

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



Catalizadores de Au en ZrO_2 en la reducción catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol: nanorreactores y soportados

Tesis

para cubrir los requisitos necesarios para obtener el grado de Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Claudia Verónica Alfaro García

Directores de Tesis

Dr. Andrey Simakov
Dra. Eunice Vargas Viveros

Ensenada, Baja California

Mayo de 2018

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

Catalizadores de Au en ZrO_2 en la reducción catalítica de 4-nitrofenol a
4-aminofenol: nanorreactores y soportados

Tesis

que para obtener el grado de Ingeniero en Nanotecnología

Presenta

Claudia Verónica Alfaro García

Aprobada por:



Dr. Andrey Simakov
Director



Dra. Eunice Vargas Viveros
Co-Director



Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez
Miembro del Comité



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Miembro del Comité

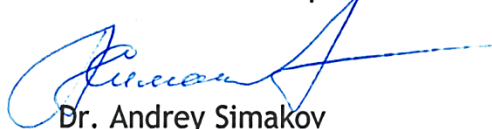


Dr. David Cervantes Vásquez
Miembro del Comité

Resumen de la tesis de **Claudia Verónica Alfaro García** presentada como requisito parcial para obtención de grado de Ingeniero en Nanotecnología, Ensenada Baja California, México, Mayo 2018.

Catalizadores de Au en ZrO₂ en la reducción catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol: nanorreactores y soportados

Resumen autorizado por:



Dr. Andrey Simakov



Dra. Eunice Vargas Viveros

Los compuestos nitroaromáticos y sus productos, en su mayoría altamente tóxicos, posiblemente han contribuido a la contaminación del ambiente por nitroderivados. Los nitroaromáticos pueden reducirse catalíticamente a sus aminas aromáticas correspondientes en presencia de metales nobles. Por medio de la reducción catalítica del 4-nitrofenol (4-NP) se produce 4-aminofenol (4-AP), el cual es utilizado en la industria farmacéutica y química. La reducción de 4-nitrofenol es efectiva mediante un catalizador estable basado en nanopartículas (NPs).

Existen distintas formas de estabilización de NPs. Una de ellas es la dispersión de NPs metálicas sobre un soporte, catalizador soportado y otra, la encapsulación de NPs dentro de una matriz porosa, conociéndose a estos sistemas como Nanorreactores. En este trabajo, se estudiaron NPs de Au soportadas sobre ZrO₂ y NPs de Au encapsuladas en esferas de ZrO₂ en la reducción de 4-NP a 4-AP, por los métodos de síntesis Deposito-Precipitación (DP), Multipasos (MP) y Rocío pirolítico (SP).

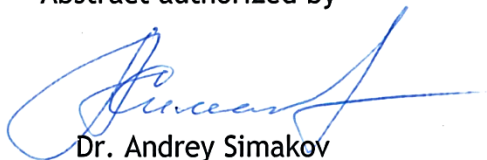
Los catalizadores de Au en ZrO₂ estudiados en este trabajo, presentaron alta actividad catalítica en la reducción de 4-NP a 4-AP. La actividad catalítica de los nanorreactores fue más alta a la de los catalizadores soportados. Los nanorreactores Au@ZrO₂ SP sintetizados por la técnica Rocío pirolítico en un sólo paso, presentaron actividad catalítica superior a los nanorreactores Au@ZrO₂ MP sintetizados por la técnica coloidal llevada a cabo en múltiples pasos. Los nanorreactores Au@ZrO₂ SP, se caracterizaron por presentar mayor estabilidad en reducción de 4-NP a 4-AP, con respecto al catalizador soportado Au/ZrO₂.

palabras clave: nanorreactores; yolk-shell; Au; ZrO₂; reducción de 4-nitrofenol.

Abstract of the thesis presented by **Claudia Verónica Alfaro García** as a partial requirement to obtain the degree of Nanotechnology Engineer, Ensenada Baja California, Mexico, May 2018.

Gold catalysts in the catalytic reduction of 4-nitrophenol to
4-aminophenol: Au/ZrO₂ and Au@ZrO₂

Abstract authorized by



Dr. Andrey Simakov



Dra. Eunice Vargas Viveros

Most of the nitroaromatic compounds and their derivatives are toxic, affecting to environment contamination. Nitroaromatics can be reduced catalytically to their aromatic amines in the presence of noble metals. 4-Aminophenol (4-AP) is produced by the catalytic reduction of 4-nitrophenol (4-NP), which is used in the pharmaceutical and chemical industry. The reduction of 4-Nitrophenol is effective by catalyst based on nanoparticles (NP).

There are different forms of NPs stabilization. One of them is the dispersion of them on a support, supported catalyst, and another one is encapsulation of NPs in a porous matrix, these systems are known as Nanoreactors. In this work we have studied Au NPs supported on ZrO₂ and Au NPs encapsulated in ZrO₂ spheres in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, synthesized by Deposition-Precipitation (DP), Multisteps (MP) and Spray pyrolysis (SP) methods, respectively.

Au@ZrO₂ nanoreactors presented higher catalytic activity in the reduction of 4-NP to 4-AP than the Au/ZrO₂ supported catalyst. The Au@ZrO₂ SP nanoreactors synthesized by one pot, manifested superior catalytic activity than the Au@ZrO₂MP nanoreactors synthesized by the colloidal technique carried out in several steps. Au@ZrO₂ SP nanoreactors, presented higher stability in the 4-NP to 4-AP reduction in comparison with the Au/ZrO₂ supported catalyst.

Keywords: nanoreactor; yolk-shell, Au; ZrO₂; 4-nitrophenol reduction.

Dedicatoria

*A mis padres,
que tanto amo,*

Agradecimientos

A mi alma máter, la Universidad Autónoma de Baja California por medio de la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, por brindarme la oportunidad de formarme académicamente como Ingeniero en Nanotecnología, dándome los recursos necesarios para culminar mis estudios profesionales, al igual que a todo su personal que contribuyó a que mi estadía en la universidad fuera muy agradable.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México (CNyN-UNAM), agradezco por abrirme sus puertas para la realización de éste proyecto, y durante el transcurso de mi carrera profesional, permitiéndome aprender y desarrollarme adecuadamente dentro de sus instalaciones, siempre dándome una atención excelente, tanto de personal académico, técnico y administrativo.

CONACYT y DGAPA-PAPITT- por el apoyo económico para la realización de la investigación a través de proyectos 179619 (CONACYT) y 203117 (DGAPAPAPITT).

A mis directores de Tesis, Dr. Andrey Simakov y Dra. Eunice Vargas Viveros, por su apoyo y enseñanzas para la elaboración de éste trabajo, su interés por mi formación profesional y la oportunidad de estar en su grupo de trabajo en el área de nanocatálisis.

Al comité evaluador integrado por Dr. Andrey Simakov, Dra. Eunice Vargas Viveros, Dr. Franklin Muñoz Muñoz, Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez y Dr. David Cervantes Vásquez, por su tiempo invertido en la revisión de este trabajo.

A la estudiante de Doctorado del Programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de materiales de Centro Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Sandra Beatriz

Aguirre, por su disposición para guiarme en la utilización de los equipos, así como compartir sus conocimientos con una excelente actitud.

A todos mis maestros tanto de UABC como de CNyN que se esforzaron por mi aprendizaje cada semestre, los cuales me brindaron las herramientas necesarias para poderme desarrollar y aplicar mis conocimientos adquiridos, en especial al Maestro Guillermo Amaya por sus consejos, tiempo y que a través del salón de clases, logró despertar en mí un área de interés; al maestro Franklin Muñoz Muñoz por darme la oportunidad de ser partícipe en proyectos tanto de investigación como difusión en el área de nanotecnología, lo cual hizo asombrarme más de ésta carrera; así como también a mi tutor y maestro Jorge Octavio Mata por su apoyo y confianza durante toda mi estadía universitaria, estando siempre ahí con una buena charla alentándome a seguir adelante.

A mis papás por ser mis pilares de vida, creyendo en mí, ya que sin ellos nada de esto hubiera sido posible, dándome todo su amor y apoyo incondicional. A mis abuelitos Arturo, Lupe, Toya[†] y Adolfo[†] por estar pendientes de mí, quererme y cuidarme en todo momento. Y a toda mi familia que siempre ha estado para impulsarme y apoyarme cuando lo he necesitado.

Por último, no menos importante, a todas aquellas personitas que han estado conmigo en el transcurso de éste ciclo brindándome su cariño, apoyo, consejos, ánimos, lecciones de vida, gracias por hacer de este tiempo algo inolvidable.

Índice

Resumen en Español	iii
Resumen en Inglés	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Índice	viii
Lista de Figuras	x
Lista de Tablas	xiii
1. Introducción	1
1.1 Catálisis	1
1.2 Nanocatálisis	4
1.3 Nanocatálisis para la protección del medio ambiente	5
2. Hipótesis	7
3. Objetivos	7
3.1 Objetivo general	7
3.2 Objetivos particulares	7
4. Antecedentes	8
4.1 Uso de ZrO ₂	8
4.2 Catalizador Soportado basado en NP de Au	8
4.1.1 Síntesis de Catalizador soportado por Depósito-Precipitación	10
4.3 Nanorreactor	12
4.3.1 Nanorreactores con estructura Yolk-Shell	14
4.3.2 Síntesis de Nanorreactores	17
4.3.3 Aplicaciones	22
4.3.4 La reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	24
4.4 Propuesta	25

(Continuación)

5. Metodología	26
5.1 Síntesis de nanorreactores	26
5.1.1 Multipasos (<i>Bottom-up</i>)	26
5.1.2 Rocío pirolítico	29
5.2 Caracterización de las muestras de nanorreactores	31
5.2.1 Estructura	31
5.2.2 Propiedades ópticas	31
5.2.3 Cristalinidad de óxido de circonio	33
5.2.4 Evaluación Catalítica: Reducción catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	34
6. Resultados y Discusión	37
6.1 Estructura	37
6.2 Propiedades ópticas	40
6.3 Cristalinidad de óxido de circonio	41
6.4 Desempeño catalítico	44
7. Conclusiones	49
Lista de Referencias	50
Anexos	57
Apéndice A	57
Cálculos	57
Apéndice B	58

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de la reacción en ausencia/presencia del catalizador.....	1
Figura 2. Ciclo catalítico (Hagen J., 2015).....	2
Figura 3. Los beneficios generales de la nanocatálisis (Nanowerk , 2010).	5
Figura 4. Diagrama de las condiciones para el depósito de oro empleando el método de depósito-precipitación con urea (Estrada M, 2014).	10
Figura 5. a) Esquema de las NPs soportadas b) Imagen típica de TEM de nanopartículas de Au soportadas sobre CeO ₂ (Acosta, et al., 2012)	11
Figura 6 Histograma del Número de publicaciones por año en las que se ha incluido el concepto de nanorreactor (Scopus, 2018).	12
Figura 7. Histograma del Número de publicaciones por año en las que se ha incluido el concepto nanorreactor y oro (Scopus, 2018).	13
Figura 8. Estructuras hechas a partir del autoensamblaje de fosfolípidos A) Tubo, B) Micela Inversa, C) Liposoma, D) Bicapa y E) Tubo (Vriezema, et al., 2005) ...	14
Figura 9. Nanorreactorres Síntéticos, de izquierda a derecha: a) Zeolita, b) Nanotubo, c) Dendrímero y d) Yolk-shell (Nassar, 2013).....	15
Figura 10. Esquema de Nanorreactor Yolk- Shell (Liu, et al., 2011).	16
Figura 11. Tipos de nanorreactores yolk-shell en base a su estructura, se incluye la nomenclatura utilizada en cada caso: a) mononúcleo (núcleo@cápsula), b) multinúcleos (núcleos@cápsula), c) multicápsulas (núcleo@cápsula@cápsula@cápsula y d) tipo frambuesa (núcleos/núcleo@cápsula). (Liu, et al., 2011)	16
Figura 12. Esquemización de las estrategias para la preparación de nanorreactores yolk-shell por la ruta top-down (Acosta R, 2015).	17

Figura 13. Esquematización de las estrategias para la preparación de nanorreactores yolk-shell por la ruta bottom-up (Acosta B, 2015).	18
Figura 14. Esquema de Síntesis One Pot (Hayashi, 2016).	19
Figura 15. Etapas Rocío pirolítico (Eslamian & Shekarriz, 2009).	20
Figura 16. Efecto de los parámetros en la morfología de las partículas sintetizadas por medio de la técnica de Rocío pirolítico (Chea, et al., 1998).	21
Figura 17. Posibles rutas de la reacción para la hidrogenación de nitrocompuestos (Haber, 1898).	25
Figura 18. Esquema de la síntesis de nanoreactor Au@ZrO ₂ utilizando la esfera primaria de sílice como plantilla dura (Acosta R, 2015).	26
Figura 19. Arreglo experimental del equipo de Rocío pirolítico (Lopez Cisneros, 2017).	30
Figura 20. Sistema para síntesis de nanorreactores por medio de Rocío pirolítico.	30
Figura 21. Configuración del equipo experimental utilizado para las mediciones por espectroscopia de UV-Vis en modo transmitancia.	32
Figura 22. Configuración del equipo experimental utilizado para las mediciones por espectroscopia de RAMAN	33
Figura 23. a) Representación de la transformación de 4-NP a 4-NPt por su contacto con el NaBH ₄ y la reducción del 4-NPt a 4-AP en la presencia del catalizador. b) Espectros de UV-Vis de los componentes principales de la reacción de reducción de 4-NP a 4-AP. Los espectros fueron tomados de soluciones acuosas a una concentración 1 mM.	35
Figura 24. Ecuaciones de primer orden y representación de la pendiente lineal de la intensidad relativa en forma logarítmica.	36

Figura 25. a) Imagen de TEM del catalizador soportado de Au sobre ZrO ₂ , b) Histograma de la distribución de tamaño de las NPs de Au del catalizador soportado Au/ZrO ₂	37
Figura 26. a) Imágenes de TEM de nanorreactor Au@ZrO ₂ sintetizada mediante la técnica de Rocío pirolítico e b) histograma de la distribución del tamaño de la capsula.	38
Figura 27. Imagen de TEM de nanorreactor Au@ZrO ₂ MP sintetizada mediante la técnica Multipasos.	39
Figura 28. Espectros UV-Vis para Au@ZrO ₂ - MP, Au@ZrO ₂ -SP y Au/ZrO ₂	40
Figura 29. Espectros de RAMAN de ZrO ₂ tratado térmicamente a diferentes temperaturas a) 250°C b) 500°C y c) 1000°C (Keramidas & White, 1974)	41
Figura 30. Espectros de RAMAN de los nanorreactores y el catalizador soportado.	42
Figura 31. Espectros de UV-Vis In situ en el progreso de la reacción de reducción 4-nitrofenol a 4-aminofenol en presencia del nanorreactor Au@ZrO ₂ SP.....	44
Figura 32. Intensidad del pico característico de 4-NPt durante la reacción (izquierda) e intensidad normalizada en forma logarítmica (derecha) en presencia de nanorreactor Au@ZrO ₂ SP.....	45
Figura 33. Desempeño catalítico de las nanopartículas de Au soportadas sobre ZrO ₂ en términos TOF. Antes y después de tratamiento térmico a 600°C.	45
Figura 34. Desempeño catalítico de los nanorreactores Au@ZrO ₂ MP en términos TOF.....	46
Figura 35. Desempeño catalítico de los nanorreactores Au@ZrO ₂ SP en términos TOF. Antes y después de tratamiento térmico a 500°C.	47
Figura 36. Relación de sitios disponibles de una estructura.	58

Lista de Tablas

Tabla 1. Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea3

1. Introducción

1.1 Catálisis

La catálisis consiste en el aumento de la velocidad de una reacción química sin afectar la conversión en el equilibrio, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador. Los catalizadores disminuyen la barrera energética, o energía de activación, que deben superar los reactivos para transformarse en productos, Figura 1. Cuando la energía de activación es grande la reacción ocurre lentamente. Un catalizador aumenta la velocidad porque hace que la reacción ocurra mediante un mecanismo que requiere una energía de activación menor. La función del catalizador es estar presente en la reacción química en contacto físico con los reactivos acelerando, induciendo o propiciando dicha reacción sin ser consumido en el proceso de tal manera que esté disponible para la siguiente reacción (Chorkendorff I., 2003).

