, M. <i>et.al.</i> (2016) [42].
Catalizadores de nanotubos multicapa	Plata	Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	Mostraron buena actividad catalítica y se puede reciclar	Nanotubos de Carbono	Alsherhri, S. M. <i>et al.</i> (2016) [43].
Óxidos de cobalto mesoporoso	Cobalto	Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	Son de bajo costo. Comparados con metales nobles, es más económico obteniéndolo por química verde	Óxidos de cobalto	Mogudi, M. <i>et al.</i> (2016) [44].
NPs de Ag	Plata	Reducir el 4-nitrofenol a 4-aminofenol	Se utilizo método de química verde.	No aplica	Kalantari K. <i>et. al.</i> (2017) [45].

1.13. Catalizadores en la reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol

En la actualidad se están realizando trabajos de investigación, como se observa en la Tabla 1, Nemanashi M. *et. al.* donde se utilizarón dendrímeros encapsulados con nanopartículas de oro con un tamaño de 2.1 nm y 3.1 nm para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, en el cual, se logro reciclar el catalizador [41].

El trabajo relalizado por Farrag M., utiliza de igual manera un catalizador con nanopartículas de oro, pero en este caso implementan un soporte de óxido de aluminio y óxido de titanio, los cuales participan como agentes catalizadores al igual que las nanopartículas de oro para la reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol [42]. La implementación de nanopartículas de oro es bien sabido su alto costo y las desventajas

que presenta esto. Por otra parte, la utilización de soportes de óxido de aluminio y titanio como soportes catalíticos, de igual manera es costoso y su síntesis produce subproductos contaminantes.

El trabajo presentado por Alshehri S. M. *et. al.* desarrollaron un catalizador con nanopartículas de plata soportadas en nanotubos de carbono para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, para ello utilizaron hidrogel acuoso de quitosano reticulado por glutaraldehído [43].

El trabajo reportado por Mogudi B. M. *et. al.* muestra un óxido de cobalto con porosidad controlada y tamaño de cristales, donde es efectivo para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol sin la necesidad de utilizar metales nobles, los cuales son de alto costo y en algunas de sus síntesis, puede haber generación de contaminantes. Demostró que un óxido de cobalto puede funcionar como un agente catalítico en la reducción de 4-nitrofenol pero no es tan eficiente como catalizadores donde se utilizan metales nobles [44].

Kalantari K. *et. al.* obtuvo nanopartículas de plata con un tamaño de 11 nm aproximadamente con forma esférica por bio-reducción utilizando almidón de tapioca. En este estudio se utilizaron las nanopartículas sin soportar en andamios y lograron obtener una reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol en un tiempo de 15 minutos manteniendo la reacción dentro de un sonicador [45].

Como se ha mencionado, existe una gran variedad de catalizadores conformados por nanopartículas metálicas y diferentes tipos de soportes. Dentro de las nanopartículas, podemos observar el interés por el uso de la plata, puesto que posee muy buenas características, exhibiendo una gran estabilidad química, propiedades antibacterianas, capacidad de intercambio iónico y excelentes propiedades catalíticas [46].

Como se ha observado, las nanopartículas pueden ser soportadas en una gran cantidad de andamios y estos les confieren propiedades específicas a las nanopartículas

soportadas. Principalmente, el uso de soportes proporciona estabilidad a las nanoestructuras, evitando que se aglomeren y pierdan actividad catalítica. Además de estos soportes, es posible utilizar hidroxiapatita a partir de fuentes biogénicas [47].

1.14. Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HAp) es un biomaterial inorgánico constituido de ortofosfatos de calcio donde estos tienen una amplia aplicación en humanos. Dentro de estas aplicaciones se encuentran la reconstrucción de mandíbulas, preservación del reborde alveolar, reconstrucción de huesos faciales, entre otras aplicaciones. La hidroxiapatita se puede obtener por métodos sintéticos y fuentes biogénicas. Estas tienen la misma fórmula química $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$. Pero con la diferencia que la hidroxiapatita biogénica presenta concentraciones muy pequeñas de otros elementos químicos como magnesio, sodio y cloro [48].

Uno de los métodos más económicos y prácticos es la obtención de hidroxiapatita a partir de hueso bovino, porque su síntesis en laboratorio es relativamente sencilla y una de las mayores ventajas que presenta, es que no genera contaminación ambiental al utilizar estos desechos orgánicos producidos en la región como se puede observar en la Figura 6 [49].

Este tipo de materiales pueden ser utilizados para aplicaciones catalíticas, debido a que la hidroxiapatita tiene la capacidad de adsorber nanopartículas metálicas en su superficie, lo cual favorece el anclaje de elementos nanoestructurados [50]. Además, cuenta con un área superficial elevada dadas sus características superficiales al tener una alta porosidad [51].



Fig. 6. Preparación de hidroxapatita a partir de fuentes biogénicas [52].

1.15. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de plata impregnadas en hidroxiapatita para la reducción del 4-nitrofenol.

1.16. Objetivos específicos

- Sintetizar hidroxiapatita a partir de hueso bovino para su uso como soporte.
- Sintetizar nanopartículas de plata por bioreducción empleando extractos acuosos e impregnar en hidroxiapatita.
- Caracterizar los materiales por medio de las técnicas de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).
- Evaluar la actividad catalítica de los materiales en la reducción del 4-nitrofenol.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS Y TÉCNICAS

CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA

2.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

La caracterización de materiales utilizando el equipo de instrumentación FT-IR, nos proporciona información valiosa a cerca de sus grupos funcionales. Esta técnica se fundamenta en la adsorción de la radiación infrarroja por parte de las moléculas en vibración. Cada molécula requiere cierta energía infrarroja necesaria para obtener una transición vibracional. Con ello, podemos decir que cada molécula adsorbe una cantidad de energía infrarroja, lo cual genera una huella particular al vibrar de cierta manera (vibraciones de tensión y reflexión) y produce una señal específica para dicha especie química. Con esta información podemos determinar la presencia de grupos funcionales presentes en las muestras analizadas [53].

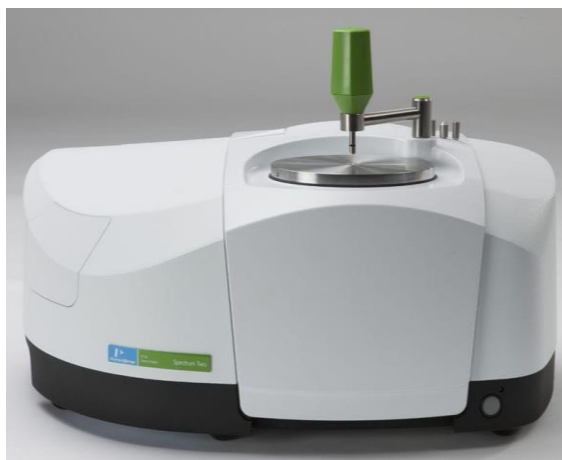


Fig. 7. Equipo FT-IR con accesorio UATR.

Los resultados de los espectros en el infrarrojo se pueden asumir como lo ha descrito Douglas Skoog: “Los espectros de adsorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros” [54].

El equipo abarca una región de análisis de radiación con número de onda de 10-12800 cm^{-1} donde en esta región se engloba el infrarrojo cercano, medio y lejano. El equipo con el cual se cuenta en las instalaciones es un FT-IR Spectrum Two, marca Perkin Elmer, es un equipo que comprende la radiación de número de onda de 350 a 8300 cm^{-1} , el cual trabaja en la región media y una parte del cercano [55].

Este equipo cuenta con un accesorio de Reflectancia Total Atenuada Universal (UATR) que sirve para analizar muestras líquidas o sólidas con una excelente calidad gracias a su brazo de presión que permite un buen contacto de la muestra con el cristal de diamante/ZnSe como se puede observar en la Figura 7 [56].

El equipo consta de una fuente de luz de radiación infrarroja, que pasa a través del interferómetro que selecciona las longitudes de onda que van a interactuar con la muestra una a una, después el detector recibe todas las señales para formar un interferograma. Esta es una señal espectral interpretable utilizando la Transformada de Fourier a través de una computadora y por último se obtiene el espectro de las bandas características de la muestra analizada como se observa en la Figura 8 [57].

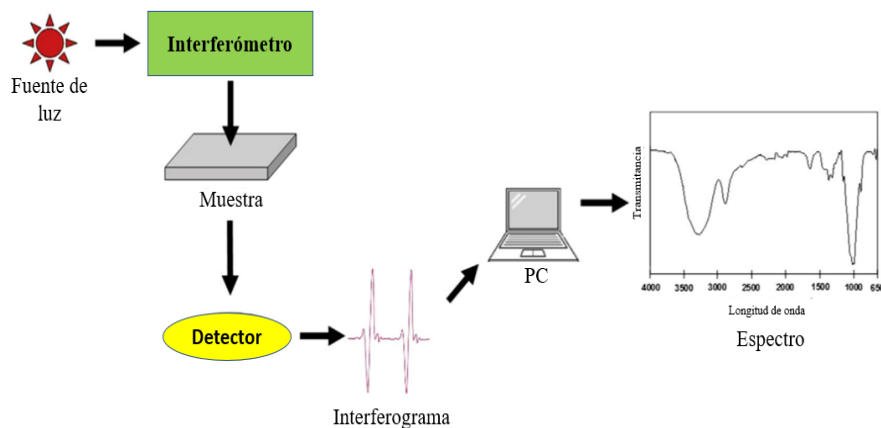


Fig. 8. Componentes básicos del equipo FT-IR [57].

2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son ondas electromagnéticas que se producen por la desaceleración de los electrones cuando se detienen en un blanco. Estos son de elevada energía y pequeña longitud de onda que va de 0.5 a 2.5 Angstrom. La interacción de los rayos X con la materia puede producir interferencias constructivas y destructivas. Las señales constructivas son aquellas que se forman cuando analizamos materiales cristalinos, es decir, que tienen un ordenamiento de sus átomos en el espacio y logramos obtener un ángulo θ difractado igual al ángulo en el cual fue emitido el haz y se obtiene difracción como se puede observar en la Figura 9. Esto da lugar a la Ley de Bragg [58].

Ley de Bragg

$$(1) \quad n\lambda = 2d \sin\theta$$

donde:

n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

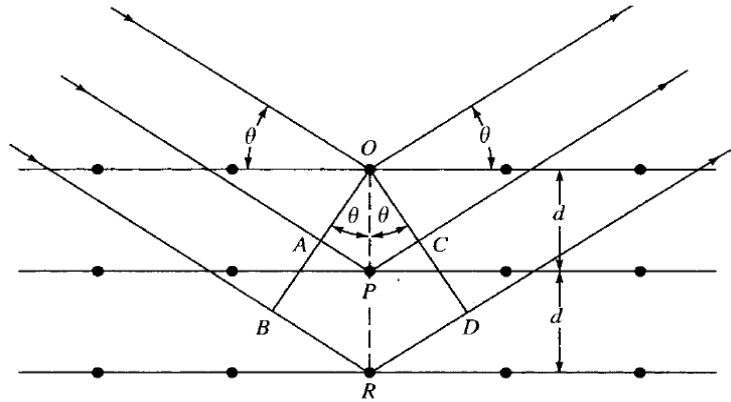


Fig. 9. Difracción de rayos X producida por un material cristalino.

Los materiales cristalinos tienen un ordenamiento de sus átomos en el espacio y al repetirse la porción más simple de la estructura por traslación se define como celda unidad, donde se tienen 7 sistemas cristalinos como hexagonal, cúbico, monoclinico, por mencionar algunos y la simetría traslacional de una estructura cristalina se caracteriza mediante redes de Bravais donde existen 14 redes diferentes [59].

DRX es una técnica que nos proporciona información importante de materiales cristalinos, su estructura, cristalinidad, orientación de cristales, tamaño de cristal, etc. Esta información obtenida con esta técnica de caracterización, es utilizada por industrias como la farmacéutica, industria del vidrio, aplicaciones geológicas, análisis de corrosión, pinturas de arte y aplicaciones forenses [60]. El equipo de Difracción de rayos X puede ser observado en la Figura 10.