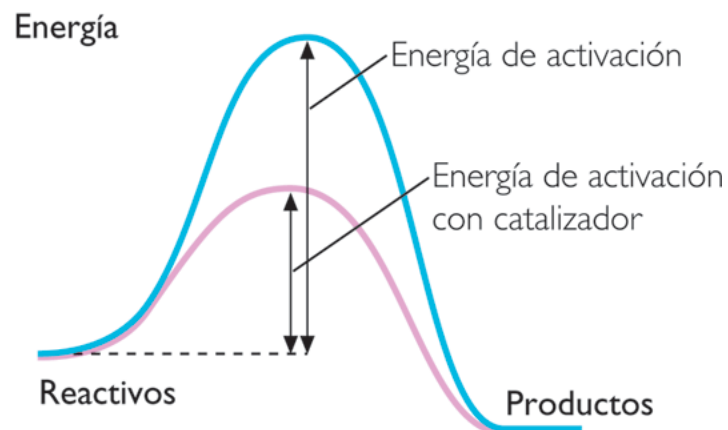


Figura 1. Diagrama de la reacción en ausencia/presencia del catalizador.

El ciclo catalítico puede ser descrito como se muestra en la Figura 2. El ciclo comienza con la unión de los reactivos (R) con el catalizador formando un complejo (Cat-R), entonces reaccionan para dar productos (P), que están unidos

al catalizador. En el paso final, los productos (P) se separan del catalizador (Cat), dejando así el ciclo de reacción en su estado original.

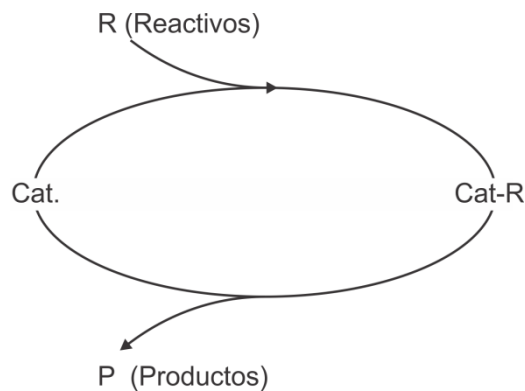


Figura 2. Ciclo catalítico (Hagen J., 2015).

Las propiedades que se buscan en un catalizador son:

1. Actividad: propiedad del catalizador de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador en las mismas condiciones, tales como, temperatura, presión y concentración,
2. Selectividad: propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de una reacción determinada, sin afectar a otras reacciones, y
3. Estabilidad: capacidad del catalizador de mantener sus propiedades, especialmente su actividad y selectividad a través del tiempo (Carballo S.L., 2008).

Entre algunos criterios para la clasificación de la catálisis (Tabla 1), se encuentra el tipo de reacción y su aplicación, el número de fases que intervienen en el proceso catalítico, de la cual se integran dos grupos:

Homogénea: el catalizador y el medio de reacción se encuentran en la misma fase, comúnmente en gas o líquido, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos.

Heterogénea: el catalizador y el medio de reacción se encuentran en diferentes fases. La separación, por medios físicos, desde el medio de reacción y el producto, hace que la catálisis heterogénea sea más atractiva económicamente para la industria energética y química.

Tabla 1. Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea (Santo, et al., 2010).

Factor	Homogénea	Heterogénea
Sitios activos	Todos los átomos	Solo los átomos en la superficie
Concentración local del catalizador	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Media-baja
Problemas de difusión	Nulos	Presente, la reacción puede estar controlada por la transferencia de masa
Condiciones de reacción	Suaves	Agresivas
Perdida de actividad	Irreversible, por la pérdida de sitios activos	No siempre irreversible
Tiempo de vida	Variable	Alto
Estructura/Estequiometría	Definida	No definida
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Separación del medio de reacción	Laboriosa	Fácil
Reciclado	Posible pero muy costoso	No necesario o fácil
Costo por pérdidas del catalizador	Alto	Bajo
Aplicabilidad	Limitada	Extensa

Una gran parte de los procesos químicos industriales, engloba catálisis. Su importancia puede ser demostrada si se refiere al mercado de la catálisis (Morbidei, et al., 2001). En 2014, el uso de catalizadores a nivel mundial fue valorado por encima de los 17.2 billones de dólares. Se estimó que la demanda mundial total de catalizadores crecerá por año un 5.8%, teniendo un aumento de 19.2 billones de dólares para el año 2016 (Hagen J., 2015).

En general el uso de catalizadores se ha extendido, siendo que, participan en el 90% de los procesos químicos industriales, dentro de los cuales el 80% de los catalizadores utilizados son heterogéneos. También se considera que aproximadamente el 20% de la economía mundial depende directa o indirectamente de los procesos de catálisis (Hagen J., 2015). Hoy en día, los catalizadores heterogéneos en su mayoría se emplean para producir numerosos intermediarios orgánicos sintéticos, los cuales están encaminados en mejorar la calidad de vida, por ejemplo, fabricación de plásticos, fibras, colorantes, pesticidas, medicamentos, entre otros (Jong, 2009).

1.2 Nanocatálisis

Gracias al progreso de la Nanociencia y la Nanotecnología, nuevas áreas de estudio de las últimas décadas, han encaminado a la investigación a que se centre en el desarrollo y análisis de los materiales en la escala nanométrica, ya que estos presentan cambios importantes en sus propiedades elementales al reducir sus dimensiones a dicha escala (1×10^{-9} m), permitiendo grandes avances en el área de catálisis, dando pauta a la generación de nuevos catalizadores nanoestructurados emergiendo así una nueva área de estudio: Nanocatálisis. La búsqueda de optimización de procesos, mejorar la calidad de productos, reducción de costos de producción, nuevas técnicas de remediación ambiental, todo ello a través de catálisis, ha beneficiado en gran medida a la población como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Los beneficios generales de la nanocatálisis (Nanowerk , 2010).

La nanotecnología hoy en día se ha convertido en uno de los principales temas de investigación, de la cual se han desarrollado numerosos procesos de síntesis para el ajuste de tamaño, forma y estructura de la superficie de los nanomateriales. Recientes avances en el área de nanoquímica, permiten precisar el control de la morfología de nanomateriales metálicos, los cuales tienen un impacto significativo en el campo de catálisis heterogénea (Park & Song, 2011).

1.3 Nanocatálisis para la protección del medio ambiente

Los compuestos nitroaromáticos se producen en la fabricación industrial de productos colorantes, productos farmacéuticos, agroquímicos, disolventes. Su alta estabilidad los hace persistentes en el medio ambiente, donde permanecen sin alterarse durante años (Castillo Rodríguez , 2005). Los compuestos nitroaromáticos y sus productos, en su mayoría son altamente tóxicos, los cuales se pueden adsorber fácilmente a la superficie del suelo, por medio de enlaces débiles o por enlaces covalentes. Posiblemente, éste hecho ha contribuido a la

contaminación del ambiente por nitroderivados. La mayoría de las personas está expuesta a niveles muy bajos de los nitrofenoles en el aire, el agua y el suelo. Estudios en animales sugieren que el 4-nitrofenol puede causar un trastorno sanguíneo (ATSDR, 1995).

Los nitroaromáticos pueden reducirse catalíticamente a sus aminas aromáticas correspondientes en presencia de metales nobles (Shin, et al., 2012). La importancia de los aminofenoles radica en sus aplicaciones potenciales en la industria, por lo que existe una gran demanda de los mismos. Por medio de la reducción catalítica del 4-nitrofenol se produce 4-aminofenol, el cual es utilizado en la industria farmacéutica en la elaboración de fármacos (analgésicos y antipiréticos tales como el paracetamol, la acetanilida, fenacetina, etc.), también se utiliza como un inhibidor de la corrosión en pinturas y un agente anticorrosión-lubricante en combustibles para motores de dos tiempos (Xiongfeng, 2014).

La reducción de 4-nitrofenol es efectiva mediante un catalizador estable basado en nanopartículas. Existen distintas formas de estabilización de NPs. Una de ellas es la encapsulación de NPs dentro de una matriz porosa, conociéndose a estos sistemas como *Nanorreactores*, y se representan como [material del núcleo@material de la cápsula], por ejemplo, el sistema Au@ZrO₂ consta de nanopartículas de oro encapsuladas dentro de la cápsula de óxido de circonio. El otro tipo de estabilización es la dispersión de nanopartículas metálicas sobre un soporte, conociéndose como *Catalizador soportado*, representado como [material soportado/material del soporte], siendo un ejemplo Au/ZrO₂, para el sistema donde la nanopartícula de oro es dispersada sobre un soporte de óxido de circonio. Estas nomenclaturas son utilizadas en la literatura científica para diferenciar los tipos de catalizadores (Acosta, et al., 2012).

2. Hipótesis

La estructura de nanorreactores basados en núcleos de Au en cápsulas de ZrO_2 garantiza su estabilidad catalítica en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol, en comparación con catalizadores de nanopartículas de Au soportados en ZrO_2 .

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de la estructura del nanorreactor (multinúcleos y mononúcleo) de Au encapsulados en ZrO_2 en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol y comparar su desempeño con un catalizador de Au soportado en ZrO_2 .

3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar los nanorreactores de Au del tipo *yolk-shell* por medio de la técnica *One pot* y *Multipasos*.
- Caracterizar los nanorreactores y el catalizador de referencia mediante las técnicas de TEM, UV- Vis, Raman.
- Evaluar el desempeño catalítico de nanorreactores y el catalizador soportado de referencia en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

4. Antecedentes

4.1 Uso de ZrO_2

El uso de ZrO_2 como un soporte para catalizadores es prometedor, debido a sus propiedades únicas, es estable bajo atmósferas de oxidación y reductoras, además que posee propiedades de sitios ácidos y básicas (Yamaguchi, 1994).

El ZrO_2 puro presenta tres formas polimórficas dependiendo de la temperatura, monoclinica, tetragonal y cúbica. A partir de ZrO_2 amorfa pueden ser preparados dichas formas, mediante un tratamiento térmico adecuado (Keramidas & White, 1974).

La transformación de la forma metaestable del ZrO_2 puro, se completa alrededor de los 650-700°C. La transformación de fase entre monoclinica y tetragonal tiene lugar a partir de los 1000°C. Permitiendo así variar las propiedades de cristalinidad del material para las aplicaciones en catálisis.

4.2 Catalizador Soportado basado en NP de Au

Se conoce como un catalizador soportado, donde las nanopartículas metálicas están dispersadas sobre un soporte poroso, el cual contribuye a la actividad catalítica al aumentar el área superficial de las nanopartículas. Varios de los catalizadores utilizados en la industria hoy, consisten en pequeñas partículas de un material catalíticamente activo, entre 1 - 10nm, anclados sobre un soporte poroso (Hvolbæk, et al., 2007).

El interés sobre el estudio de catalizadores de Au soportados en óxido ha aumentado sustancialmente desde que Haruta y colaboradores reportaron que al disminuir el tamaño de nanopartículas de Au en el rango de 2 - 10 nm, soportadas

sobre distintos óxidos (TiO_2 , $\text{R-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4), presentaron mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO a temperaturas entre $-70\text{ }^\circ\text{C}$ y $25\text{ }^\circ\text{C}$, las cuales son enormemente bajas para un sistema catalítico (Haruta, et al., 1989). Estas partículas se obtuvieron por el método de depósito-precipitación (DP) y co-precipitación (Haruta, 1997).

A partir de entonces surgieron diversos estudios, donde se encontró que las nanopartículas de Au de menor tamaño, son catalíticamente activas para un gran número de reacciones químicas; así mismo se abrió paso al empleo de los catalizadores para la síntesis y producción de químicos finos con aplicación principalmente en la industria farmacéutica, alimenticia y cosmética (Corma & García, 2008). Fue reportado por Zhang y colaboradores, que el tamaño de las nanopartículas de Au no es un factor único para la alta actividad catalítica de las nanopartículas de Au soportadas, mediante su trabajo probaron que la actividad catalítica de las nanopartículas de Au soportadas sobre ZrO_2 , se puede mejorar considerablemente reduciendo el tamaño de partícula de ZrO_2 en un rango de 5 - 100 nm (Zhang, et al., 2005).

El estudio sobre la composición y la interacción nanopartícula-soporte, para obtener una mejor actividad catalítica, es uno de los retos científicos y tecnológicos asociados con el uso de nanopartículas como catalizadores. La interacción entre partículas de Au y el soporte óxido, juega un papel importante en la determinación de la actividad catalítica de los catalizadores basados en Au, por:

- 1) el tipo de contacto que se obtiene entre las NPs de Au y el soporte (se atribuye al método de síntesis del catalizador)
- 2) la estructura del soporte, las NPs pueden presentar diferente reactividad por preferencia a ciertos planos cristalográficos.
- 3) las propiedades del soporte como redox, ácido-base, área superficial, etc., (Acosta, et al., 2012).

Es por ello, que se busca encontrar un soporte adecuado que permita estabilizar el desempeño catalítico del catalizador. A pesar de ser el tipo de catalizadores más utilizados en la industria, se debe enfrentar con su mayor desventaja, la pérdida de los centros activos, por defectos de sinterizado.

4.1.1 Síntesis de Catalizador soportado por Depósito-Precipitación

Una de las técnicas que permite mejor control del tamaño de la partícula es la técnica de depósito-precipitación (DP). Haruta y colaboradores implementaron esta técnica empleando NaOH como agente precipitante (DP-NaOH) en la síntesis de catalizadores de Au (Haruta, 2002). La urea, otro agente precipitante, permite controlar mejor la etapa de hidrólisis y mantener un pH homogéneo en toda la solución (Estrada, 2014). En la Figura 4 se muestra un diagrama con las condiciones en cada etapa de la síntesis por DP.

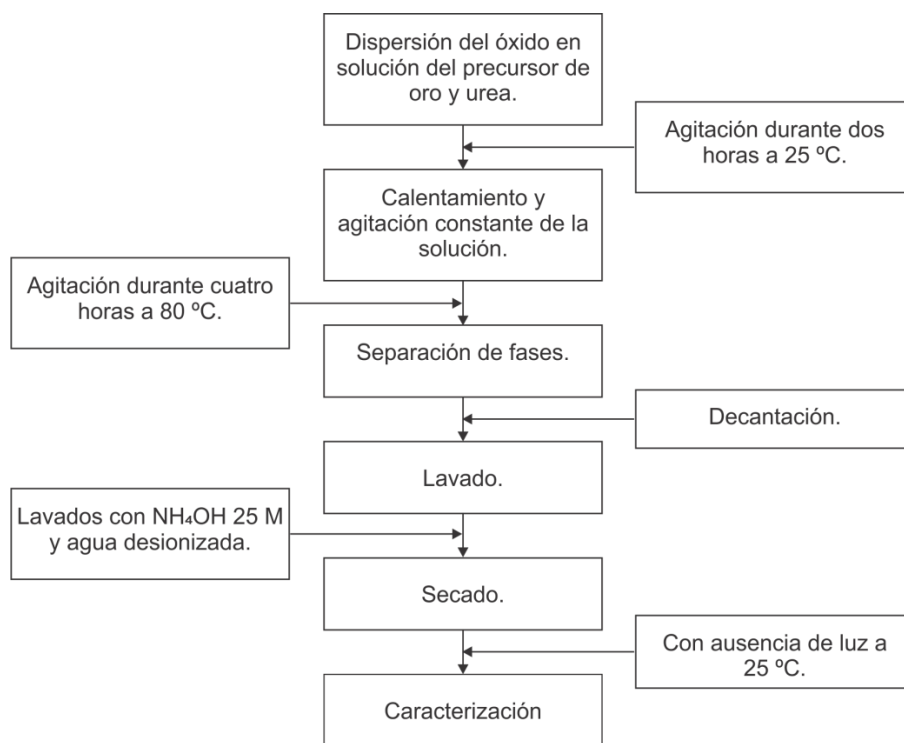


Figura 4. Diagrama de las condiciones para el depósito de oro empleando el método de depósito-precipitación con urea (Estrada M, 2014).

Para terminar la formación de las nanopartículas metálicas de Au, es necesario llevar a cabo un tratamiento térmico, con un agente reductor como H₂. Enseguida se muestra una representación típica de un catalizador soportado Figura 5.

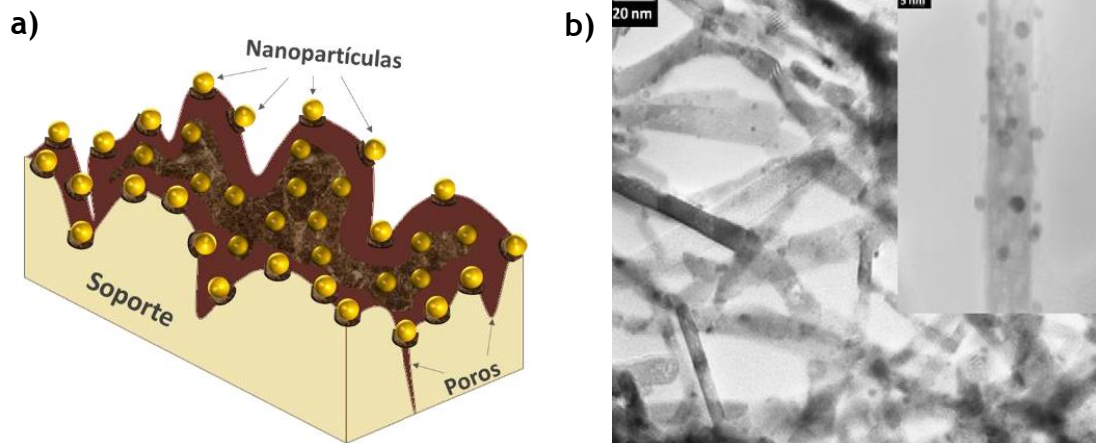


Figura 5. a) Esquema de las NPs soportadas b) Imagen típica de TEM de nanopartículas de Au soportadas sobre CeO₂ (Acosta, et al., 2012)

4.3 Nanorreactor

Un nanorreactor es un espacio con dimensiones del orden nanométrico (1×10^{-9} m) dentro del cual se llevan a cabo reacciones químicas (Evangelista, 2015). Los nanorreactores hoy en día son un nuevo tipo de catalizadores heterogéneos con una gran estabilidad catalítica gracias a su estructura específica. Esta estructura consiste en un núcleo (fase activa), rodeada por una cápsula porosa en un arreglo núcleo@cápsula. La variación de la naturaleza de los núcleos (tamaño, forma, composición química, etc.), permite la mejora del desempeño catalítico de los nanorreactores (Acosta R, 2015).

Su desarrollo comenzó por la necesidad de imitar las funciones de las células, asimismo, como una posible solución a la problemática de la baja estabilidad catalítica de los catalizadores soportados. Desarrollar nuevas rutas de síntesis de nanorreactores es de gran importancia, puesto que los métodos tradicionales son complejos y costosos.

El concepto de nanorreactor por primera vez fue introducido en la década de los 90's, y a partir de ese entonces su uso en la literatura científica ha incrementado en el número de publicaciones que incluyen este concepto (ver el gráfico de la Figura 6 y Figura 7).

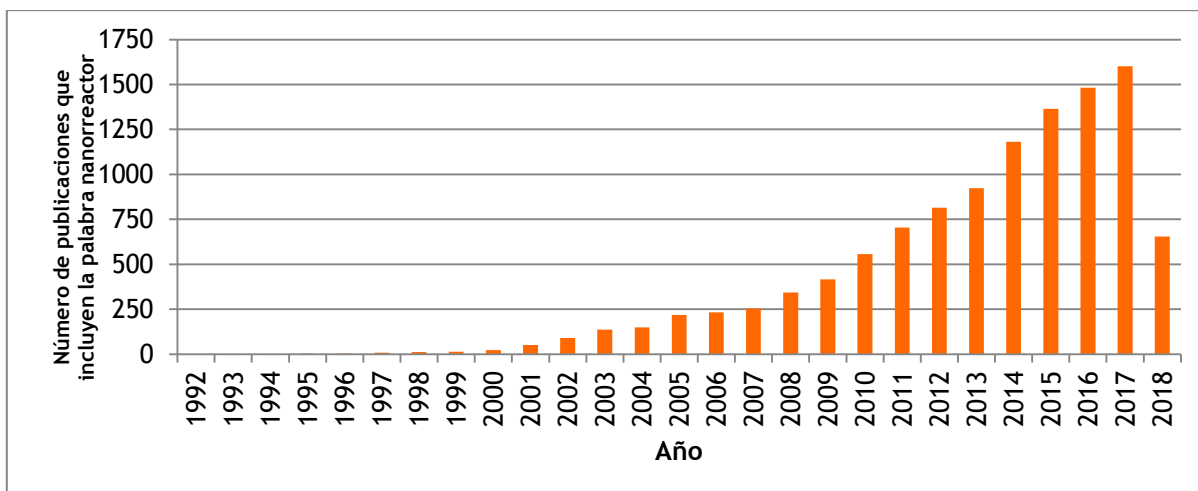


Figura 6 Histograma del Número de publicaciones por año en las que se ha incluido el concepto de nanorreactor (Scopus, 2018).

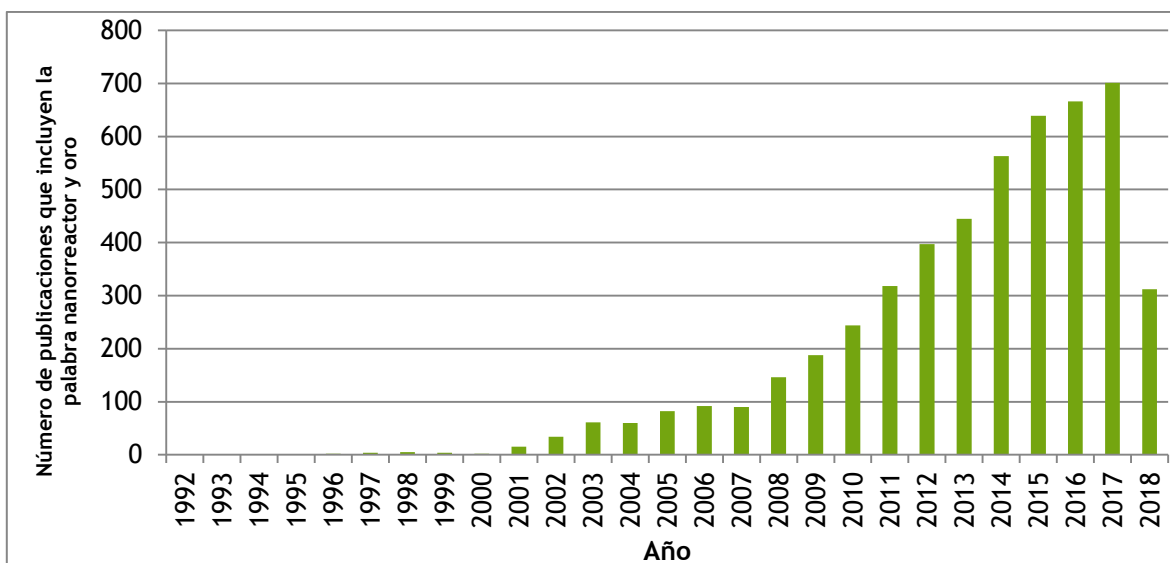


Figura 7. Histograma del Número de publicaciones por año en las que se ha incluido el concepto nanorreactor y oro (Scopus, 2018).

Los nanorreactores son un tipo de catalizador los cuales se ajustan a la definición de reactor como sistema confinado, obteniendo grandes beneficios al estar en nano-escala, por ejemplo mayor área superficial, trayectorias cortas de la transferencia de masa y de calor, el confinamiento electrónico (Shi, et al., 2006). Así mismo, la propiedad más importante que presentan estos sistemas catalíticos es su alta estabilidad ante las condiciones de reacción, tanto química como térmica.

Desde un punto de vista estructural, los nanorreactores con núcleos metálicos, han recibido mucha atención para aplicaciones en catálisis, gracias a la cápsula que rodea al núcleo, previene que las nanopartículas se sintericen. (Huang, et al., 2009).

4.3.1 Nanorreactores con estructura *Yolk-Shell*

En 2002 fue reportado por Kim y colaboradores las ventajas del uso de polímeros esféricos huecos y cápsulas de carbono para encapsular nanopartículas de oro, sugiriendo que éste tipo de estructura núcleo@cápsula porosa, pudieran ser utilizados como nanorreactores para conducir selectivamente reacciones dentro de las cápsulas (Kim, et al., 2002). Sin embargo el término *yolk-shell* fue utilizado por primera vez por Alivisatos y colaboradores en 2004 (Yin, et al., 2004), después en 2007 el grupo de trabajo de Xu, también utilizaron la misma terminología, donde la partícula del núcleo se comportaba como una “yema” móvil dentro de un caparazón hueco (Gao, et al., 2007).

Los nanorreactores se pueden clasificar en dos tipos principales, el cual se basa en su naturaleza de formación. Los derivados de auto-ensamblaje como las moléculas, por ejemplo las micelas y vesículas (Figura 8); así como los que se forman a partir de sustancias naturales o sintéticas (Figura 9), como nanotubos, zeolitas, estructuras *yolk-shell* (Evangelista, 2015).

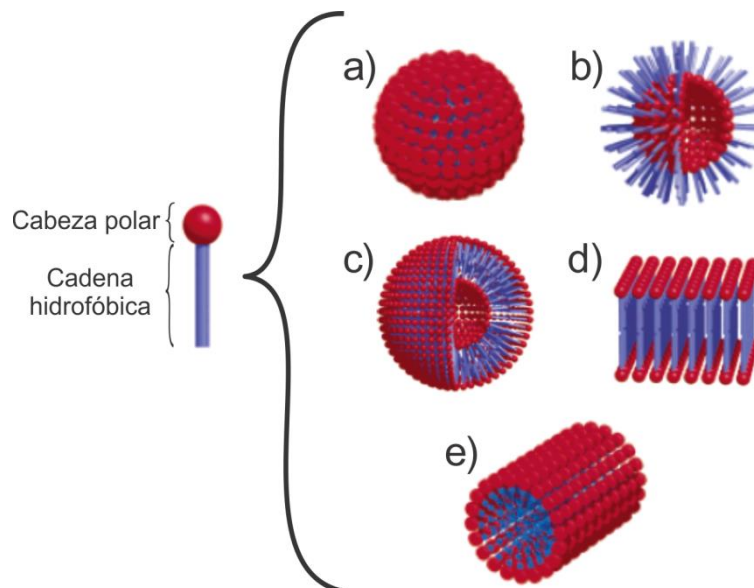


Figura 8. Estructuras hechas a partir del autoensamblaje de fosfolípidos A) Tubo, B) Micela Inversa, C) Liposoma, D) Bicapa y E) Tubo (Vriezema, et al., 2005).