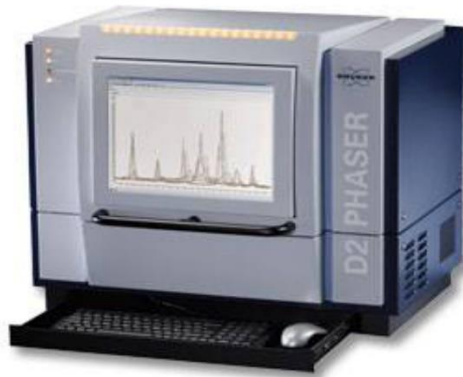


Fig. 10. Equipo de Difracción de rayos X.

2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplada a Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

La técnica MEB-EDS acoplada, nos permite conocer la morfología y topografía de nuestra muestra, así como un análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos químicos que lo componen. Esta técnica utiliza un haz de electrones de suficiente energía incide sobre una muestra, esto produce diferentes señales que son recogidas con detectores especializados para proporcionar información acerca de la zona donde hay

interacción del haz incidente con los átomos. Como se puede observar en la Figura 11, se presentan señales de electrones dispersados, retrodispersados y rayos X.

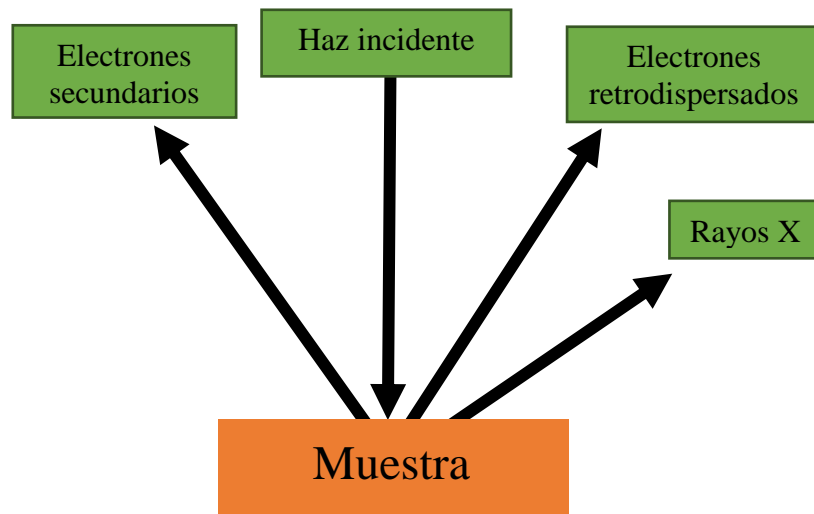


Fig. 11. Diferentes señales emitidas utilizando MEB-EDS.

Los electrones retrodispersados nos proporcionan información del número atómico medio de la zona bombardeada, los electrones secundarios información sobre la topografía superficial de los materiales analizados y con los rayos X obtenemos la composición elemental de las muestras donde fue bombardeada [61].

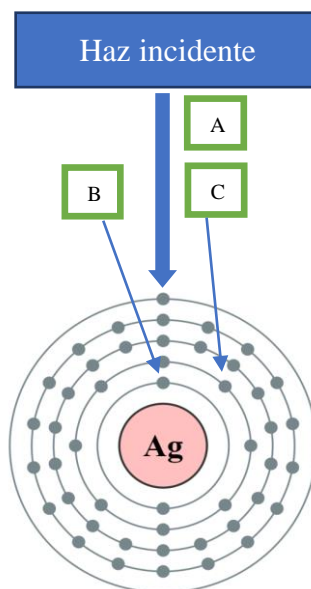


Fig. 12. Interacción del haz incidente con los electrones del átomo.

MEB-EDS funciona de la siguiente manera: como se puede observar en la Figura 12, el haz incidente de electrones (A), impacta el electrón (B) de una capa interna y lo expulsa del átomo. El átomo queda en un estado excitado, entonces, hay una vacante en el lugar energético del electrón (B). Sin embargo, el átomo tiene que volver a su estado fundamental de mínima energía, es por ello que se desplaza un electrón de un nivel de mayor energía (C) a la vacante dejada por el electrón (B).

Cuando esto sucede, el electrón C de mayor energía, la pierde por migrar a un nivel energético menor y esta diferencia de energía donde involucra los dos niveles energéticos de B y C es liberada en forma de rayos X [62]. En la Figura 13 se muestra el equipo utilizado en el trabajo de investigación.



Fig. 13. Equipo MEB-EDS JEOL JSM-6510IV.

2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La técnica de caracterización MET nos permite obtener micrografías a escala nanométrica de las muestras, con ello, podemos observar tamaños de nanopartículas, distribución de estas en un soporte, observar la forma de los materiales e información

cristalográfica de los materiales analizados. Para conocer esta información, el equipo irradia un haz de electrones y cuando impactan la muestra, una parte de los electrones son transmitidos y otros dispersados como se observa en la Figura 14 [63].

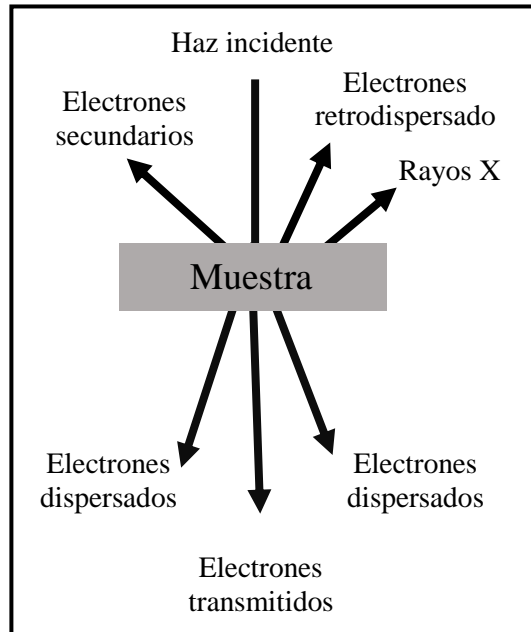


Fig. 14. Diferentes señales emitidas utilizando MET.

Con los electrones transmitidos/dispersados, el equipo forma imágenes que se denominan micrografías, donde podemos observar a escala de grises las características de los materiales analizados. Además, como se observa en la Figura 14, se obtienen otro tipo de señales, como lo son los rayos X donde estos nos proporcionan información cualitativa y cuantitativa de la composición química como se ha descrito anteriormente con el equipo de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).



Fig. 15. Microscopio Electrónico de Transmisión, JEOL JEM-2100.

Un equipo de microscopía electrónica de transmisión se puede observar en la Figura 15. Las muestras a analizar en MET es necesario que sean muestras delgadas y se recomienda que sean menores a 100 nm de grosor ya que, al disminuir el grosor de las muestras, es posible obtener micrografías de mejor calidad.

2.5. Espectrometría Ultravioleta Visible (UV-Vis)

Es una técnica experimental utilizada para la detección de moléculas específicas en solución, grupos funcionales de moléculas y su mayor uso es para la determinación de concentraciones de una molécula. Es una técnica muy utilizada en bioquímica y química por lo ya mencionado. Además, esta técnica se caracteriza por su precisión, sensibilidad y es aplicable a moléculas de distinta naturaleza. Esta información de las muestras se puede obtener debido a que el estudio se basa en que las moléculas absorben radiaciones electromagnéticas en función de la cantidad de sustancia presente [64]. El rango de longitud de onda que trabaja el equipo es 110-1100 nm que comprende el espectro electromagnético ultravioleta y visible y alguna parte del infrarrojo como se puede observar en la Figura 16.

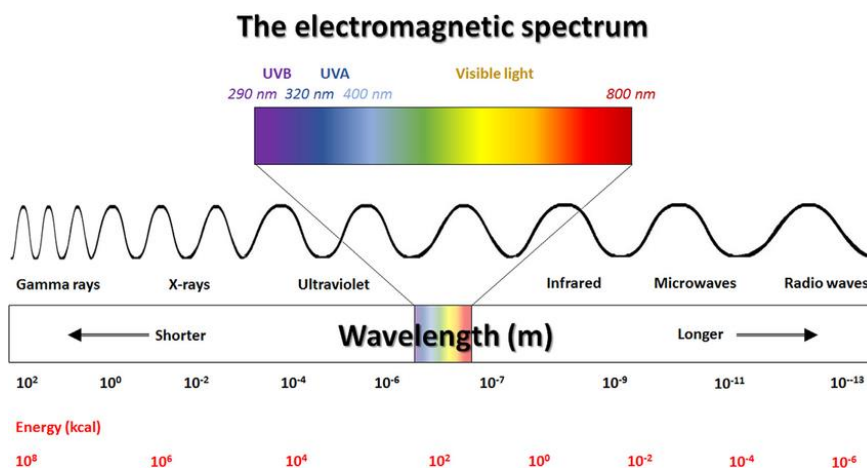


Fig. 16. Espectro electromagnético [65].

El espectrofotómetro utiliza dos fuentes de luz, una de deuterio y otra de wolframio para la luz ultravioleta y la luz visible, respectivamente. cuando la luz es emitida, pasa a través de la rendija espectral de entrada permitiendo el paso de luz que rebota en el

primer espejo, donde este es proyectado hacia la rejilla de difracción monocromática y aquí se selecciona la longitud de onda específica, por último el haz incide sobre un espejo para después pasar por la rendija espectral de salida y el haz incidente traspasa la muestra, la señal de salida pasa al detector donde son analizados los resultados como se puede observar en la Figura 17. De igual manera, se muestra el equipo utilizado en el laboratorio [66].

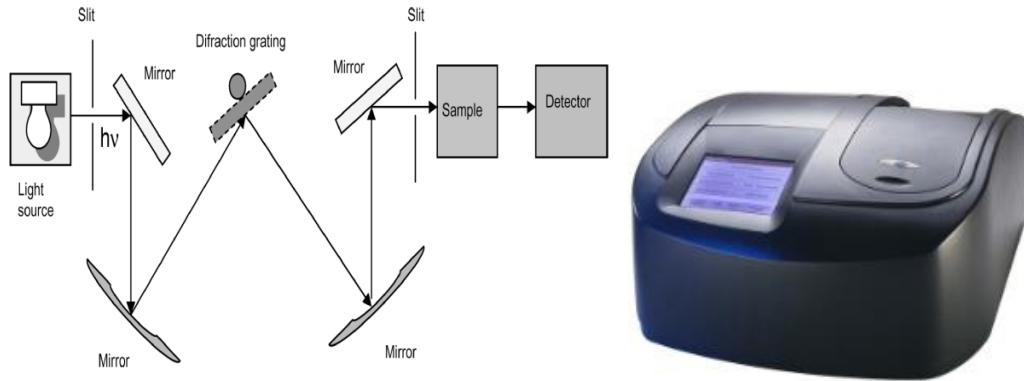


Fig. 17. Interior y exterior de un equipo UV-Vis.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Tratamiento hueso bovino

En esta parte se llevó a cabo la preparación del hueso bovino a partir de tratamientos con ácidos y bases para la eliminación de residuos orgánicos, donde se obtiene la hidroxiapatita con estructura cristalina con forma hexagonal.

Para llevar a cabo la producción de hidroxiapatita a partir de hueso bovino el primer paso fue conseguir el hueso en la localidad. Este fue cortado en pequeños trozos de 2 x 2 x 1 cm aproximadamente para su fácil manejo. Después, los trozos de hueso fueron colocados dentro de un vaso de precipitado con agua a 100 °C durante 45 minutos para la eliminación de materia orgánico presente en la superficie. Posteriormente se procede a lavar el hueso con agua destilada y se coloca en estufa de secado durante 45 minutos. A continuación, se realizó un tratamiento con ácidos y bases que consta de la siguiente manera:

El hueso fue sumergido en ácido clorhídrico al 10% durante 60 minutos, acto seguido se sumergió en hidróxido de sodio al 10% durante 60 minutos. Después se sumerge en agua oxigenada durante 10 minutos y finalmente en ácido fosfórico al 30% durante 30 segundos 3 veces consecutivas. Este tratamiento se realizó para la eliminación de material orgánico restante en la superficie y eliminar presencia de microorganismos.