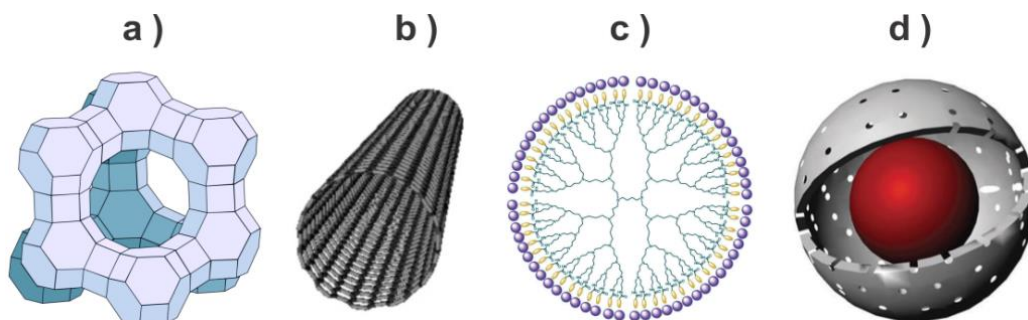


Figura 9. Nanorreacciones Sínteticos, de izquierda a derecha: a) Zeolita, b) Nanotubo, c) Dendrímico y d) Yolk-shell (Nassar, 2013).

Existen dos tipos de nanorreacciones: inorgánicos e híbridos (consisten en componentes solamente inorgánicos y una combinación de orgánicos e inorgánicos, respectivamente) (Zhang, et al., 2009). Un nanorreacción con estructura *yolk-shell* (Figura 10) se constituye por un centro activo llamado núcleo, el cual está rodeado por una cápsula porosa, existiendo un espacio vacío entre ellos. Son nanoestructuras huecas con un espacio vacío entre el núcleo y la pared de la cápsula, donde las partículas del núcleo se mueven libremente dentro de la cápsula (Liu, et al., 2011).

La función principal de la cápsula es actuar como una barrera entre los núcleos (aislar unos de otros) para evitar su posible aglomeración, la cual puede provocar desactivación; también se le han atribuido ventajas, como facilitar la interacción selectiva con otras moléculas por la naturaleza de sus grupos funcionales; prevenir la oxidación del núcleo y gracias a su porosidad es posible que puedan difundirse a través de la estructura del nanorreacción las moléculas involucradas en las reacciones (Park & Song, 2011) (Sounderya & Zhang, 2008).

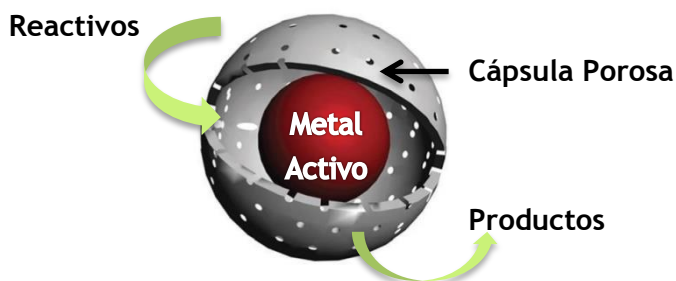


Figura 10. Esquema de Nanorreactor Yolk- Shell (Liu, et al., 2011).

Los nanorreactores *yolk-shell* pueden clasificarse considerando su estructura o la naturaleza de sus componentes. En lo que respecta a su estructura (Figura 11) se pueden clasificar en base al contenido de núcleos, como mononúcleos (si sólo hay un centro activo) o multinúcleos (si hay varios centros activos en el interior de la cápsula); o con base en el número de cápsulas que se forman alrededor de uno o varios núcleos, como cápsula simple o multicápsulas (Acosta R, 2015).

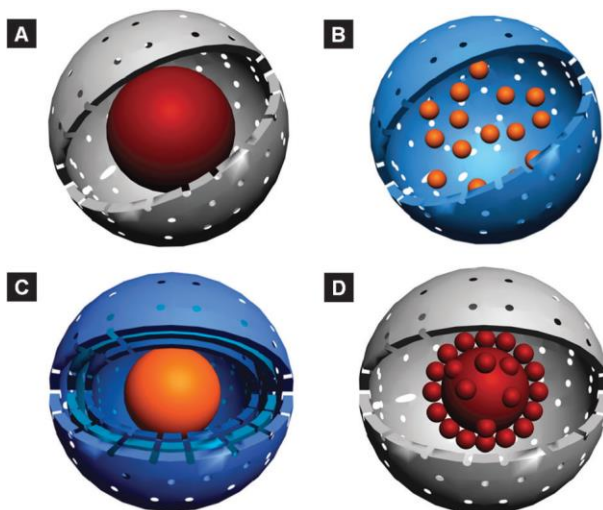


Figura 11. Tipos de nanorreactores yolk-shell en base a su estructura, se incluye la nomenclatura utilizada en cada caso: a) mononúcleo (núcleo@cápsula), b) multinúcleos (núcleos@cápsula), c) multicápsulas (núcleo@cápsula@cápsula@cápsula y d) tipo frambuesa (núcleos/núcleo@cápsula). (Liu, et al., 2011).

4.3.2 Síntesis de Nanorreactores

Las rutas de síntesis de nanorreactores *yolk-shell* han sido muy estudiadas, de modo que existen varios esquemas para su desarrollo experimental.

4.3.2.1 *Multipasos*

Los nanorreactores con estructura *yolk-shell*, usualmente ha sido fabricadas por la técnica de multipasos (Huang, et al., 2009). Existen 2 métodos generales para la síntesis de nanorreactores, según el punto de partida de su síntesis:

1. *Top-down* (Figura 12): las cápsulas se forman primero y posteriormente se da la formación de los núcleos. En la síntesis de los núcleos, los reactivos se difunden de manera secuencial en una cavidad en el interior de las cápsulas para reaccionar y formar los núcleos (Lou, et al., 2008).

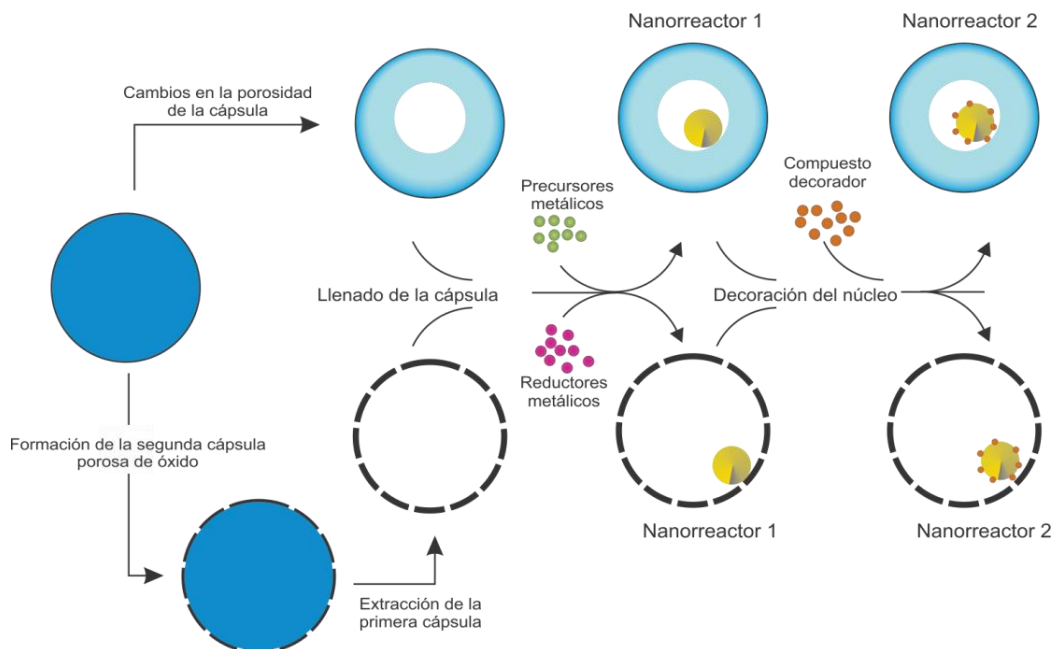


Figura 12. Esquemización de las estrategias para la preparación de nanorreactores *yolk-shell* por la ruta *top-down* (Acosta R, 2015).

2. *Bottom-up* (Figura 13): los nanorreactores tipo *yolk-shell* son fabricados desde el interior hacia el exterior, es decir, el núcleo hacia la cápsula. En donde el método consiste en la formación del núcleo, su estabilización y finalmente la cobertura por una cápsula hecha a partir de un material de distinta composición química.

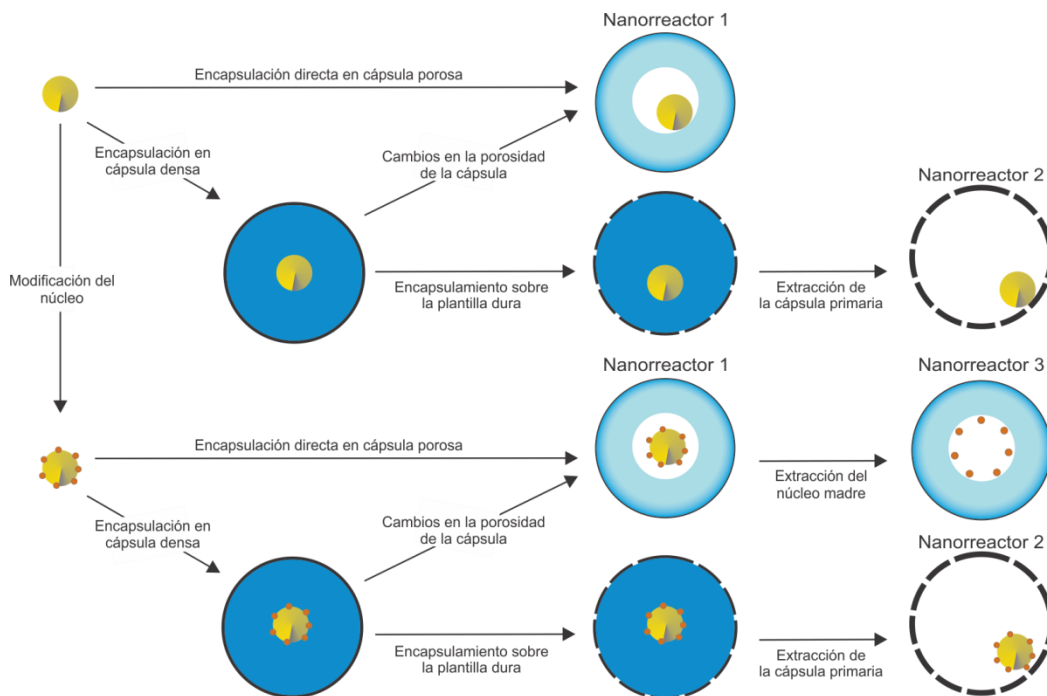


Figura 13. Esquematización de las estrategias para la preparación de nanorreactores *yolk-shell* por la ruta *bottom-up* (Acosta B, 2015).

En 2006 fue reportado por Arnal, catalizadores tipo *yolk-shell* estables a temperaturas altas, utilizando nanopartículas de Au encapsuladas dentro de ZrO_2 sintetizadas por método de multipasos, *bottom up* (Arnal, et al., 2006). Así mismo Lee y su equipo de trabajo, lograron sintetizar nanorreactores de $Au@SiO_2$ con misma estructura (Lee, et al., 2008). Los resultados mostraron claramente que el aislamiento de las nanopartículas del metal, encapsuladas dentro de la esfera hueca, permite la estabilización del catalizador contra la sinterización. Sin embargo el método utilizado a pesar de mostrar excelentes resultados y

aplicación en ambientes controlados para catálisis, es bastante costoso y consume mucho tiempo (Arnal, et al., 2006).

4.3.2.2 *One Pot*

Se define como la síntesis en un sólo recipiente como una estrategia para mejorar su eficiencia, por lo que un reactivo se somete a sucesivas reacciones químicas en un sólo reactor, sin la separación de productos intermedios, véase Figura 14 (Hayashi, 2016).

Mientras una secuencia particular de reacciones sea llevada a cabo en el mismo reactor, se considera que es "sólo un recipiente" o "*One Pot*", término bien conocido en literatura científica (Hayashi, 2016). Una síntesis tipo *One pot*, abarca los distintos tipos de reacción (cascada, dominó) así como las estrategias de pasos múltiples que se requieren en un único recipiente o reactor.

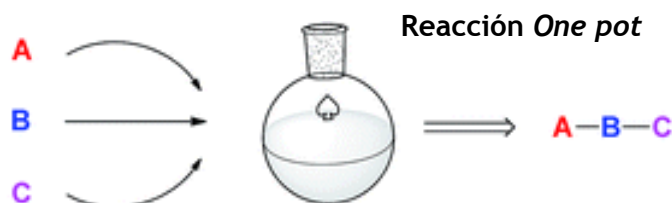


Figura 14. Esquema de Síntesis *One Pot* (Hayashi, 2016).

Al igual que en la técnica de Multipasos, también se llevan a cabo los tres pasos fundamentales para la formación de nanopartículas, sin embargo todas ellas en una secuencia de reacciones dentro de un sólo reactor.

Una de las técnicas de tipo *One Pot*, es el Rocío pirolítico, o bien conocida como *Spray-pyrolysis*, la cual se utiliza para producir directamente estructuras a partir de soluciones acuosas que contiene las sustancias precursoras correspondientes. (Eslamian & Shekarriz, 2009). En 1990, Zhang y colaboradores mostraron la síntesis de partículas sólidas de ZrO_2 obtenidas por la utilización de

un método convencional de rocío pirolítico, el proceso podía permitir la manipulación de las condiciones de síntesis, para obtener otras morfologías (Zhang, 1990).

La técnica de rocío pirolítico cuenta con 5 etapas básicas: atomización, evaporación/precipitación, descomposición y síntesis, (Figura 15).

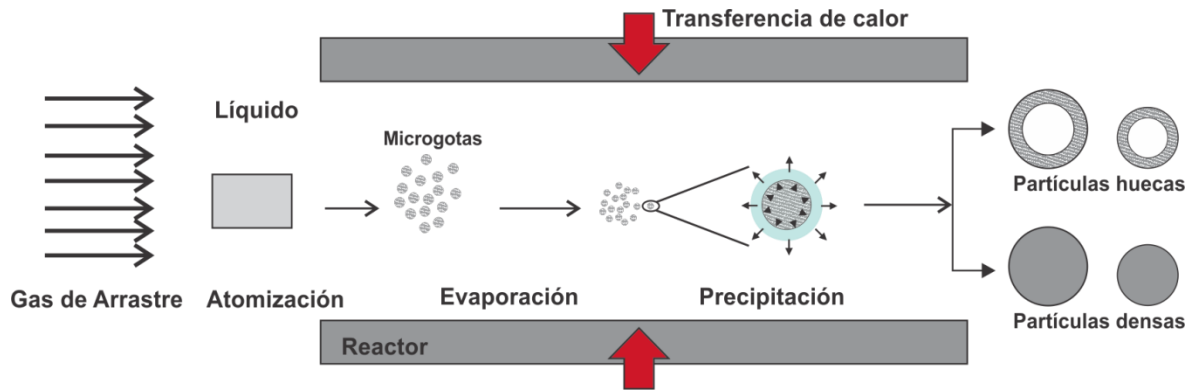


Figura 15. Etapas Rocío pirolítico (Eslamian & Shekarriz, 2009).

La técnica de rocío pirolítico permite sintetizar en un sólo paso nanoestructuras de tamaño de 100 - 300 nm, desde una gota de 2-3 micrómetros, la cual contiene los precursores correspondientes. Los parámetros que afectan principalmente a la morfología de las partículas y/o estructuras generadas por la técnica de rocío pirolítico, son: 1) la naturaleza del precursor, 2) la velocidad de flujo volumétrico del gas de arrastre, la cual influye en el tiempo de residencia de la gota dentro del reactor, es decir, en la descomposición/transformación de la gota a la nanoestructura bajo las condiciones del reactor; y 3) la temperatura, para la transformación de la gota, dentro del reactor. (Chea, et al., 1998).

Es preciso determinar la concentración de los precursores contenidos en microgotas, ya que es un factor crítico para la síntesis de partículas con cierta morfología específica. Otros factores que intervienen es el tiempo de calentamiento y la temperatura utilizada, se ha reportado que por medio del

ajuste estratégico de las condiciones de síntesis por Rocío pirolítico, se pueden obtener diversas morfologías, mostrado en la Figura 16, (Chea, et al., 1998).

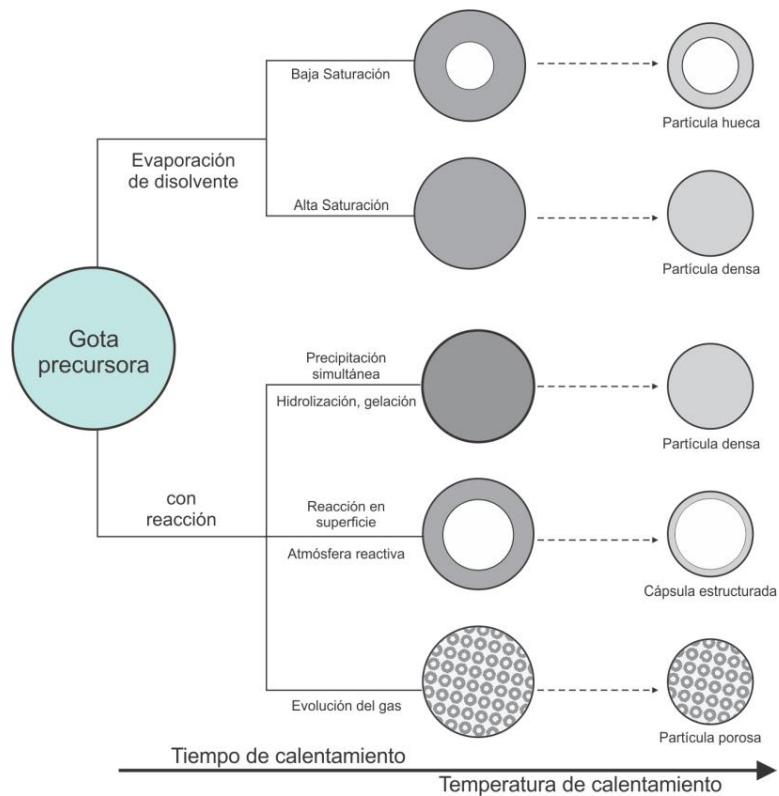


Figura 16. Efecto de los parámetros en la morfología de las partículas sintetizadas por medio de la técnica de Rocío pirolítico (Chea, et al., 1998).

Cabe resaltar, la importancia del uso de éste método reside en que permite la síntesis de nanopartículas con morfología controlada, a un bajo costo en comparación a otros procesos (como el sol-gel, técnica coloidal, etc) que implican múltiples pasos o que deben llevarse a cabo al vacío; por lo cual es atractivo para la industria (Chen, et al., 2006).

4.3.3 Aplicaciones

Durante los últimos años, gracias a la estructura simple y definida de los nanorreactores tipo *yolk-shell* y *core-shell*, sus principales aplicaciones se han enfocado en diversas áreas, una de ellas es la catálisis ambiental y de química fina. Sin excluir a otras áreas de interés científico, se presentan algunas aplicaciones de impacto que han sobresalido en el área biomédica y de catálisis.

4.3.3.1 Biomédicas

Las nanopartículas *core-shell* tienen diversas aplicaciones en el campo de la biotecnología médica, como lo es, la bioimagen molecular, la liberación controlada de fármacos, tratamiento contra el cáncer, etc. Cuando la superficie de una nanopartícula es recubierta por una capa delgada de otros materiales (distintos constituyentes) muestran propiedades mejoradas en comparación con las partículas no recubiertas, pueden proporcionar biocompatibilidad, seguridad y funcionalización de superficie que se requiere para aplicaciones específicas *in vitro* e *in vivo* (K. Santhosh Kumar, et al., 2013). También los nanorreactores se han desarrollado como ensambles de polímeros que funcionan como soportes, en donde las proteínas y enzimas encuentran las condiciones que imitan los compartimientos biológicos, permitiendo llevar a cabo funciones específicas (Palivan, et al., 2012).

Las estructuras *yolk-shell* se consideran vehículos inteligentes de administración y liberación de fármacos debido a su alta estabilidad, gran espacio hueco, tamaño controlable y biocompatibilidad (Gao, et al., 2007). Tanto la cápsula y el núcleo de las nanoestructuras *yolk-shell* pueden funcionalizarse fácilmente con grupos orgánicos deseados, por ejemplo el polietilenglicol. Las nanoestructuras *yolk-shell* tienen una cavidad en la cual se puede lograr una alta carga de moléculas y la entrega eficiente de las especies bioquímicas, como proteínas y ácidos nucleicos (Estrada, 2014).

Otra de las aplicaciones es en la bioimagen molecular. La bioimagen molecular es una de las técnicas más poderosas de métodos de imagen no invasivos utilizados en las ciencias médicas, y se basa en la relajación de los protones en los tejidos (K. Santhosh Kumar, et al., 2013). Las modalidades de imágenes en las que son utilizadas las nanoestructuras *core-shell* son en MRI (Imagen por resonancia magnética) y luminiscencia. Nanopartículas con núcleos de óxido de hierro o cobalto son utilizadas para mejorar las imágenes de MRI al incrementar el contraste. Las nanoestructuras *core-shell* pueden ayudar como agentes de contraste, ingresando a las células aumentando la velocidad de los tiempos de relajación tisular, por consiguiente alterando la intensidad de la señal en las imágenes de resonancia magnética (Sounderya & Zhang, 2008). Esta propiedad es dependiente de la magnitud de los momentos magnéticos que dichas nanoestructuras adquieren al aplicarles un campo magnético externo.

4.3.3.2 Catalíticas (Química fina y ambiental)

Se ha recurrido al uso nanoestructuras tipo *core-shell*, como protección de nanopartículas de metales nobles por su confinamiento dentro de las cápsulas, ya que estos presentan alta estabilidad catalítica en distintas reacciones químicas. En contraste con las nanopartículas libres y soportadas, las cuales pueden perder su actividad catalítica por su fácil aglomeración al ser tratadas con procedimientos químicos o térmicos (Corma & García, 2008).

Los nanorreactores con estructura *core-shell* o *yolk-shell* han sido estudiados para aplicaciones en catálisis, química fina. Principalmente están formados por núcleos de metales nobles, tales como Au y Ag, con cápsulas de SiO₂, ZrO₂ y/o poliméricas, en las reacciones de reducción de *o*-nitroanilina, *p*-nitrofenol, y epoxidación de estireno (Park & Song, 2011) (Lee, et al., 2008). Se ha comprobado que las nanoestructuras tipo *yolk-shell* facilitan la movilidad del núcleo y su interacción con los reactivos, superando la actividad catalítica de las nanoestructuras tipo *core-shell* (Lee, et al., 2008).

4.3.4 La reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol

La reducción de 4-nitrofenol (4-NP) por medio de NaBH_4 es considerada como reacción catalítica modelo, que produce un producto en una sola reacción en condiciones suaves (temperatura ambiente, presión atmosférica) en la presencia de nanorreactor. Las partículas de Au han sido reconocidas por su alta actividad en ésta reacción además de ser no tóxicas (Zhao, et al., 2015).

El desempeño de los nanorreactores se evalúa comúnmente mediante la reacción de la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol con un exceso de NaBH_4 (como fuente de hidrógeno) a temperatura alrededor de 25°C . El mecanismo de reacción más aceptado para la reducción catalítica de nitro compuestos aromáticos, se basa en el modelo electroquímico presentado por Haber (1898), Figura 17. Tiene dos posibles rutas:

1. Ruta directa: incluye la reducción consecutiva del grupo nitrato, iniciando con la reducción rápida del grupo nitro a nitroso y luego a hidroxilamina, para finalizar con su reducción lenta al derivado de anilina.
2. Ruta indirecta: incluye la condensación de los intermediarios nitrosos e hidroxilamina, para dar el compuesto azoxi, que secuencialmente se reduce al compuesto azo, hidrazo y finalmente al derivado de anilina, el paso más lento.

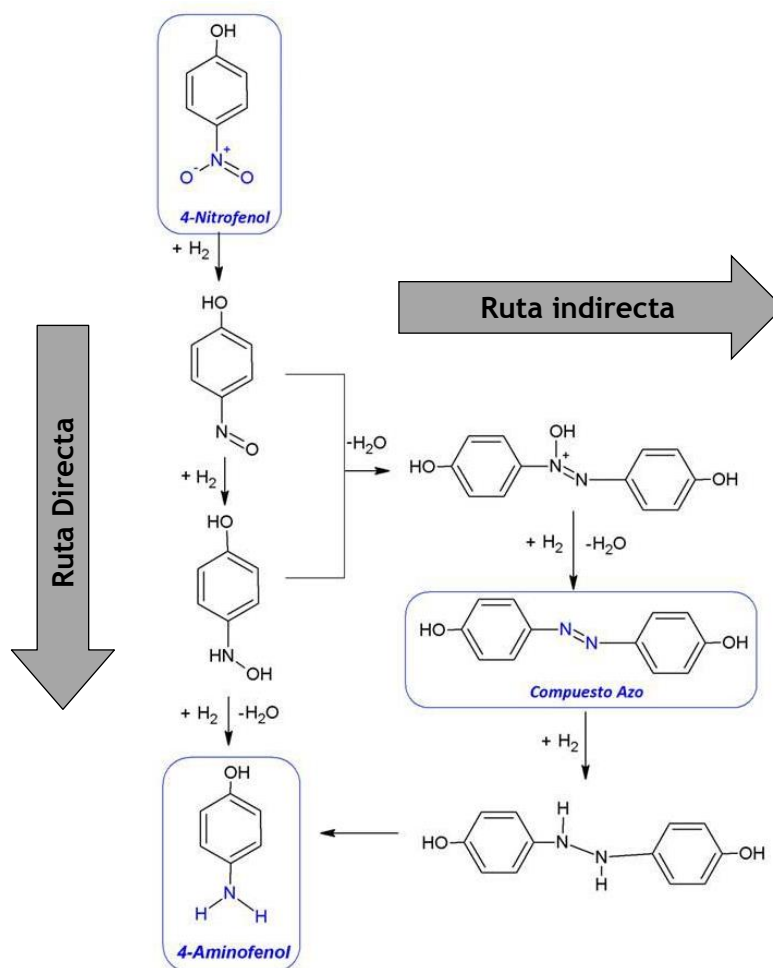


Figura 17. Posibles rutas de la reacción para la hidrogenación de nitrocompuestos (Haber, 1898).

4.4 Propuesta

En éste trabajo se propone la síntesis de nanorreactores Au@ZrO₂ por el método de Rocío pirolítico, gracias a su efectividad, bajo costo y facilidad para el control de las condiciones de síntesis.

Hasta el momento, solamente se ha reportado en la literatura la síntesis de nanorreactores de Au@ZrO₂ por el método de multipasos.

5. Metodología

5.1 Síntesis de nanorreactores

5.1.1 Multipasos (*Bottom-up*)

La síntesis de los nanorreactores de Au@ZrO_2 por la técnica de multipasos, *bottom up*, fue realizada por Evangelista y Acosta 2014.

Los nanorreactores fueron sintetizados siguiendo la ruta genérica *bottom-up*. La síntesis puede ser separada, principalmente, en la preparación del núcleo y en su encapsulamiento. En la Figura 18 se ilustra el esquema general utilizado (Acosta R, 2015).

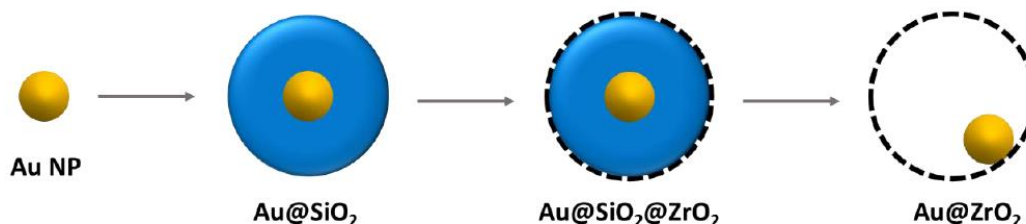


Figura 18. Esquema de la síntesis de nanorreactor Au@ZrO_2 utilizando la esfera primaria de sílice como plantilla dura (Acosta R, 2015).