Por último, se coloca en estufa de calentamiento durante 45 minutos para su secado y se genera polvo fino con ayuda de una herramienta de desgaste con discos de material abrasivo. Obtenido el polvo de hueso bovino, se somete a calcinación en mufla a 600 °C durante 2 horas. Realizado este procedimiento, se utiliza un mortero de ágata para homogeneizar el polvo de hidroxiapatita obtenido y se hace pasar por un tamiz para la selección de tamaños. Obtenido el polvo de hidroxiapatita, se almacena para su posterior uso como se puede observar en la Figura 18.



Fig. 18. Proceso de obtención de hidroxiapatita a partir de hueso bovino.

3.2. Preparación de extracto *Camellia sinensis*

Para iniciar el proceso de extracción, se colocan las hojas de *Camellia sinensis* a un proceso de maceración, en el cual se adiciona agua desionizada. Se mantiene en agitación constante a temperatura de 70 °C. La solución resultante es filtrada al vacío y se almacena durante 24 horas a temperatura ambiente para su uso posterior como se observa en la Figura 19 [67].

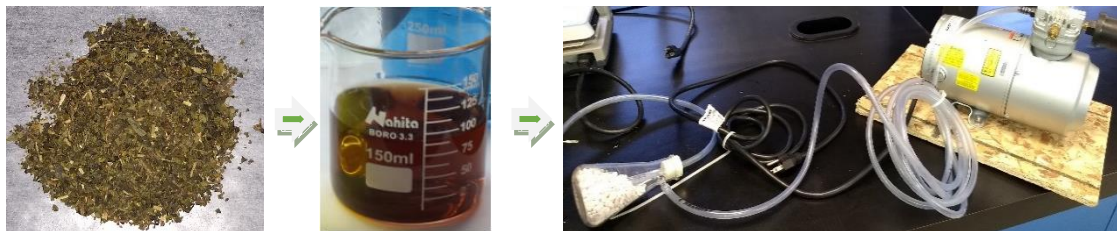


Fig. 19. Producción de extracto de *Camellia sinensis*.

3.3. Preparación del extracto de cáscara de *Lycopersicon esculentum*

La cáscara de *Lycopersicon esculentum* fue lavada y pelada lo más delgado posible, se colocaron en un secador de comida hasta obtener cáscara de tomate totalmente seca. La cáscara seca se colocó en un mortero de ágata para su maceración y se agregó agua desionizada, el cual se mantuvo en agitación durante 3 horas. La mezcla se trasladó a un baño maría a 90 °C durante 1 hora. La suspensión resultante se filtró al vacío y se almacenó para su uso posterior como se observa en la Figura 20.

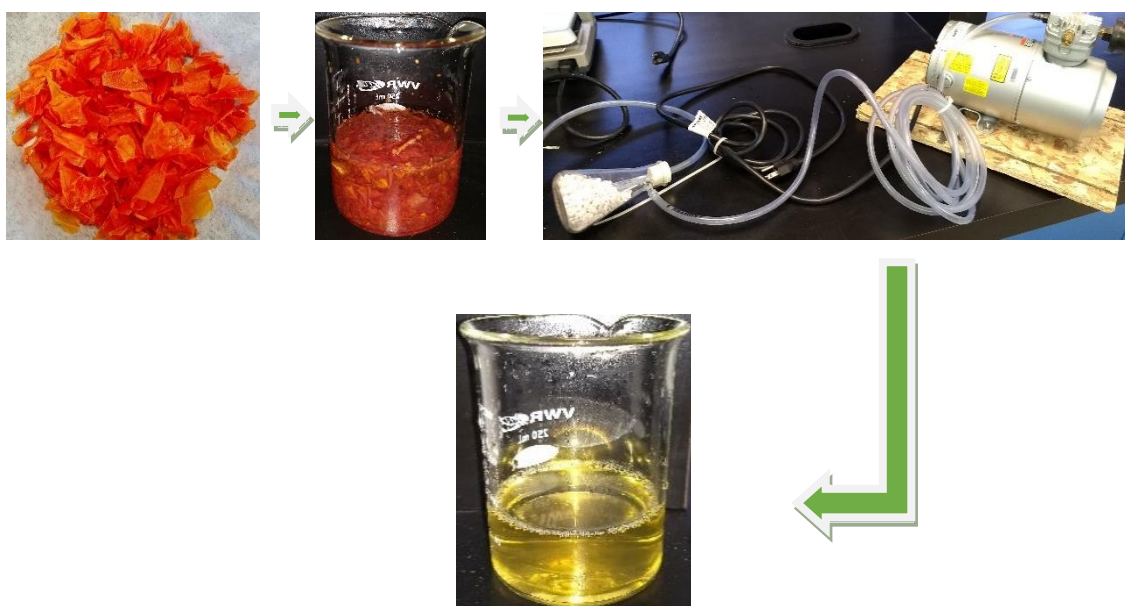


Fig. 20. Obtención de extracto de cáscara de *Lycopersicon esculentum*.

3.4. Biosíntesis de nanopartículas de plata soportadas en hidroxiapatita

Para realizar la biosíntesis utilizando cáscara de *Lycopersicon esculentum* y *Camellia sinensis* como agentes reductores se sigue la siguiente metodología para ambos casos. Se colocó 1 g de hidroxiapatita junto con 5 ml de nitrato de plata al 0.01 M, se dejó en agitación durante 1 hora. Después, se añadió 5 ml de agua desionizada a la solución anterior y se agregan 5 ml del extracto. La solución se mantuvo en agitación constante durante las próximas 24 horas. Por último, se coloca en estufa de calentamiento a 50 °C durante 24 horas para la obtención de un polvo color marrón y se almacena para su posterior uso como se observa en la Figura 21.

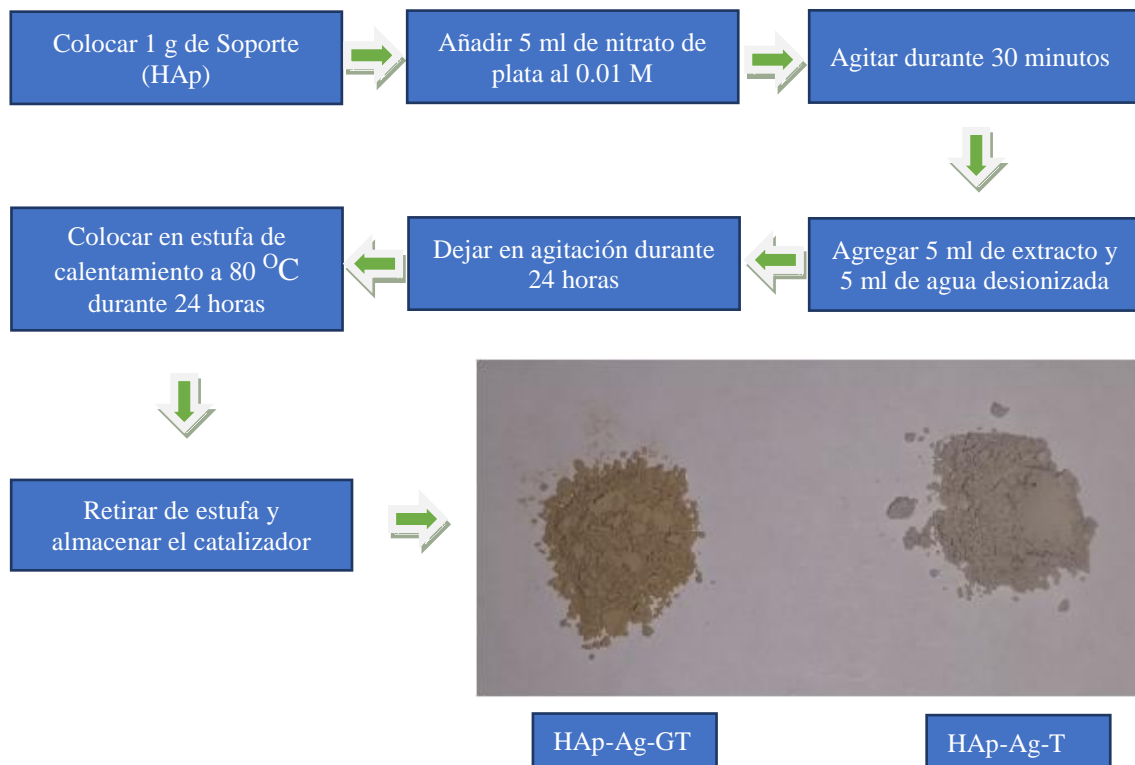


Fig. 21. Digrama general de síntesis de catalizadores por métodos de química verde.

3.4.1. Posible mecanismo de reacción para la formación de nanopartículas de plata por bioreducción.

Los extractos de plantas contienen alcaloides bioactivos como proteínas, ácidos fenólicos, azúcares, terpenoides, entre otros. La variación y composición de estas biomoléculas presentes en extractos de plantas y su interacción con iones metálicos en medio acuoso, promueve el crecimiento de nanopartículas metálicas con una diversidad de tamaños y formas. El proceso toma lugar una vez colocada una cantidad de extracto de plantas en una sal metálica en medio acuoso.

Durante la síntesis, inicia un periodo de activación donde los iones metálicos son convertidos de su estado de oxidación mono y divalente a un estado de valencia cero y el proceso de nucleación de los átomos reducidos se empieza a llevar a cabo. Este proceso, es seguido por un periodo de crecimiento donde pequeñas partículas vecinas unas de otras, se empiezan a amalgamar para formar nanopartículas más grandes, de tal

manera que son termodinámicamente más estables, mientras tanto, el proceso de reducción de iones metálicos sigue ocurriendo dentro de la reacción. Por último, los extractos de plantas tienen la capacidad de estabilizar nanopartículas metálicas en su estado energético más favorable y morfológico [68]. El posible mecanismo se muestra en la Figura 22.

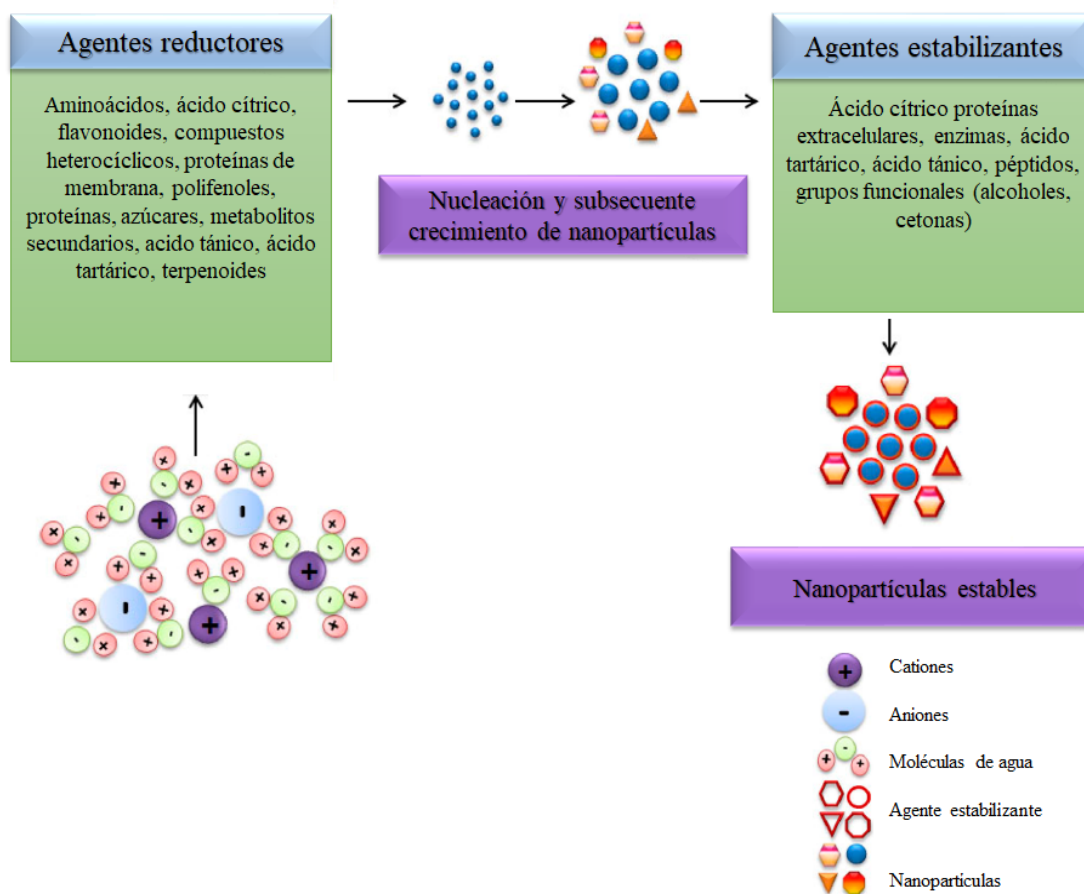


Fig. 22. Obtención de nanopartículas metálicas por bio-reducción [69].

3.5. Actividad catalítica

Para realizar la actividad catalítica, primero se procede a la obtención de 4-nitrofenol, para ello se tomó un polvo que contenía 2-nitrofenol y 4-nitrofenol. El 2-nitrofenol es un isómero que tiene la capacidad de formar enlace hidrógeno intramolecular, dando un anillo quelato lo cual lo hace insoluble en agua. En cambio, el 4-nitrofenol es soluble en agua y de esta forma se puede realizar la separación de los isómeros, obteniendo los

cristales de 4-nitrofenol como se indica a continuación. Se pesó 1 gramo del polvo en 20 ml de agua destilada dentro de un vaso de precipitado, fue colocado en plancha de calentamiento a 60 °C hasta disolver. La solución se hizo pasar por un filtro Whatman #1 y se recolectó la porción filtrada en cajas Petri. El producto obtenido es el 4-nitrofenol que se mantuvo en campana de extracción por 24 horas para la formación de cristales como se puede observar en la Figura 23.

Posterior a esto, se preparó una solución de 4-nitrofenol al 0.01 M y NaBH₄ al 0.1 M como se observa en la Figura 24 y se puso en interacción con los catalizadores HAp-Ag-GT y HAp-Ag-T, respectivamente. Esta solución, se mantuvo en agitación constante para que el catalizador estuviera en mayor contacto con el medio acuoso como se muestra en la Figura 25 y en intervalos de tiempo definido, se realizaron lecturas en el equipo de Espectrometría Ultravioleta Visible como se puede observar en la Figura 26 donde se pudo determinar la capacidad de eliminación del contaminante 4-nitrofenol en medio acuoso en presencia de los catalizadores obtenidos.



Fig. 23. Formación de cristales de 4-nitrofenol.

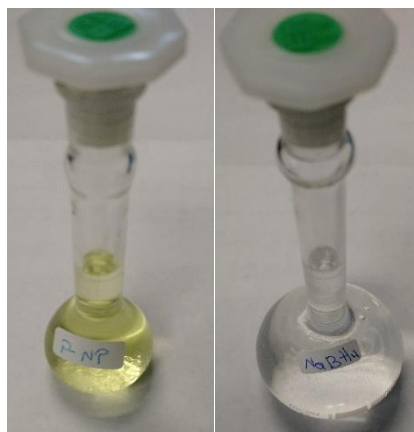


Fig. 24. Solución de 4-nitrofenol al 0.01 M y NaBH_4 al 0.1 M, respectivamente.



Fig. 25. Reducción del 4-nitrofenol en agitación constante.



Fig. 26. Monitoreo de la reducción química del 4-nitrofenol.

3.6. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Se utilizó el equipo FT-IR con un detector directo en modo de transmitancia y una resolución de 0.5 cm^{-1} . Las muestras fueron analizadas con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) a temperatura ambiental ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$) y los espectros fueron observados utilizando Spectrum en la versión 6.0 del software Lab.

Las muestras analizadas fueron hidroxiapatita pura (HAp), hidroxiapatita impregnada con nanopartículas de plata utilizando *Camellia sinensis* (HAp-Ag-GT) e hidroxiapatita impregnada con nanopartículas de plata utilizando cáscara de *Lycopersicon esculentum* (HAp-Ag-T). Esta técnica fue utilizada como una prueba rápida para la identificación de los grupos funcionales presentes en hidroxiapatita. Los grupos funcionales que esperamos encontrar son grupos fosfatos y grupos carbonatos.

3.7. Microscopía Electrónica de Barrido-Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (MEB-EDS)

MEB fue utilizada para observar a escala micrométrica la superficie de hidroxiapatita y de los catalizadores. Acoplado a EDS se realiza un mapeo de la composición química presente en cada una de las muestras HAp, HAp-Ag-GT y HAp-Ag-T para la identificación de los diferentes elementos de la hidroxiapatita y los catalizadores mencionados anteriormente.

Se utilizó un equipo JEOL JSM-6510LV con un voltaje de aceleración de 1 a 30 kV con filamento de tungsteno, cuenta con detector de electrones secundarios, retrodispersados para análisis MEB con una resolución máxima de 5 nm y detector de rayos X para análisis por medio de Dispersión de Energía de rayos X (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV.

3.8. Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo para estudiar la estructura cristalina de hidroxiapatita obtenida a partir de hueso bovino, así como la estructura cristalina de los

catalizadores obtenidos por métodos de química verde como lo son HAp-Ag-GT y HAp-AG-T. Los estudios de difracción de rayos X (DRX) se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de rayos X (D2-Phaser, Bruker) donde las muestras fueron colocadas en una placa de cuarzo para su exposición a radiación Cu K- α de longitud de onda de 1.5406 Å.

3.9. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Se utilizó para observar la superficie de hidroxiapatita y de los catalizadores HAp-Ag-GT y HAp-Ag-T a escala nanométrica. Esta técnica nos permitió observar y analizar la interacción de las nanopartículas de plata sintetizadas por métodos de química verde sobre la superficie de hidroxiapatita, así como su dispersión sobre el soporte y el tamaño. Se utilizó equipo JEM 2100 con un voltaje de aceleración de 200 kV con una resolución entre puntos de 0.25 nm. Cuenta con un cañón de electrones termoiónico de LaB6. Cámara CCD digital marca Gatán, modelo SC200 con modalidad para STEM (BR y ADF).

3.10. Espectrometría Ultravioleta Visible (UV-Vis)

El estudio de la actividad catalítica se realizó colocando 5 mg de catalizador (HAp-Ag-GT) y (HAp-Ag-T) en presencia de NaBH₄ a una concentración de 0.1 M (7 ml) y 4-nitrofenol a una concentración de 0.01 M (0.7 ml). La solución resultante se mantuvo en agitación durante el transcurso de la reducción catalítica, donde se pudo medir la intensidad de absorbancia con equipo de espectrometría UV-Vis. Esto se realizó para determinar la capacidad de los catalizadores en la reducción química del 4-nitrofenol a 4-aminofenol respecto al tiempo.

El equipo trabaja en un rango de 190 a 1100 nm, las señales de las muestras aparecen en la región visible, entre 380 nm y 700 nm. Se utilizó equipo DR-500 Hach, cuenta con haz dividido y tiempo de muestreo 900 nm/min en pasos de 1 nm; análisis completo en 1 minuto. Cuenta con lámpara de wolframio para la región visible y lámpara de deuterio para la región ultravioleta.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

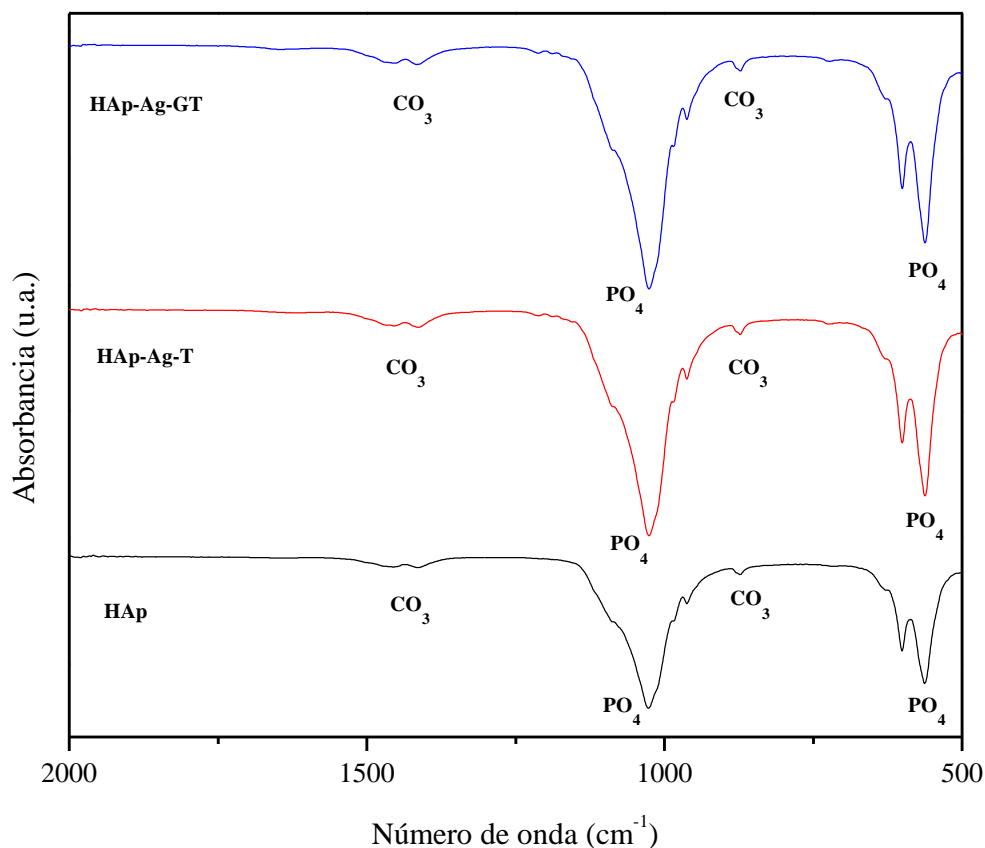


Fig. 27. Espectro FT-IR de HAp-Ag-GT; HAp-Ag-T; HAp.

En la Figura 27 se muestra el espectro FT-IR de las diferentes muestras donde en todas se puede apreciar las bandas características de hidroxiapatita en 562 cm⁻¹, 962 cm⁻¹, 1026 cm⁻¹ para los grupos fosfatos y 873 cm⁻¹, 1416 cm⁻¹, 1456 cm⁻¹ para los grupos carbonatos [70].

La presencia de grupos carbonatos sobre las bandas 1416 cm⁻¹ y 1456 cm⁻¹ es debido a la temperatura de calcinación a 600 °C que se utilizó para la producción de hidroxiapatita obtenida a partir de hueso bovino ya que tiene reportado por Figueiredo, M. *et. al.* [71], que al aumentar la temperatura de calcinación a 900 °C se elimina la presencia de grupos carbonatos. Observando cada una de los espectros en FT-IR no hay

corrimiento de las bandas de fosfatos y carbonatos. El soporte permanece estable durante el proceso de acondicionamiento y soporte de las nanopartículas.