En resumen el método consiste en la formación del núcleo, su estabilización y finalmente la cobertura por una cápsula hecha a partir de un material de distinta composición química. Los núcleos de Au preparados por el método Turkevich (Turkevich, et al., 1951), fueron encapsulados sucesivamente, es decir, una cápsula tras otra. De acuerdo al esquema, la formación de las cápsulas para obtener los nanorreactores presenta el siguiente orden:

- 1) los núcleos (M) son primero encapsulados en PVP (polivinilpirrolidona), obteniéndose los nanorreactores de tipo M@PVP ; 2) sobre ellos, se forma la cápsula de sílice, de tipo M@SiO_2 ; y, 3) la cápsula de circonio es formada por el

depósito del precursor de circonio (Butóxido de circonio 80 wt% en butanol) sobre la cápsula de sílice no modificada, 4) finalmente será extraída, para formar los nanorreactores de tipo $M@ZrO_2$.

Se siguieron los siguientes pasos fundamentales, para la síntesis de los nanorreactores por el método de bottom up.

1) Formación del núcleo:

La formación de las NP del núcleo se puede resumir en tres pasos fundamentales (método Turkevich):

- a) Reducción de los complejos iónicos del elemento a la forma metálica, Au^{+3} a Au^0 .
- b) Nucleación y aglomeración autocatalítica de las especies metálicas del elemento, produciendo NPs intermedias.
- c) Crecimiento de las NPs por la aglomeración de las NPs intermedias, dando lugar a las NPs finales.

2) Encapsulamiento del núcleo en sílice por el método de Stöber.

Stöber y colaboradores prepararon partículas de sílice monodispersas en condiciones de crecimiento controlado a escala micrométrica, por medio de la policondensación e hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) en un medio alcohólico y catalizado por amoníaco. Este método ha sido la ruta más simple y eficaz para preparar esferas monodispersas de SiO_2 (Stöber, et al., 1968).

3) Formación de la segunda cápsula sobre la sílice.

Adsorción química del precursor para la segunda cápsula, en este caso ZrO_2 .

4) Remoción de la sílice por lavado químico.

Disolución de la sílice por medio de una solución acuosa de NaOH concentrado (1 N), manteniéndose en agitación constante, a temperatura ambiente (30 °C) por 16 horas. Después la solución fue reemplazada por otra solución alcalina, estando en contacto con la muestra durante 12 horas más a una temperatura de 50 °C.

5.1.2 Rocío pirolítico

Los nanorreactores de Au@ZrO₂ sintetizados en éste trabajo, se obtuvieron por medio de la técnica de Rocío pirolítico. Dicha técnica permite la síntesis de nanorreactores en un sólo paso (*One pot*), la cual incluye tres etapas específicas, Figura 15:

1. Formación de microgotas que incluyen todos los reactivos necesarios para sintetizar el nanorreactor por medio de un atomizador ultrasónico.
2. Transformación de microgotas a nanorreactores finales por medio de su tratamiento térmico.
3. Recolección de muestra de nanorreactores sintetizados por medio de una trampa de agua de alta eficiencia.

El arreglo experimental del equipo de Rocío pirolítico diseñado por López M, se muestra en la Figura 19 y Figura 20 (López Cisneros, 2017). La reducción química de sales de metales, es el método más utilizado para la obtención de los elementos requeridos, por lo que se utilizan como precursores ZrO(NO₃)₂, HAuCl₄, C₂H₅NO₂ (glicina, que actúa como micela) para la formación de los nanorreactores de Au@ZrO₂. Se forma una sola solución acuosa con dichos precursores, la cual se introduce en el sistema por medio de un atomizador ultrasónico a través de un flujo de aire comprimido de 6 L/min.

En el segundo sector se encuentra el horno, el cual cuenta con nueve zonas de calentamiento, el perfil de temperatura va desde los 70 °C a 550 °C, para la transformación de las microgotas a nanoestructuras por medio de calcinación. Y finalmente, la trampa de partículas, en donde los nanorreactores son depositados. Seguido ello, los nanorreactores pasan por un proceso de lavado con agua desionizada y centrifugación para su recuperación.

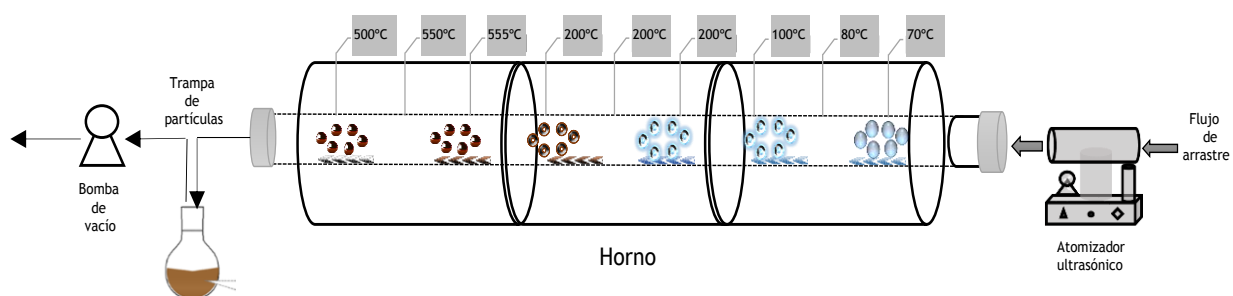


Figura 19. Arreglo experimental del equipo de Rocío pirolítico (López Cisneros, 2017).



Figura 20. Sistema para síntesis de nanorreactores por medio de Rocío pirolítico (López Cisneros, 2017).

5.2 Caracterización de las muestras de nanorreactores

5.2.1 Estructura

Revelar las propiedades físicas de los nanorreactores es de suma importancia, por ello, para la determinación de la distribución de tamaño, distribución elemental y la estructura de los nanorreactores se utiliza la técnica Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM). Gracias al haz de electrones el cual pasa a través de la muestra, se puede enfocar en dimensiones nanométricas, permitiendo conocer la homogeneidad en el tamaño y forma de las NPs metálicas. Las NPs metálicas, especialmente aquellas que se derivan de elementos de metales pesados (preciosos), dan gran contraste en las imágenes obtenidas por TEM (Acosta R, 2015).

La estructura y tamaño de las muestras fueron determinadas por el análisis de las imágenes obtenidas por TEM utilizando el microscopio JEOL JEM-2100. El haz de electrones se generó desde un filamento de tungsteno, con un voltaje de aceleración de 200kV y el cañón de electrones trabajó a un vacío de 10^{-9} Pa. El valor del diámetro promedio (d_p) de los núcleos, así como del espesor y diámetro promedio de las cápsulas fue calculado usando la fórmula:

$$d_p = \sum_i \frac{x_i d_i}{x_i} \quad (1)$$

Donde x_i es el número de partículas con diámetro d_i .

5.2.2 Propiedades ópticas

La mayoría de las etapas de las síntesis de los nanorreactores se lleva a cabo en medios coloidales, donde el color es una propiedad principal, que se puede observar de las NPs en la solución coloidal de ciertos metales. Por ejemplo, las NPs de Au presentan un color rojo rubí intenso (Acosta, et al., 2012). En general, las propiedades ópticas de las nanopartículas, especialmente las nanopartículas

metálicas, dependen de su morfología (tamaño y forma), composición química y ambiente dieléctrico (Srisombat, et al., 2017).

En caso de NPs de Au la espectroscopía de UV-Vis permite conocer sus propiedades como el tamaño, la forma y la aglomeración a través de la resonancia de su plasmón superficial. Las nanopartículas de Au con tamaños promedio de ~ 16 , ~ 32 y ~ 48 nm presentan una absorción UV-Vis máxima de 520 nm, 527 nm y 540 nm, respectivamente (Srisombat, et al., 2017). La posición y forma del plasmón de Au puede variar por distintos factores, como la composición, ambiente químico o medio que rodea la NP, así como la distancia entre partículas y las estructuras de las NP de Au (Acosta R, 2015) (Srisombat, et al., 2017). Por lo que por medio de la espectroscopía UV-Vis es posible complementar el estudio de las estructuras de los nanorreactores.

Las muestras preparadas se estudiaron por medio de la espectroscopía de UV-Vis utilizando el espectrómetro AVANTES Ava-Spec-ULS2048, equipado con una fuente de luz AvaLight-DHS, una cámara de oscuridad modelo CUV-UV/Vis-TC para el control de la temperatura y la agitación en la celda de cuarzo (con una longitud de paso óptico de 1 cm) y fibras ópticas, mediante el arreglo experimental esquematizado en la Figura 21.

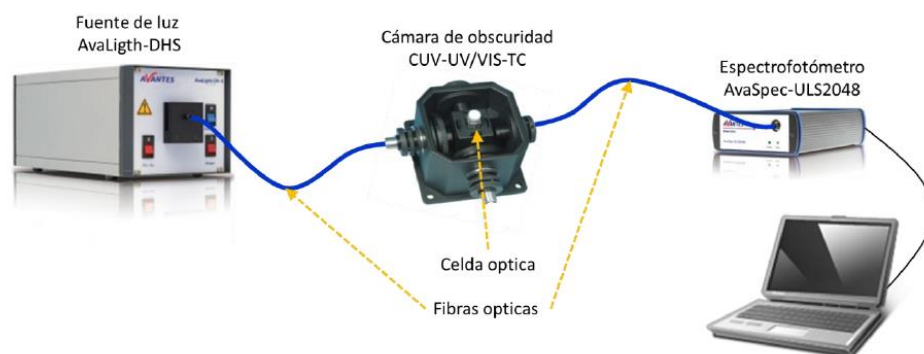


Figura 21. Configuración del equipo experimental utilizado para las mediciones por espectroscopía de UV-Vis en modo transmitancia.

5.2.3 Cristalinidad de óxido de circonio

La espectroscopía Raman se ha utilizado en estudios de catálisis desde la década de 1970 y se esperaba que la espectroscopía Raman fuera una de las técnicas más útiles para la caracterización de materiales catalíticos y reacciones catalíticas, proporcionando información detallada de las estructuras (Li & Li, 2002). Los espectros de Raman son obtenidos al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja.

Por medio de los espectros de Raman, se puede obtener información potencialmente útil respecto a la composición y estructura de los compuestos químicos, por ejemplo los enlaces metal-oxígeno (muy activos en Raman) (Skoog, et al., 2001) . La aplicación de la espectroscopía Raman amplía considerablemente las posibilidades de estudio del material, las peculiaridades de transformación de fase, efectos de composición, la evolución del material con tratamiento térmico, entre otros (Naumenko, et al., 2008).

Las muestras preparadas, se estudiaron por medio de la espectroscopía Raman utilizando el espectrómetro AVANTES AvaRaman-785 TEC, equipado con un láser de 785 nm de longitud de onda, así como una sonda de fibra óptica AvaRaman-PRB-FC-785 (Figura 22).

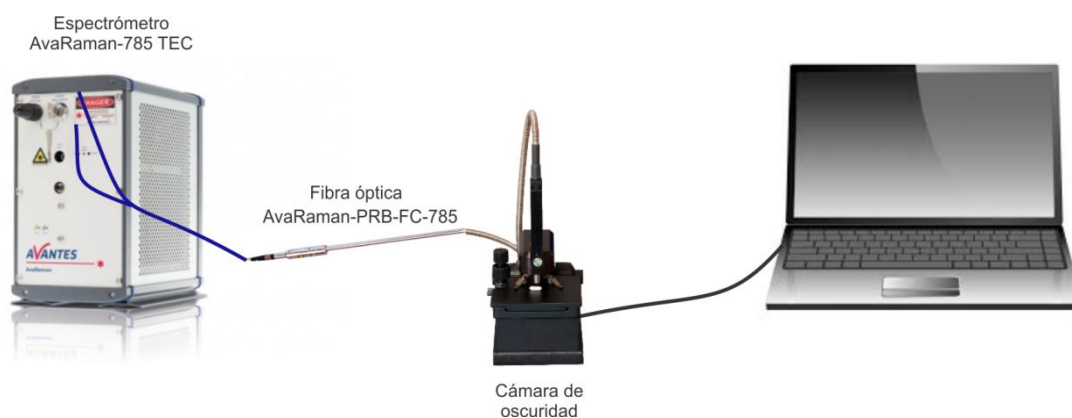


Figura 22. Configuración del equipo experimental utilizado para las mediciones por espectroscopía de Raman.

5.2.4 Evaluación Catalítica: Reducción catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol

Esta reacción ha sido adoptada como una reacción modelo, puesto que tiene ventajas, se puede realizar a presión atmosférica y su facilidad de monitoreo por la técnica de caracterización *in-situ* espectroscopía UV-Vis. Los catalizadores obtenidos fueron probados en la reacción de reducción de 4-nitrofenol con un exceso de NaBH_4 , a temperatura controlada de 30°C . El procedimiento se basó en el protocolo reportado por (Evangelista, et al., 2014). Las soluciones recién preparadas de 4-NP (0.01 mL, 30 mM) y NaBH_4 (3.7 mL, 1 mM) fueron mezcladas en una celda de cuarzo (de 1 cm de paso de la luz, con volumen de 4 mL) con H_2O desionizada (0.27 mL) por 15 minutos bajo agitación magnética a 1200 RPM. Después, con una micropipeta se inyectaron a la mezcla entre 0.1mL a 0.3mL (1.4 mg/mL) de los catalizadores en suspensión acuosa, la cual fue dispersada en ultrasonido durante 30 minutos antes de su inyección. El progreso de la reacción se monitoreó *in situ* por espectroscopía de UV-Vis en modo transmitancia, usando el equipo proveído por Avantes, Figura 21.

Solamente se utilizaron agitadores magnéticos con superficie lisa para disminuir el efecto de las burbujas de H_2 en las mediciones, las cuales se producen y pueden ser acumuladas en las paredes de la celda e inclusive en el agitador.

Los espectros fueron colectados cada 2 segundos hasta que el 4-NP correspondiente fuera consumido en su totalidad, con base en la desaparición de su señal característica a 400 nm en los espectros de UV-Vis. Los reactivos utilizados durante las pruebas de actividad, son de grado reactivo proveídos por Sigma-Aldrich. Las pruebas de estabilidad fueron realizadas por la re-inyección de 4-NP (0.01 mL, 30 mM) al medio de reacción bajo el monitoreo continuo por UV-Vis. Para estandarizar las mediciones, el espectro final de la prueba de reacción, es considerado como el espectro de referencia para la siguiente

prueba. Tras la adición de una nueva cantidad de reactivo, la señal de 4-NP a 400 nm recupera su nivel para después empezar a disminuir. El mismo procedimiento se realizó por hasta siete corridas consecutivas. No hay re-inyección de los otros componentes de la reacción, salida del producto obtenido, ni limpieza del catalizador entre cada corrida (Acosta R, 2015).