4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

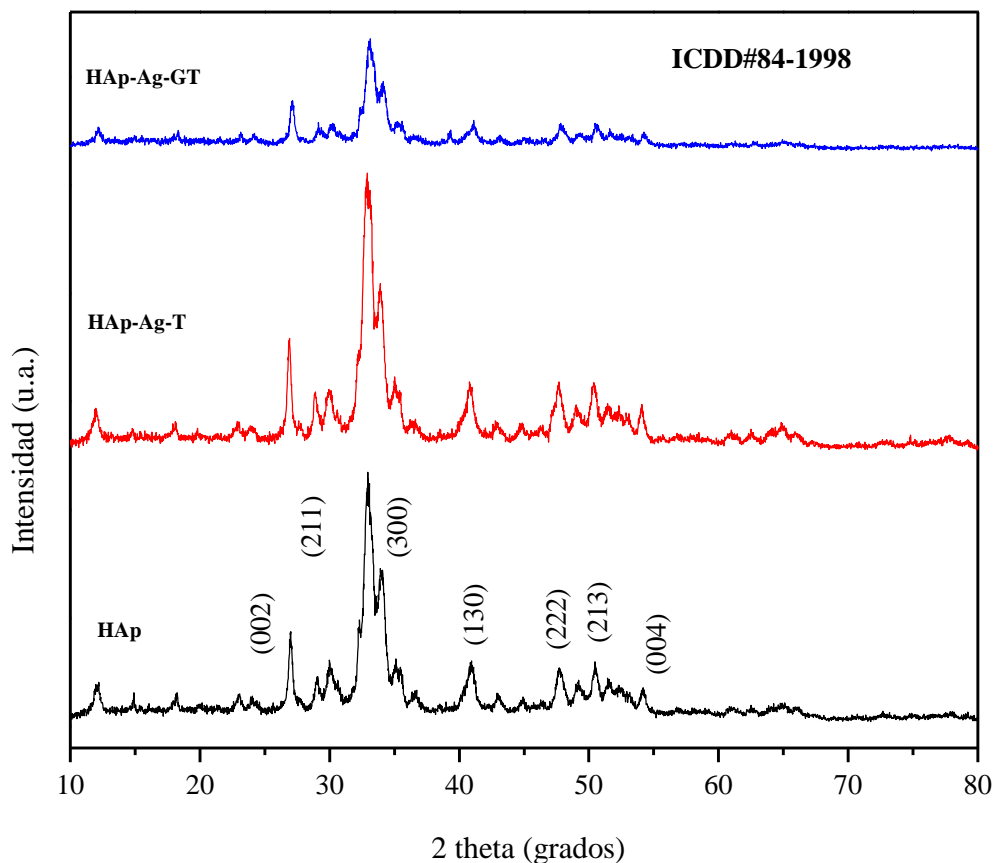


Fig. 28. DRX de hidroxiapatita donde (a) HAp-Ag-GT; (b) HAp-Ag-T; (c) HAp.

Los análisis realizados por DRX presenta picos de difracción en 26.98° , 32.85° , 33.92° , 40.85° , 47.69° , 50.46° y 54.18° , con índices de Miller (002), (211), (300), (130), (222), (213) y (004), respectivamente, como se muestra en la Figura 28. Los materiales sintetizados presentaron una estructura cristalina tipo hexagonal. Los picos de difracción presentados coinciden con la tarjeta (ICDD#84-1998) [72]. Por otro lado, no se logran apreciar los picos correspondientes a la plata y esto puede ser por la baja concentración de plata en el medio [73].

4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplada a Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

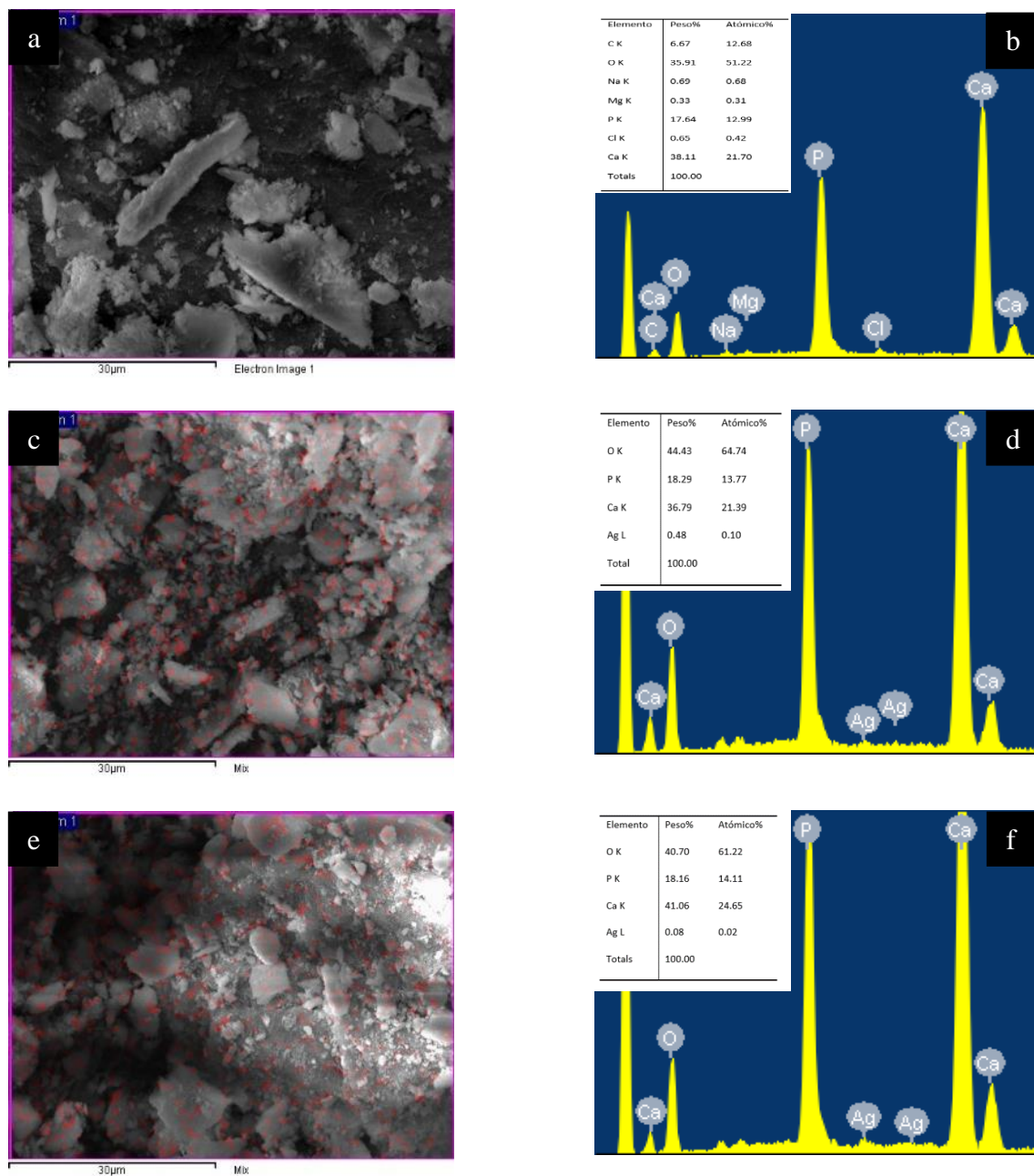


Fig. 29. MEB-EDS de (a)-(b) HAp; (c)-(d) HAp-Ag-GT; (e)-(f) HAp-Ag-T.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) fue utilizada para determinar la morfología de hidroxiapatita dopada con nanopartículas de plata y Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva (EDS) para determinar la composición elemental de cada uno de los catalizadores y el soporte utilizado como se puede observar en la Figura 29. Se observan

las formas irregulares de hidroxiapatita con diferentes tamaños y longitudes de 2 a 20 μm . La Figura 29 (b) se puede observar la composición química de hidroxiapatita que tiene una relación Ca/P de 1.67 y esta es la relación elemental que se encuentra naturalmente en los seres vivos [74].

En la Figura 29 (c) se puede observar la presencia de plata representada en puntos rojos, donde se ven distribuidos de forma homogénea, pero en algunos sitios se observan aglomeraciones, habiendo formado la plata demasiados sitios activos sobre la superficie de hidroxiapatita lo que puede ser perjudicial para procesos catalíticos. Por otra parte, en la Figura 29 (e) se puede observar la presencia de plata sobre la superficie del soporte, pero en este caso, la dispersión es homogénea y no presenta aglomeraciones de plata.

En la Figura 29 (d)-(f) se pueden apreciar las señales de Ca y P que corresponden a la composición de hidroxiapatita, pero se observan las señales de la plata sobre el soporte de hidroxiapatita. Además, en el análisis EDS de HAp (b) se puede notar la presencia de elementos como el magnesio, sodio y cloro encontrándose estos de manera natural en hueso bovino como se puede observar en la Figura 29 (b).

4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

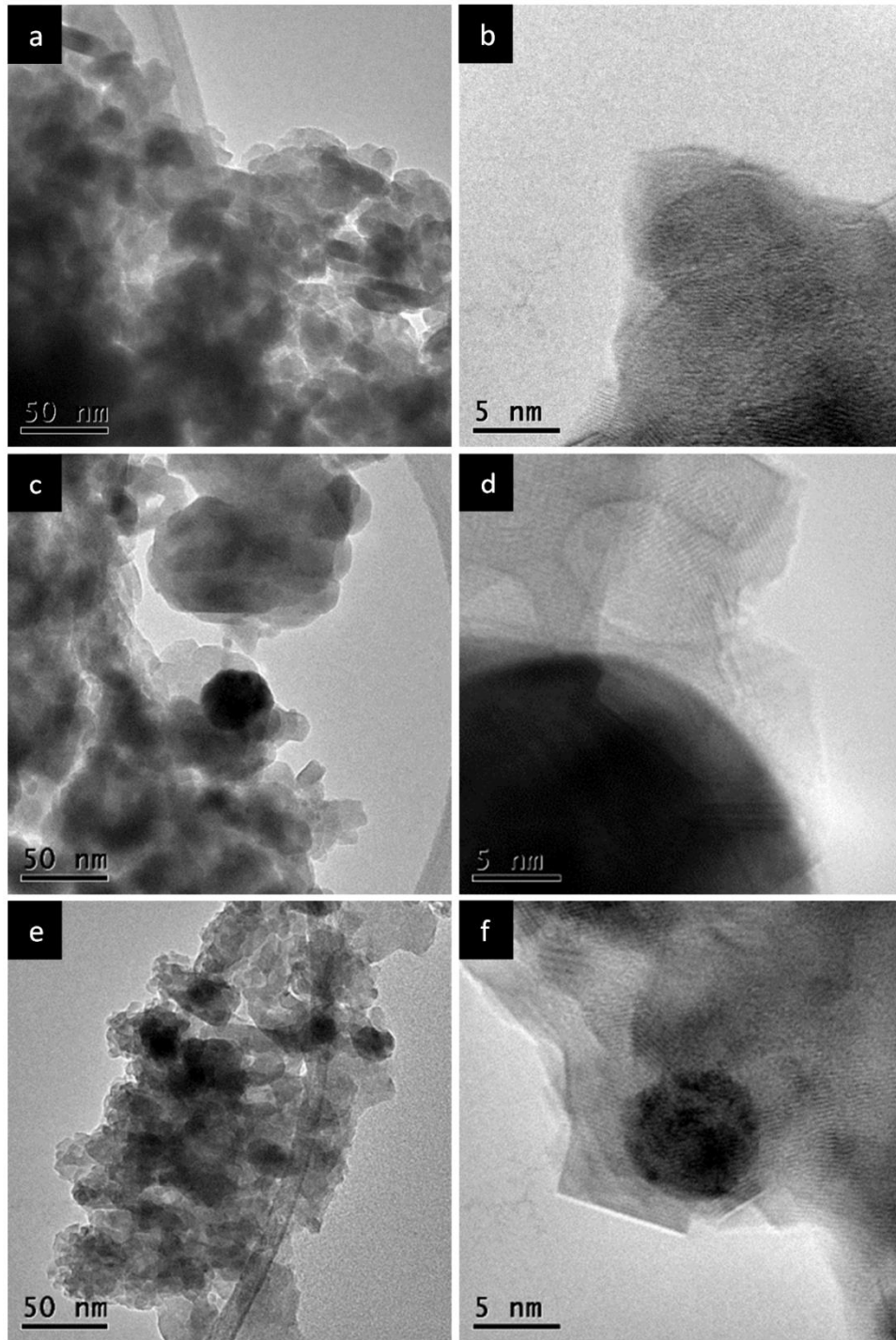


Fig. 30. Imágenes MET de (a)-(b) HAp; (c)-(d) HAp-Ag-GT y; (e)-(f) HAp-Ag-T, Las cuales se presentan en una escala de 50 y 5 nm, respectivamente.

En este estudio se muestran las micrografías de los catalizadores y el soporte de hidroxiapatita obtenidos utilizando el equipo de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) como se observa en Figura 30. Se puede observar hidroxiapatita con tamaños de partículas diferentes, donde no hay un orden y presentan formas irregulares como se observa en la Figura 30 (a)-(b). En la Figura 30 (c)-(d), se puede observar la presencia de nanopartículas de plata soportadas sobre hidroxiapatita, con tendencia a ser esféricas poco irregular, con un tamaño de partícula de 25 nm. El tamaño y la forma viene dada por el tipo de extracto utilizado, así como las características de estas al funcionar como agentes estabilizantes, logrando formar nanopartículas de plata con tendencia a ser esféricas poco irregulares [75].

Observando las Figuras 30 (e)-(f) se puede apreciar la interacción de nanopartículas de plata sobre la superficie de la hidroxiapatita con un tamaño de 5 nm. Estas fueron obtenidas por los polifenoles presentes en extracto de cáscara de *Lycopersicon esculentum*, lo cual logró formar nanopartículas de plata con tendencia esférica y tamaño reducido. Estos resultados se ven influenciados por la cantidad de extracto utilizado y la cantidad y tipos de agentes reductores presentes en el extracto.

Además, se observa la interacción de las nanopartículas de plata sobre la superficie. La hidroxiapatita tiene una alta capacidad para adsorber en su superficie nanopartículas metálicas y como se puede observar en la Figura 30 (f), las nanopartículas de plata se encuentran ancladas en la superficie de hidroxiapatita sintetizada a partir de hueso bovino [76,77].

Se puede concluir que al utilizar diferentes extractos de plantas para la producción de nanopartículas de plata se obtienen tamaños de partícula diferentes. Las concentraciones de los extractos fueron las mismas para ambos casos y los métodos de síntesis de nanopartículas metálicas también. además, las concentraciones de alcaloides presentes en *Camellia sinensis* y cáscara de *Lycopersicon esculentum* no son los mismos, por lo cual, se puede pensar que está influenciando en la formación de nanopartículas de plata de diferentes tamaños y modifica la actividad catalítica.

4.5. Actividad catalítica

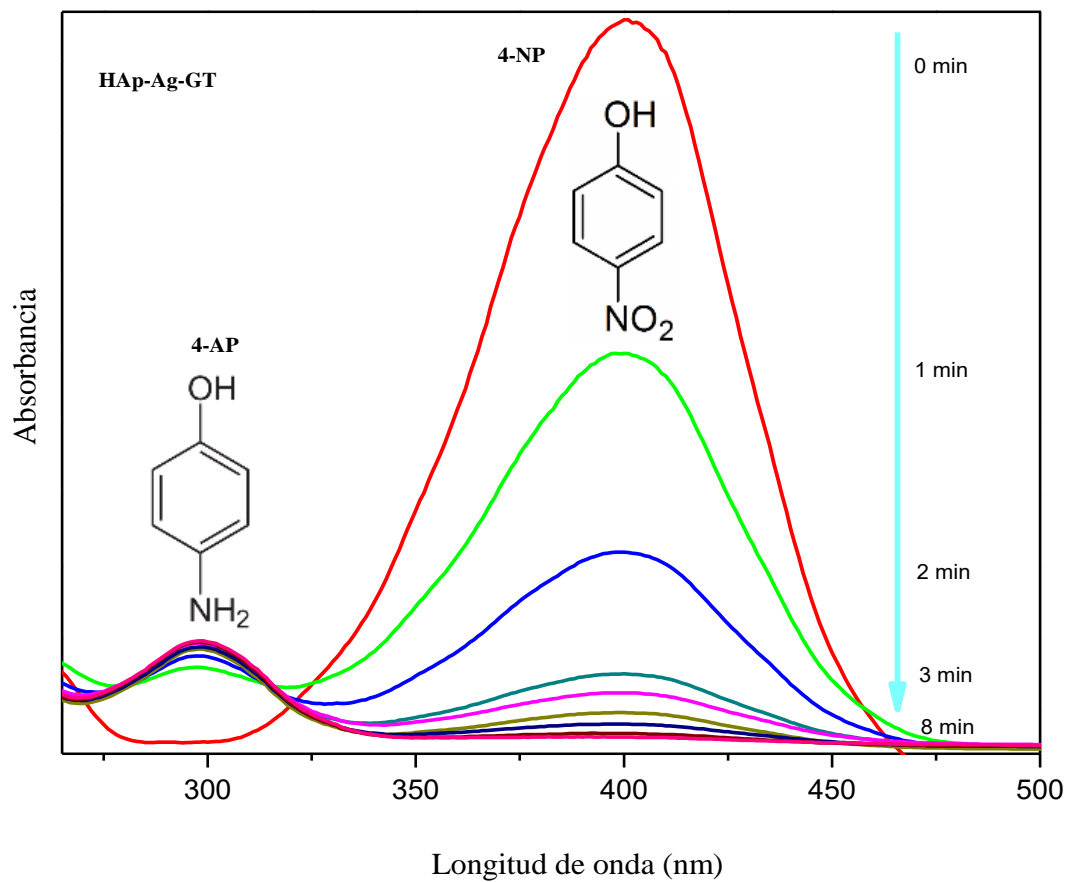


Fig. 31. Espectro de absorción UV-Vis en la reducción catalítica del 4-nitrofenol a 4-aminofenol a temperatura ambiente, utilizando HAp-Ag-GT.

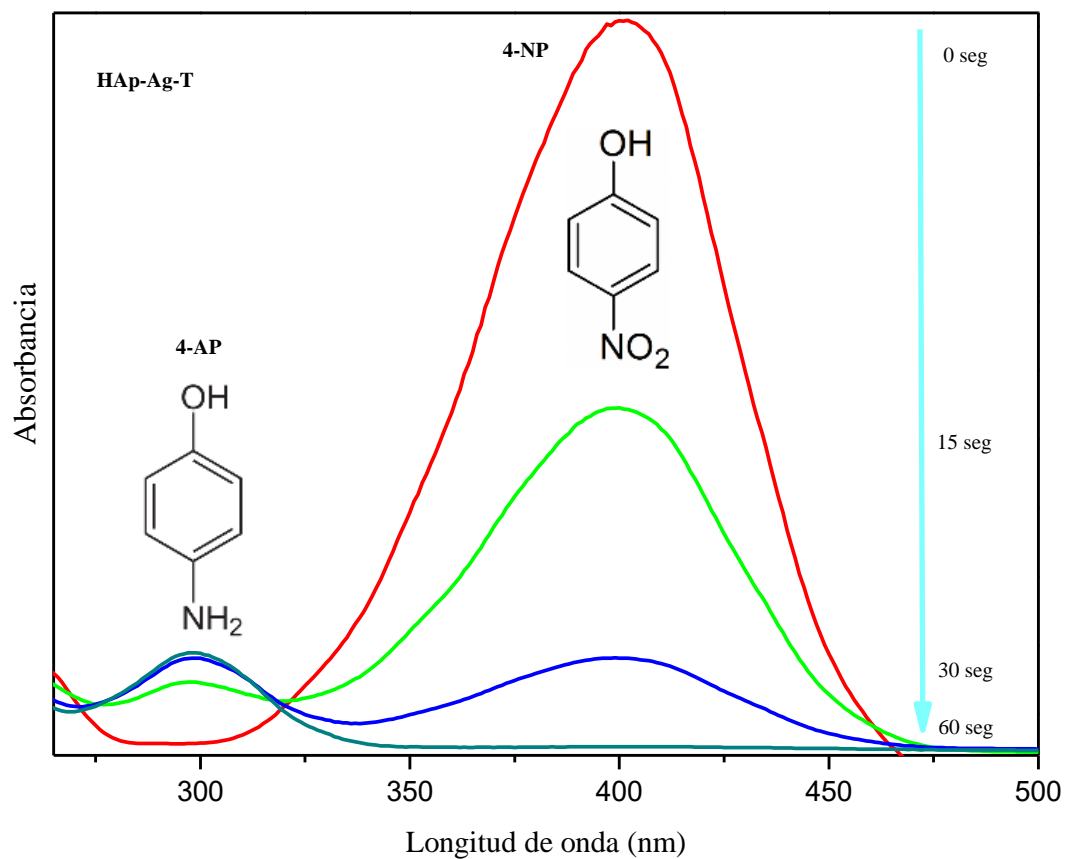


Fig. 32. Espectro de absorción UV-Vis en la reducción catalítica del 4-nitrofenol a 4-aminofenol a temperatura ambiente, utilizando HAp-Ag-T como catalizador.

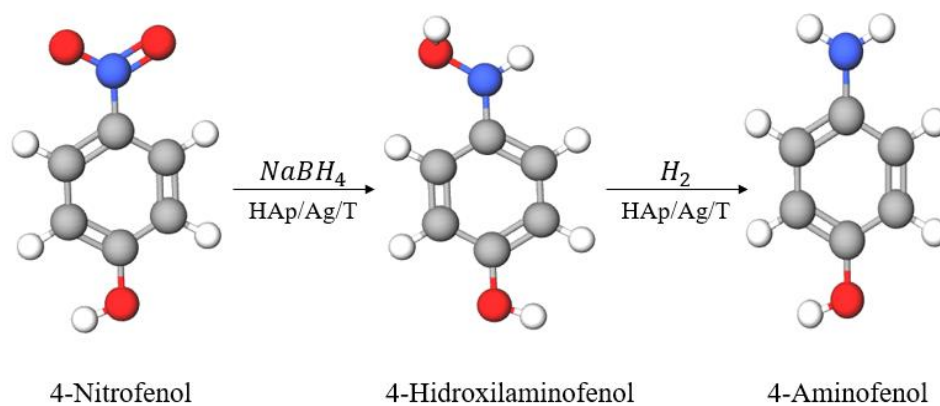


Fig. 33. Reducción catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol donde se observan los intermediarios.

La actividad catalítica de las muestras sintetizadas con extractos de *Camellia sinensis* (HAp-Ag-GT) y cáscara de *Lycopersicon esculentum* (HAp-Ag-T) son presentadas en las Figuras 31 y 32, respectivamente. HAp-Ag-GT fue muy eficiente en la actividad catalítica, arrojando un tiempo de 8 minutos en la reducción total de 4-nitrofenol a 4-aminofenol como se observa en la Figura 31. Las señales características de 4-nitrofenol se encuentran en una longitud de onda de 400 nm y el 4-aminofenol a una longitud de onda de 298 nm. Por otra parte, en la Figura 32 el catalizador HAp-Ag-T, tuvo una excelente actividad, llevándose a cabo en tan sólo 60 segundos, siendo este el de mejor actividad catalítica.