En la literatura se ha mostrado que la mezcla de dichos reactivos de esta reacción (4-NP) se caracteriza por la presencia de un pico intenso de absorción de luz a 400 nm, el cual representa la transformación del 4-nitrofenol al ion 4-nitrofenolato (4-NPt) consecuencia de su interacción con NaBH_4 . En el caso del 4-NPt, la carga negativa sobre el oxígeno es deslocalizada a lo largo del anillo bencénico (efecto de conjugación) y se estabiliza por la resonancia (Veerakumara, et al., 2012).

En el progreso de la reacción (Figura 23), el pico característico del ion 4-NPt decrece durante el tiempo de reacción, mientras que un nuevo pico en 300 nm aparece, atribuido a 4-aminofenol (Evangelista, et al., 2014). La solución del reactivo de color amarillo intenso se torna a una solución incolora, demostrando que la reacción ha terminado.

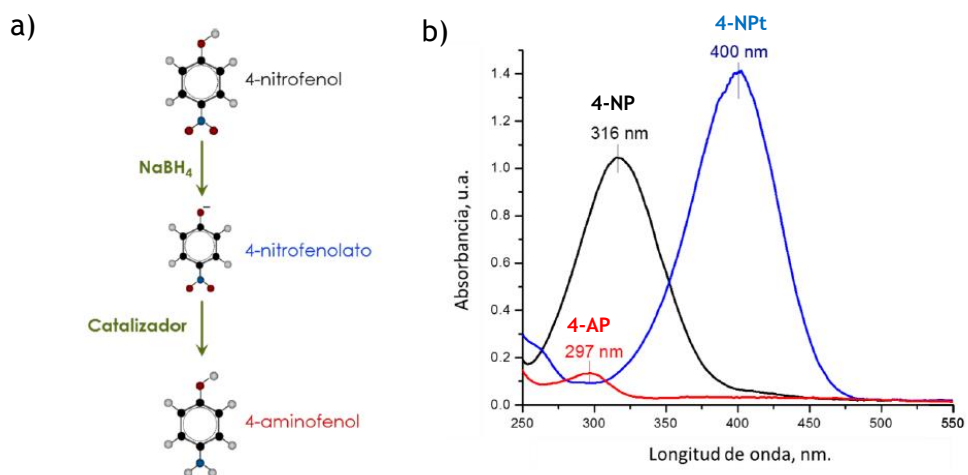


Figura 23. a) Representación de la transformación de 4-NP a 4-NPt por su contacto con el NaBH_4 y la reducción del 4-NPt a 4-AP en la presencia del catalizador. b) Espectros de UV-Vis de los componentes principales de la reacción de reducción de 4-NP a 4-AP. Los espectros fueron tomados de soluciones acuosas a una concentración 1 mM.

Por lo general, la reacción de la reducción de 4-NP con un exceso de NaBH_4 se describe mediante la ley de velocidad de primer orden con respecto a la concentración de 4-NPt (Figura 24) (Wunder, et al., 2010) Por lo tanto, el valor de la constante de velocidad de reacción aparente (k_{app}) se estima a partir de una pendiente lineal de la intensidad relativa del pico característico del 4-NPt (A/A_0) en forma logarítmica.

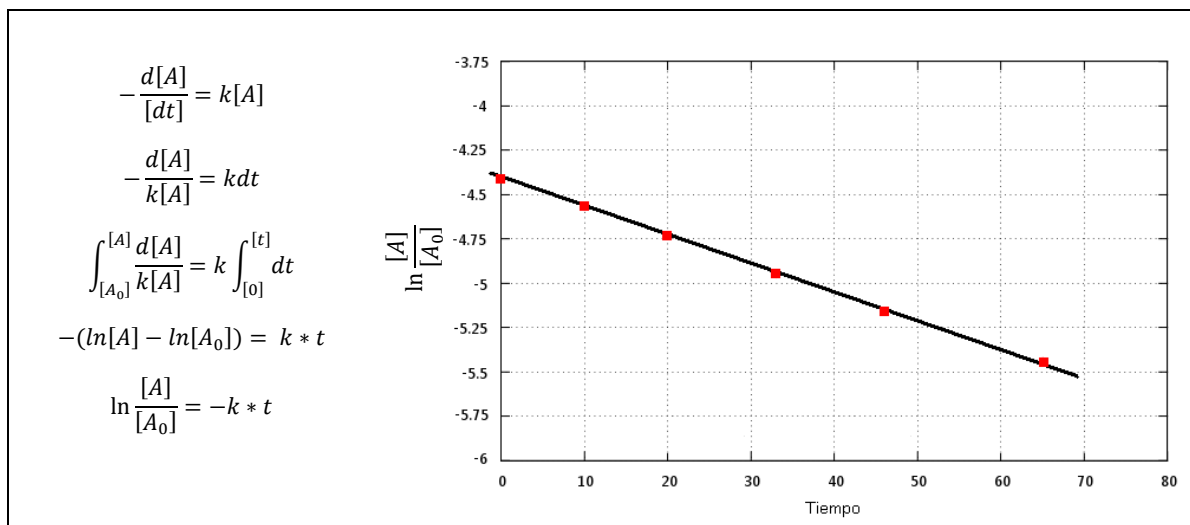


Figura 24. Ecuaciones de primer orden y representación de la pendiente lineal de la intensidad relativa en forma logarítmica.

Con base en el valor de k_{app} fue estimado valor de TOF (*Turnover Frequency*). Esta característica fue propuesta por Michel Boudart en 1968 para evaluar la eficiencia del sitio activo de un catalizador en una reacción de interés, en relación con otros catalizadores activos para dicha reacción (Boudart & Djega-Mariadassou, 1984). Este parámetro tiene unidades de sec^{-1} y representa el número de moléculas que reaccionan por sitio activo por segundo. Esta medida se ha convertido en un estándar en estudios fundamentales de reacciones catalíticas, especialmente para catalizadores metálicos (Goodwin, et al., 2004). Los cálculos de manera detallada se encuentran en Apéndice A.

6. Resultados y Discusión

Los resultados destacados en este trabajo principalmente muestran el desempeño catalítico de ambos catalizadores sintetizados. Los resultados se enfocan en la comparativa entre el catalizador soportado (Au/ZrO_2) y nanorreactor ($\text{Au}@\text{ZrO}_2$). El desempeño catalítico es presentado en la reacción de reducción de 4-NP.

6.1 Estructura

Por medio del análisis de las imágenes por TEM, se estudió la estructura del catalizador soportado Au/ZrO_2 el cual presenta especies de Au sobre la superficie del soporte de ZrO_2 .

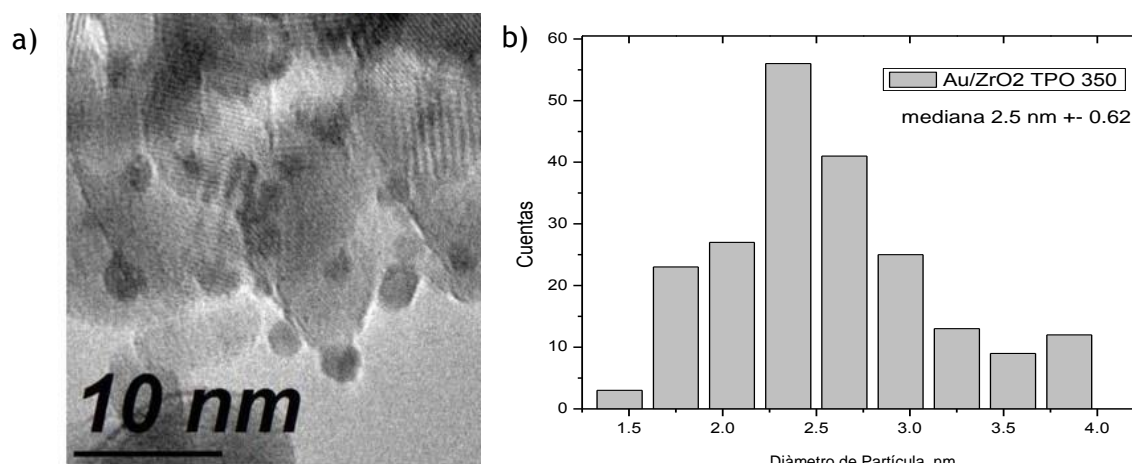


Figura 25. a) Imagen de TEM del catalizador soportado de Au sobre ZrO_2 , b) Histograma de la distribución de tamaño de las NPs de Au del catalizador soportado Au/ZrO_2 .

En la Figura 25 se presenta una imagen típica de TEM del catalizador Au/ZrO_2 en la cual se pueden observar las NPs de Au (objetos más oscuros) y soporte que conforman dicho catalizador. Este contraste se debe a que las partículas de oro en estado metálico tienen una densidad electrónica mayor que el soporte, por lo que son menos transparentes al paso de electrones del TEM. Se

observa que dichas nanopartículas de Au presentan una forma semiesférica con un tamaño menor de 5 nm. Mediante el análisis de las imágenes de TEM es posible determinar el tamaño de las NPs de Au en el catalizador. En la Figura 25 se muestra el histograma que representa la distribución de tamaño promedio del diámetro de las nanopartículas metálicas de Au. Como puede observarse el tamaño promedio del diámetro de las NPs de Au es de 2.5 nm.

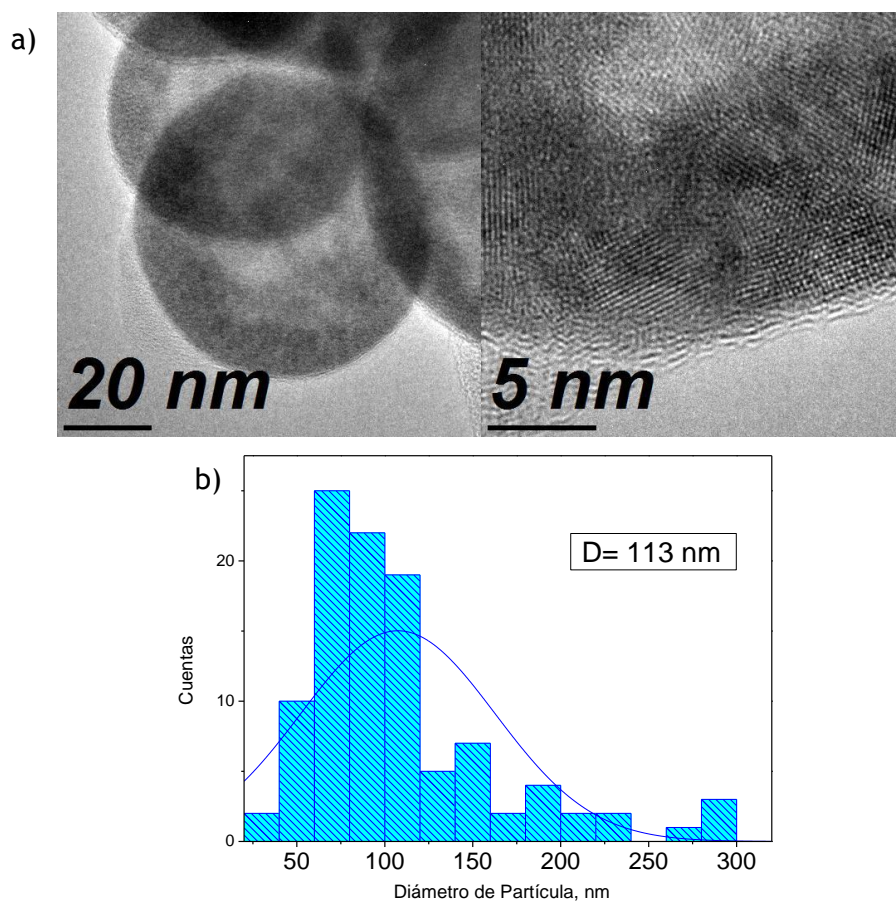


Figura 26. a) Imágenes de TEM de nanorreactor Au@ZrO₂ sintetizada mediante la técnica de Rocío pirolítico, b) histograma de la distribución del tamaño de la capsula.

Para estudiar la estructura del nanorreactor sintetizado por Rocío pirolítico, se analizó la cápsula de ZrO₂ por medio de TEM, la cual se muestra en la Figura 26. Se puede observar en la imagen (a) de lado izquierdo una estructura de forma esférica con un diámetro aproximado de 113 nm; además se puede inferir que es una cápsula hueca debido al contraste de color de la imagen. En la

imagen de lado derecho, se presenta una ampliación de la misma cápsula para observar en detalle el grosor de su pared, siendo este de aproximadamente de 7 nm; así como baja cristalinidad. Las especies de Au no son detectables debido al bajo contenido del mismo.

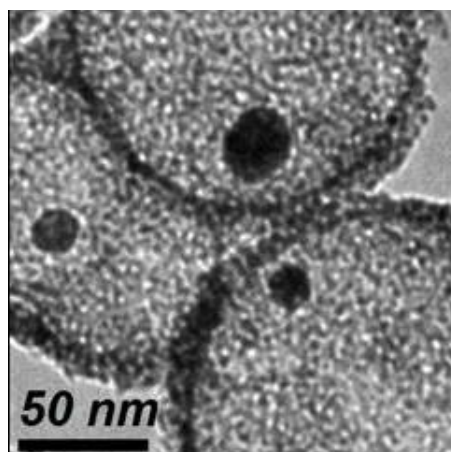


Figura 27. Imagen de TEM de nanorreactor Au@ZrO₂ MP sintetizada mediante la técnica Multipasos.

En la estructura del nanorreactor sintetizado por Multipasos se estudió la cápsula de ZrO₂ por medio de TEM, mostrada en la Figura 27. Se aprecia en la imagen la cápsula cristalina. Así mismo la estructura final obtenida Au@ZrO₂ tuvo una presencia considerable de espacio vacío entre el núcleo metálico y la cápsula de ZrO₂ (equivalente en tamaño a la extraída, cápsula de sílice). El núcleo se asentó en un lado de la superficie interna del ZrO₂, considerándose como un efecto característico para las estructuras tipo *yolk-shell*. Con base en el análisis de las imágenes de TEM, estadísticamente se encontró que la cápsula de ZrO₂ tiene un tamaño promedio de 110 ±18 nm de diámetro y un espesor promedio de 11±2.5 nm, también puede observarse el tamaño promedio del diámetro de las NPs de Au es de 17 nm (Acosta R, 2015).