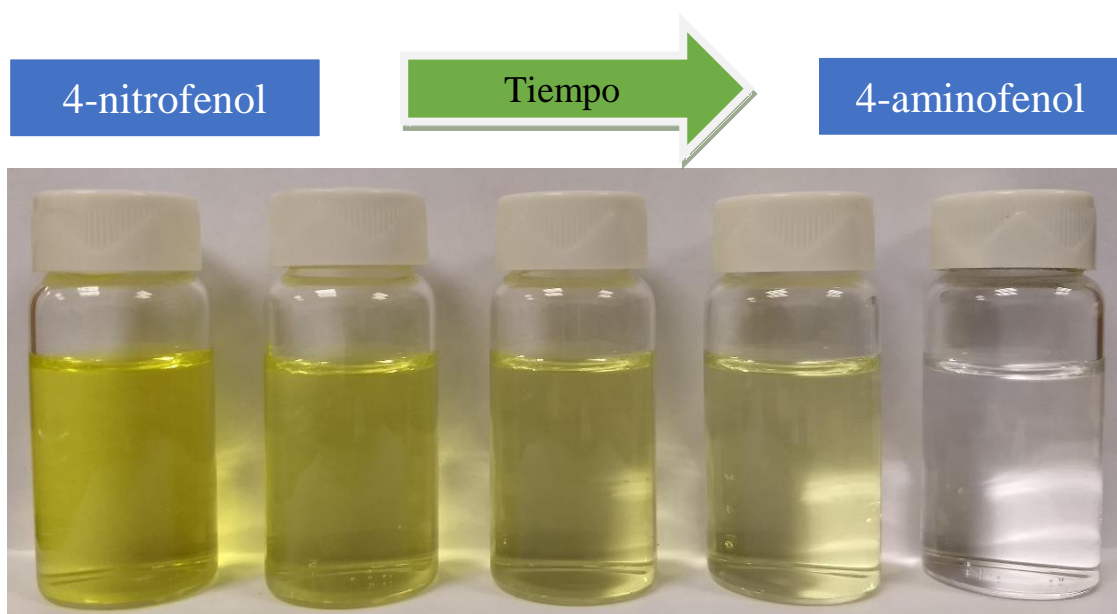


Fig. 34. Reducción química del 4-nitrofenol a 4-aminofenol en el tiempo en presencia del catalizador. El 4-nitrofenol tiene un color amarillo intenso y el 4-aminofenol es incoloro.

Con los resultados obtenidos, se puede apreciar que, al utilizar diferentes agentes reductores y estabilizantes, se puede obtener cambios en la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos. Por otro lado, el catalizador HAp-Ag-T fue el que presentó mejores resultados. De acuerdo con la literatura, esto fue por el tamaño de nanopartícula soportada de 5 nm aproximadamente, donde estas aumentan el área superficial y genera mayor contacto con la molécula de interés que utilizando nanopartículas de plata de tamaño mayor [78].

Por otra parte, la dispersión de nanopartículas de plata fue mejor en el catalizador HAp-Ag-T, dado que se tiene reportado en la literatura que al haber mayor dispersión de nanopartículas metálicas sobre un soporte, estas aumentan su actividad catalítica [79]. Al observar la actividad catalítica de ambos catalizadores, se aprecia como disminuye la actividad conforme pasa el tiempo y es debido a que existe una competencia entre un intermediario 4-hidroxilaminofenol y el 4-nitrofenol, es por ello que al verse disminuida la cantidad de 4-nitrofenol en el medio, la competencia aumenta [80]. En la Figura 33 se puede observar la reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol mostrando los intermediarios y en la Figura 34 se puede observar la reducción química del 4-nitrofenol a 4-aminofenol en presencia de los catalizadores, donde existe un cambio de coloración de amarillo intenso, a una solución incolora, siendo este el color característico del 4-aminofenol.

Al haber obtenido estos resultados, se tiene que tomar en cuenta las concentraciones de 4-nitrofenol iniciales utilizadas para llevar a cabo las pruebas de los catalizadores. Al compararlos con trabajos reportados en la literatura, manejamos concentraciones más altas como se puede observar en la Tabla 2.

Tabla 2. Catalizadores por química verde

Catalizador	catalizador (mg)	4-nitrofenol (mM)	NaBH ₄ (mM)	Tiempo reducción (seg)	Referencia
NPs de plata sobre fibras celulósicas	15	0.044	5.3	150	[81]
Pd/RGO/Fe ₃ O ₄	5	2.5	250	60	[82]
NPs de oro	0.0044	2	30	120	[83]
NPs de plata/fibras de algodón	40	1	300	120	[84]
HAp/Ag/GT	5	10	100	480	Este estudio
HAp/Ag/T	5	10	100	60	Este estudio

CAPÍTULO V
CONCLUSIONES

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

5.1. Conclusiones

Se ha logrado obtener nuevos catalizadores utilizando hidroxiapatita a partir de hueso bovino impregnada con nanopartículas de plata por métodos de química verde donde se han utilizado dos agentes reductores: *Lycopersicon esculentum* y *Camellia sinensis*, lo cual evita la contaminación ambiental en su síntesis y resultaron eficientes para la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol. El que presentó mejor actividad catalítica fue el catalizador obtenido a partir de *Lycopersicon esculentum*, donde se logró obtener un tamaño de nanopartícula de 5 nm que pudo ver estado influenciado en la efectividad del catalizador comparado con el obtenido a partir de *Camellia sinensis*. Así mismo, las metodologías por métodos de química verde ayudan a desarrollar nanopartículas metálicas para la producción de catalizadores altamente eficientes evitando el uso de estabilizantes y agentes reductores de fuentes químicas. Además, al utilizar extractos de plantas, se elimina la generación de subproductos contaminantes dentro de la reacción, de esta manera evitamos la contaminación en el aire, suelos, ríos y lagos.

Los análisis realizados utilizando la técnica FT-IR como prueba rápida de identificación de grupos funcionales se pudieron identificar las bandas características de fosfatos y carbonatos presentes en la estructura de hidroxiapatita donde se obtuvieron bandas similares a las ya reportadas en la literatura. Por otra parte, los estudios de catalizadores utilizando DRX, pudimos determinar que la hidroxiapatita presenta estructura tipo hexagonal, donde se pudieron observar los índices de Miller y se demostró que hidroxiapatita tiene una estructura cristalina.

Realizando estudios por MEB-EDS se pudo observar la superficie de los catalizadores obtenidos por química verde a escala micrométrica y a través de un mapeo de plata en su superficie se pudo observar la presencia de esta en la superficie de hidroxiapatita. Además, se lograron observar diferencias en la dispersión de plata en cada uno de los catalizadores analizados, donde HAp-Ag-T mostró una mejor dispersión de plata sobre la superficie de hidroxiapatita.

Por otra parte, los análisis con equipo MET mostraron micrografías a escala nanométrica donde se observa en la superficie de hidroxiapatita la presencia de nanopartículas plata y el tamaño que presentaron. El catalizador HAp-Ag-GT presentó tamaños de nanopartículas de 25 nm aproximadamente y el catalizador HAp-AG-T presentó tamaños de 5 nm aproximadamente. Así mismo, se puede concluir que el tamaño de nanopartícula pudo ver estado influenciado por el tipo de extracto de planta utilizado para su síntesis. Además, se logró observar a las nanopartículas de plata ancladas en la superficie de hidroxiapatita en los dos catalizadores obtenidos.

La reducción química resultó ser eficiente para ambos catalizadores donde el catalizador HAp-Ag-GT mostró un tiempo de 8 minutos en la reducción total del 4-nitrofenol a 4-aminofenol donde se pueden observar las señales correspondientes a la longitud de onda de 400 nm y 298 nm, respectivamente. El catalizador HAp-Ag-T presentó un tiempo de 60 segundos en la reducción, donde este presentó la mejor actividad catalítica. Esto pudo ser debido al tamaño de nanopartícula obtenida, siendo de 5 nm aproximadamente, así como la cantidad de plata soportada en hidroxiapatita y la dispersión de las mismas.

A través de la química verde pudimos desarrollar catalizadores altamente eficientes en la reducción química de contaminantes altamente peligrosos para seres vivos como lo es el 4-nitrofenol como lo tiene reportado la Agencia de Protección Ambiental. Por otra parte, se aprovecharon desechos de la región al utilizar hidroxiapatita a partir de hueso bovino como soporte, ya que es un producto que no se explota comercialmente y es desperdiciado por una gran cantidad de industrias cárnicas y/o relacionadas dentro de la región. Esto también genera disminución de costos en la producción de catalizadores para la industria y se evita la contaminación ambiental al aprovechar desechos producidos en la región.

Referencias

- [1] Kumar, A., Singh, S., Singh, N., & Arora, S. (2012). Nanotechnology: a review. *Journal of Pharmacy Research*, 5(7), 3630-3634.
- [2] Sigma-Aldrich. (2008). Silver nanoparticles: properties and applications. Recuperado de: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>.
- [3] Hui, K. S., Hui, K. N., Dinh, D. A., Tsang, C. H., Cho, Y. R., Zhou, W., & Chun, H. H. (2014). Green synthesis of dimension-controlled silver nanoparticle-graphene oxide with in situ ultrasonication. *Acta Materialia*, 64, 326-332.
- [4] Pal, A., Shah, S., & Devi, S. (2009). Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using ethanol as a reducing agent. *Materials Chemistry and Physics*, 114(2-3), 530-532.
- [5] Wang, H., Qiao, X., Chen, J., & Ding, S. (2005). Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 256(2-3), 111-115.
- [6] El-Nour, K. M. A., Eftaiha, A. A., Al-Warthan, A., & Ammar, R. A. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 3(3), 135-140.
- [7] Ethiraj, A. S., Jayanthi, S., Ramalingam, C., & Banerjee, C. (2016). Control of size and antimicrobial activity of green synthesized silver nanoparticles. *Materials Letters*, 185, 526-529.
- [8] Shamel, K., Ahmad, M. B., Jazayeri, S. D., Shabanzadeh, P., Sangpour, P., Jahangirian, H., & Gharayebi, Y. (2012). Investigation of antibacterial properties silver nanoparticles prepared via green method. *Chemistry Central Journal*, 6(1), 73.
- [9] Chung, I. M., Park, I., Seung-Hyun, K., Thiruvengadam, M., & Rajakumar, G. (2016). Plant-mediated synthesis of silver nanoparticles: their characteristic properties and therapeutic applications. *Nanoscale Research letters*, 11(1), 40.
- [10] Vigneshwaran, N., Ashtaputre, N. M., Varadarajan, P. V., Nachane, R. P., Paralikar, K. M., & Balasubramanya, R. H. (2007). Biological synthesis of silver

- nanoparticles using the fungus *Aspergillus flavus*. *Materials Letters*, 61(6), 1413-1418.
- [11] Mohanpuria, P., Rana, N. K., & Yadav, S. K. (2008). Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(3), 507-517.
- [12] Sifontes, Á. B., González, G., Tovar, L. M., Méndez, F. J., Gomes, M. E., Cañizales, E., & Brito, J. L. (2013). Biosynthesis of amorphous mesoporous aluminophosphates using yeast cells as templates. *Materials Research Bulletin*, 48(2), 730-738.
- [13] Mifsud Grau, M. (2008). Tesis Doctoral. Empleo de catalizadores heterogéneos para la obtención de productos de alto valor añadido: fármacos, aromas y surfactantes. Universidad politécnica de Madrid.
- [14] Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301-312.
- [15] Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638-2650.
- [16] Nava, O. J., Soto-Robles, C. A., Gómez-Gutiérrez, C. M., Vilchis-Nestor, A. R., Castro-Beltrán, A., Olivas, A., & Luque, P. A. (2017). Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1147, 1-6.
- [17] García, S. J. C. (2014). *Cerveza mexicana: Antología de un arte efervescente*. Mexican beer: an effervescent anthology.
- [18] Robertson, A. J. B. (1975). The early history of catalysis. *Platinum Metals Review*, 19(2), 64-69.
- [19] Lindström, B., & Pettersson, L. J. (2003). A brief history of catalysis. *Cattech*, 7(4), 130-138.
- [20] IUPAC Compendium of Chemical Terminology. (2014). *Catalyst*, doi:10.1351/goldbook.C00876, Recuperado de: <http://iupac.org/goldbook/C00876.pdf>.

- [21] Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V., & Zolfaghari, B. (2014). Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 9(6), 385.
- [22] Hamid, S. B. A., & Schlögl, R. (2006). Impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *The Nano-Micro Interface: Bridging the Micro and Nano Worlds*, 139-150.
- [23] Cole-Hamilton, D. J. (2003). Homogeneous catalysis: new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. *Science*, 299(5613), 1702-1706.
- [24] Unnikrishnan, P., & Srinivas, D. (2016). Chapter 3: Heterogeneous Catalysis. *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, 41-111.
- [25] Química Física III. (2015). Catálisis heterogénea y cinética electroquímica, Recuperado de: https://www.uv.es/tunon/QFIII/tema_6.pdf.
- [26] Pahl-Wostl, C. (2002). Towards sustainability in the water sector—The importance of human actors and processes of social learning. *Aquatic Sciences*, 64(4), 394-411.
- [27] Nweke, C. O., & Okpokwasili, G. C. (2010). Inhibition of dehydrogenase activity in petroleum refinery wastewater bacteria by phenolic compounds. *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 5(1).
- [28] Cárdenas-Lizana, F., Lamey, D., Gómez-Quero, S., Perret, N., Kiwi-Minsker, L., & Keane, M. A. (2011). Selective three-phase hydrogenation of aromatic nitro-compounds over β -molybdenum nitride. *Catalysis Today*, 173(1), 53-61.
- [29] Gómez Bachiller, R. (2011). Tesis Maestría. Estudio de la degradación de nitrofenoles mediante fotocatalisis heterogénea. Universidad Carlos III de Madrid. España.
- [30] Yen, J. H., Lin, K. H., & Wang, Y. S. (2002). Acute lethal toxicity of environmental pollutants to aquatic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 52(2), 113-116.
- [31] Vlyssides, A. G., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P. K., & Zorpas, A. A. (2000). Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. *Waste Management*, 20(7), 569-574.

- [32] Eskelinen, K., Särkkä, H., Kurniawan, T. A., & Sillanpää, M. E. (2010). Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: a comparative study. *Desalination*, 255(1-3), 179-187.
- [33] Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., Álvarez, P. M., & Rivas, J. (1998). Aqueous degradation of atrazine and some of its main by-products with ozone/hydrogen peroxide. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 71(4), 345-355.
- [34] Ozone Water Systems. (2016). Pharmaceutical. Phoenix, Arizona: Recuperado de <http://www.ozonewatersystems.com/applications/pharmaceutical/>.
- [35] Chan, S. H. S., Yeong Wu, T., Juan, J. C., & Teh, C. Y. (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(9), 1130-1158.
- [36] Sudha, D., & Sivakumar, P. (2015). Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 97, 112-133.
- [37] Fick, J., Söderström, H., Lindberg, R. H., Phan, C., Tysklind, M., & Larsson, D. G. (2009). Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(12), 2522-2527.
- [38] Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2005). Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 83-95.
- [39] Liu, Y., Fang, Y., Lu, X., Wei, Z., & Li, X. (2013). Hydrogenation of nitrobenzene to p-aminophenol using Pt/C catalyst and carbon-based solid acid. *Chemical Engineering Journal*, 229, 105-110.
- [40] Bae, S., Gim, S., Kim, H., & Hanna, K. (2016). Effect of NaBH₄ on properties of nanoscale zero-valent iron and its catalytic activity for reduction of p-nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, 541-549.

- [41] Nemanashi, M., & Meijboom, R. (2016). "Cat in a bag" recycling of dendrimer encapsulated Au nanoparticles by use of dialysis membrane bag in the reduction of 4-nitrophenol: proof of heterogeneous catalysis. *Catalysis Communications*, 83, 53-57.
- [42] Farrag, M. (2016). Microwave-assisted synthesis of ultra small bare gold clusters supported over Al₂O₃ and TiO₂ as catalysts in reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 232, 248-255.
- [43] Alshehri, S. M., Almuqati, T., Almuqati, N., Al-Farraj, E., Alhokbany, N., & Ahamad, T. (2016). Chitosan based polymer matrix with silver nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Carbohydrate Polymers*, 151, 135-143.
- [44] Mogudi, B. M., Ncube, P., & Meijboom, R. (2016). Catalytic activity of mesoporous cobalt oxides with controlled porosity and crystallite sizes: evaluation using the reduction of 4-nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 74-82.
- [45] Kalantari, K., Afifi, A. B. M., Bayat, S., Shamel, K., Yousefi, S., Mokhtar, N., & Kalantari, A. (2017). Heterogeneous catalysis in 4-nitrophenol degradation and antioxidant activities of silver nanoparticles embedded in tapioca starch. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.12.018>
- [46] Khodashenas, B., & Ghorbani, H. R. (2015). Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.014>.
- [47] Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*. 5(1). Recuperado de: <http://revistas.unam.mx/index.php/nano/article/view/45167/40717>
- [48] Nasiri-Tabrizi, B., Fahami, A., & Ebrahimi-Kahrizsangi, R. (2014). A comparative study of hydroxyapatite nanostructures produced under different milling conditions and thermal treatment of bovine bone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), 245-258.

- [49] Khoo, W., Nor, F. M., Ardhyana, H., & Kurniawan, D. (2015). Preparation of natural hydroxyapatite from bovine femur bones using calcination at various temperatures. *Procedia Manufacturing*, 2, 196-201.
- [50] Qian, X., Qin, H., Meng, T., Lin, Y., & Ma, Z. (2014). Metal phosphate-supported Pt catalysts for CO oxidation. *Materials*, 7(12), 8105-8130.
- [51] Yoruç, A. H., Karakaş, A., Koyun, A., & Yildiz, T. (2012). Comparison of Properties of Hydroxyapatite Powders Synthesized by Chemical and Biomimetic Techniques. *Acta Physica Polonica A*, 121(1), 233-235.
- [52] Sadat-Shojai, M., Khorasani, M. T., Dinpanah-Khoshdargi, E., & Jamshidi, A. (2013). Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 9(8), 7591-7621.
- [53] Hou, X., Lv, S., Chen, Z., & Xiao, F. (2018). Applications of fourier transform infrared spectroscopy technologies on asphalt materials. *Measurement*. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.03.001>.
- [54] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (No. 543.4/ 5). McGraw-Hill Interamericana de España.
- [55] Perkin Elmer. (2018). Spectrum Two FT-IR spectrometer. Recuperado de: <http://www.perkinelmer.com/es/product/spectrum-two-ft-ir-sp10-software-1160000a>.
- [56] Glassford, S. E., Byrne, B., & Kazarian, S. G. (2013). Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics*, 1834(12), 2849-2858.
- [57] Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Chapter 1: Fourier transform infrared spectroscopy. *Membrane Characterization*, 3-29.
- [58] Chauhan, A., & Chauhan, P. (2014). Powder XRD technique and its applications in science and technology. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 5(5), 1.
- [59] Polizzi, S., Fagherazzi, G., Benedetti, A., Battagliarin, M., & Asano, T. (1991). Crystallinity of polymers by X-ray diffraction: A new fitting approach. *European Polymer Journal*, 27(1), 85-87.

- [60] Bunaciu, A. A., UdriȘTioiu, E. G., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289-299.
- [61] Wang, Z. M., Wagner, J., Ghosal, S., Bedi, G., & Wall, S. (2017). SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts. *Science of the Total Environment*, 603, 616-626.
- [62] Girão, A. V., Caputo, G., & Ferro, M. C. (2017). Application of scanning electron microscopy–energy dispersive X-ray spectroscopy. In *Comprehensive Analytical Chemistry*, 75, 153-168.
- [63] Williams D.B., & Carter C.B. (1996) The transmission electron microscope. In: *Transmission Electron Microscopy*. Springer, Boston, MA. 3-17.
- [64] Sikder, M., Lead, J. R., Chandler, G. T., & Baalousha, M. (2017). A rapid approach for measuring silver nanoparticle concentration and dissolution in seawater by UV–Vis. *Science of the Total Environment*, 618, 597-607.
- [65] Giannakis, S., López, M. I. P., Spuhler, D., Pérez, J. A. S., Ibáñez, P. F., & Pulgarin, C. (2016). Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—part 1: a review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 199-223.
- [66] Ojeda, C. B., & Rojas, F. S. (2009). Process analytical chemistry: applications of ultraviolet/visible spectrometry in environmental analysis: an overview. *Applied Spectroscopy Reviews*, 44(3), 245-265.
- [67] Vilchis-Nestor, A. R., Sánchez-Mendieta, V., Camacho-López, M. A., Gómez-Espinosa, R. M., Camacho-López, M. A., & Arenas-Alatorre, J. A. (2008). Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract. *Materials Letters*, 62(17-18), 3103-3105.
- [68] Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, S. K., & Poinern, G. E. J. (2015). Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, 8(11), 7278-7308.
- [69] Akhtar, M. S., Panwar, J., & Yun, Y. S. (2013). Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(6), 591-602.

- [70] Gergely, G., Wéber, F., Lukács, I., Illés, L., Tóth, A. L., Horváth, Z. E., & Balázs, C. (2010). Nano-hydroxyapatite preparation from biogenic raw materials. *Central European Journal of Chemistry*, 8(2), 375-381.
- [71] Figueiredo, M., Fernando, A., Martins, G., Freitas, J., Judas, F., & Figueiredo, H. (2010). Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone. *Ceramics International*, 36(8), 2383-2393.
- [72] Méndez-Lozano, N., Velázquez-Castillo, R., Rivera-Muñoz, E. M., Bucio-Galindo, L., Mondragón-Galicia, G., Manzano-Ramírez, A., & Apátiga-Castro, L. M. (2017). Crystal growth and structural analysis of hydroxyapatite nanofibers synthesized by the hydrothermal microwave-assisted method. *Ceramics International*, 43(1), 451-457.
- [73] Mocanu, A., Furtos, G., Rapuntean, S., Horovitz, O., Flore, C., Garbo, C., & Tomoaia-Cotisel, M. (2014). Synthesis; characterization and antimicrobial effects of composites based on multi-substituted hydroxyapatite and silver nanoparticles. *Applied Surface Science*, 298, 225-235.
- [74] Maidaniuc, A., Miculescu, F., Voicu, S. I., Andronescu, C., Miculescu, M., Matei, E., & Ciocan, L. T. (2017). Induced wettability and surface-volume correlation of composition for bovine bone derived hydroxyapatite particles. *Applied Surface Science*. 438, 158-166.
- [75] Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B. L., & Ikram, S. (2016). A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. *Journal of Advanced Research*, 7(1), 17-28.
- [76] Andrade, F. A. C., de Oliveira Vercik, L. C., Monteiro, F. J., & da Silva Rigo, E. C. (2016). Preparation, characterization and antibacterial properties of silver nanoparticles–hydroxyapatite composites by a simple and eco-friendly method. *Ceramics International*, 42(2), 2271-2280.
- [77] Wang, T., Yao, Y., Wei, A., Jia, L., & Chen, S. (2018). Facile synthesis, microstructure, and photo-catalytic activity of novel flower-like apatite@ Au composite nanosheet spheres. *Materials Letters*, 220, 129-132.

- [78] Al-Marhaby, F. A., & Seoudi, R. (2016). Preparation and characterization of silver nanoparticles and their use in catalytic reduction of 4-Nitrophenol. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 6(01), 29.
- [79] Zhang, J., Li, Y., Zhang, Y., Chen, M., Wang, L., Zhang, C., & He, H. (2015). Effect of support on the activity of Ag-based catalysts for formaldehyde oxidation. *Scientific Reports*, 5, 12950.
- [80] Gu, S., Wunder, S., Lu, Y., Ballauff, M., Fenger, R., Rademann, K., & Zaccone, A. (2014). Kinetic analysis of the catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(32), 18618-18625.
- [81] Torkamani, F., & Azizian, S. (2016). Green and simple synthesis of Ag nanoparticles loaded onto cellulosic fiber as efficient and low-cost catalyst for reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Molecular Liquids*, 214, 270-275.
- [82] Atarod, M., Nasrollahzadeh, M., & Sajadi, S. M. (2016). Green synthesis of Pd/RGO/Fe₃O₄ nanocomposite using *Withania coagulans* leaf extract and its application as magnetically separable and reusable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465, 249-258.
- [83] Shen, W., Qu, Y., Pei, X., Li, S., You, S., Wang, J., & Zhou, J. (2017). Catalytic reduction of 4-nitrophenol using gold nanoparticles biosynthesized by cell-free extracts of *Aspergillus* sp. WL-Au. *Journal of Hazardous Materials*, 321, 299-306.
- [84] Li, Z., Jia, Z., Ni, T., & Li, S. (2017). Green and facile synthesis of fibrous Ag/cotton composites and their catalytic properties for 4-nitrophenol reduction. *Applied Surface Science*, 426, 160-168.