6.2 Propiedades ópticas

Mediante la espectroscopía de UV Vis se busca evaluar el estado electrónico de las nanopartículas de Au en las muestras estudiadas, por medio de sus propiedades ópticas

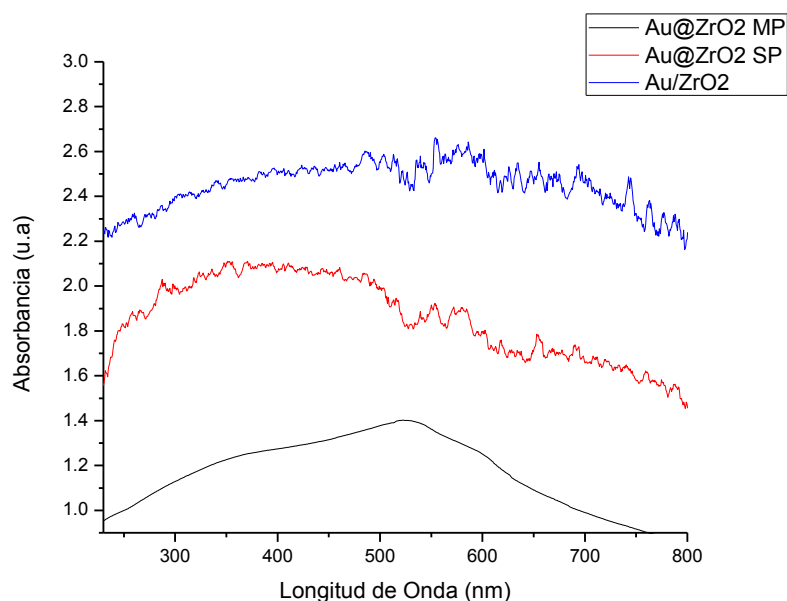


Figura 28. Espectros UV-Vis para Au@ZrO₂ - MP, Au@ZrO₂ -SP y Au/ZrO₂.

Los espectros se presentan en la Figura 28. Se encontró la señal característica del plasmón de Au alrededor de 500 nm, sólo para la muestra de los nanorreactores Au@ZrO₂ - MP (0.55% de Au y tamaño de nanopartícula 17 nm). En el caso de los Au@ZrO₂ -SP no se pudo detectar dicho plasmón posiblemente por el bajo contenido de Au (0.02%) así como su tamaño subnanométrico, mientras que en el caso del catalizador soportado Au/ZrO₂ a pesar que el contenido de Au es elevado (3%) las nanopartículas son bastante pequeñas para ser detectadas (2.5nm).

6.3 Cristalinidad de óxido de circonio

Mediante la Espectroscopía Raman, se puede evaluar la cristalinidad del ZrO_2 . Se puede hacer uso de la espectroscopía Raman en el estudio de la transformación de ZrO_2 , es decir, su cambio de cristalinidad después de tratamientos térmicos, como fue reportado por Keramidas & White, 1974. El ZrO_2 amorfo fue tratado térmicamente para modificar su cristalinidad. La evolución de su estructura se registró mediante espectroscopía Raman, como puede observarse en la Figura 29.

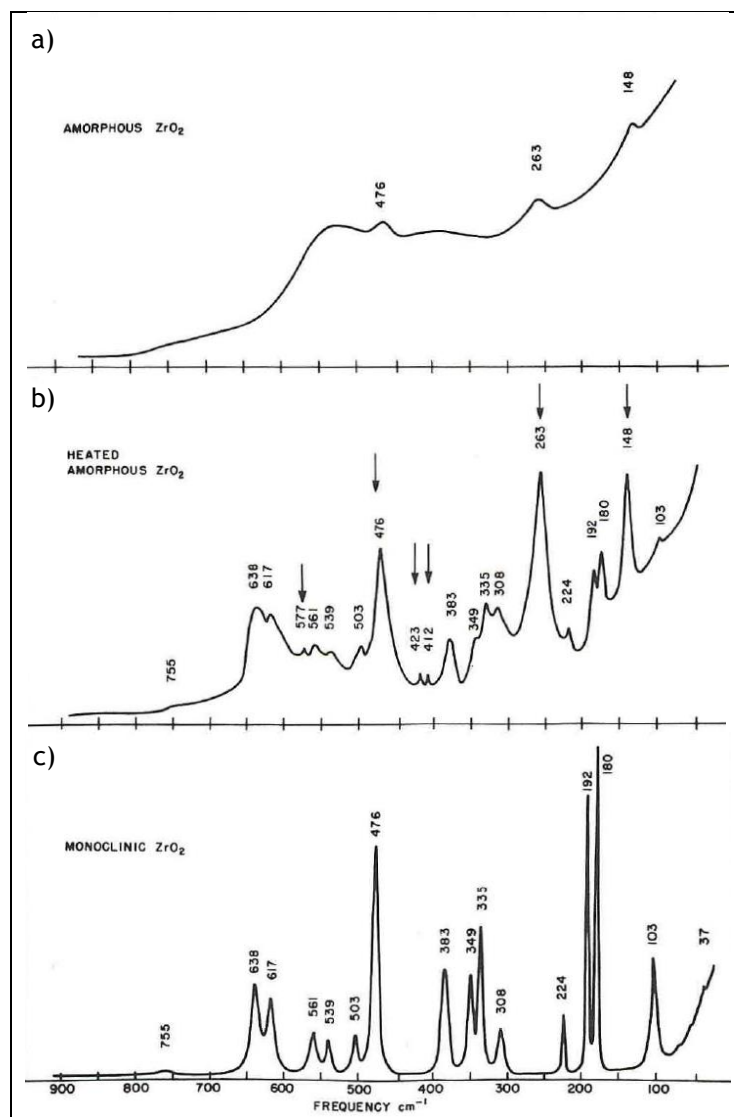


Figura 29. Espectros de Raman de ZrO_2 tratado térmicamente a diferentes temperaturas a) 250°C b) 500°C y c) 1000°C (Keramidas & White, 1974).

El espectro de la muestra de ZrO_2 amorfo calcinada a 250 C, se caracteriza por la presencia de sólo tres picos, los cuales se ubican en 476, 263 y 148 cm^{-1} . Estas señales corresponden a ZrO_2 con estructura tetragonal. Debido al ancho de los picos, se puede interpretar baja cristalinidad de la muestra. La calcinación de la muestra a temperatura más elevada (500°C) provocó disminución del ancho de los picos y la aparición de otros ubicados en otras frecuencias, consolidando la cristalinidad de esta fase. Por último, al incrementar la temperatura del tratamiento térmico hasta 1000°C, se presentó cambio completo de fase tetragonal a monoclinica, caracterizado principalmente por los picos A 476, 192 y 180 cm^{-1} , siendo estos más estrechos (Keramidas & White, 1974).

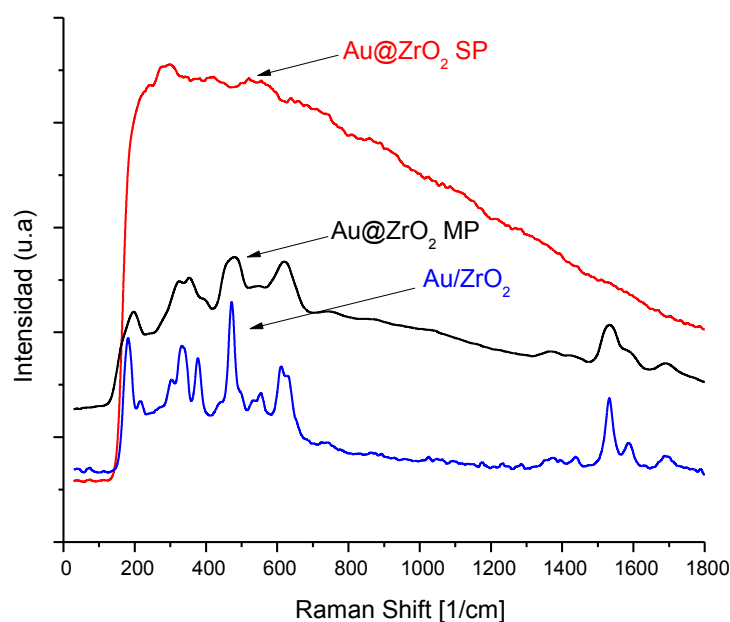


Figura 30. Espectros de RAMAN de los nanorreactores y el catalizador soportado.

Con base en la literatura de Keramidas y White, se puede analizar los espectros obtenidos, en la Figura 30 se puede observar el espectro de RAMAN de $Au@ZrO_2$ SP, el cual no presentó picos característicos de ZrO_2 , solamente un pico de muy baja intensidad alrededor de 268 cm^{-1} , por lo que es posible concluir que el material de la cápsula tiene estructura amorfa debido a las condiciones de

síntesis (corto tiempo de síntesis, del orden de segundos; baja temperatura, no más de 550°C). Por el contrario, la muestra del nanorreactor Au@ZrO₂ MP fue calcinada a 900°C durante dos horas, lo cual le puede proporcionar una mayor cristalinidad al ZrO₂. Por consiguiente, en su espectro de RAMAN, aparecieron picos característicos de la fase tetragonal de ZrO₂. Para la síntesis del catalizador soportado Au/ZrO₂, se utilizó ZrO₂ comercial con alta cristalinidad que se reflejó en lo estrecho de los picos característicos de la fase monoclinica de ZrO₂ (Keramidas & White, 1974).

6.4 Desempeño catalítico

A través del monitoreo por la técnica de caracterización *in situ* (espectroscopía UV-Vis), se puede evaluar el desempeño catalítico de las muestras obtenidas en la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

En la Figura 31 se observa el progreso de la reacción en tiempo real, mostrando la disminución del pico a 400 nm, que representa el ion 4-nitrofenolato, después de la inyección de la muestra de Au@ZrO₂ SP. Además se observó la aparición de productos intermedios con pico característico a 311 nm (4, 4-Azobisfenol). Durante el avance de la reacción, el pico característico de 400 nm desaparece así como los picos del compuesto intermediario, dando como resultado el fin de la reacción de reducción.

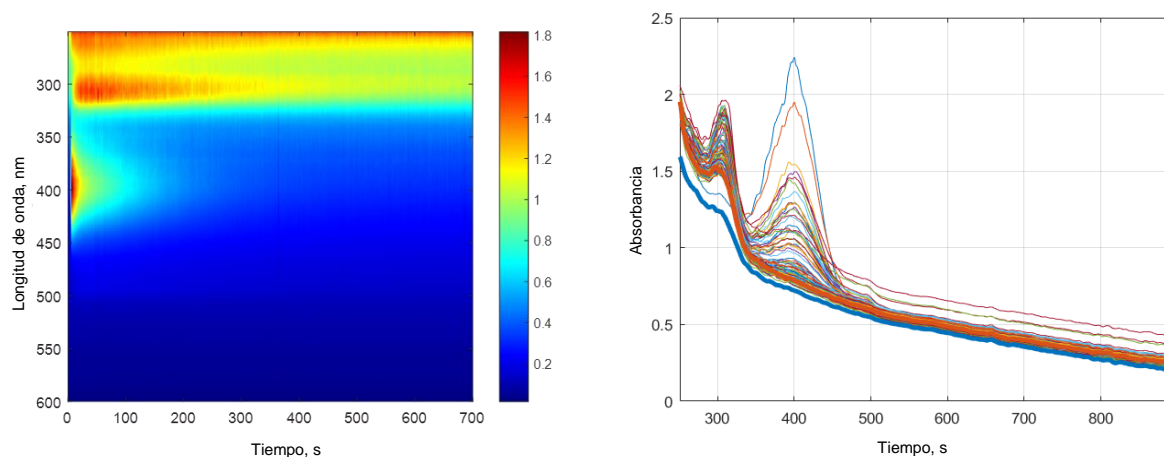


Figura 31. Espectros de UV-Vis *In situ* en el progreso de la reacción de reducción 4-nitrofenol a 4-aminofenol en presencia del nanorreactor Au@ZrO₂ SP.

La absorbancia en la longitud de onda de 400 nm (pico característico) mostrada en la Figura 32, cambia de intensidad con respecto al tiempo de la reacción, teniendo una disminución de un 83%, debido a la transformación de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

El valor de la constante aparente (k_{app}) de velocidad de reacción se estimó a partir de una pendiente lineal de la absorbancia relativa (A/A_0) a 400 nm, que pertenece a la señal del ion 4-nitrofenolato, en forma logarítmica en relación con el tiempo.

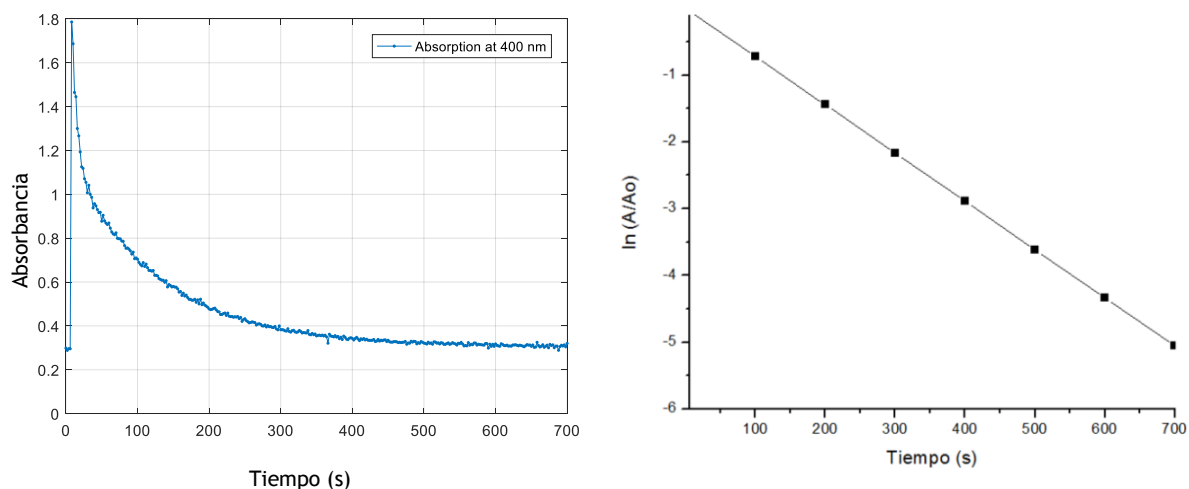


Figura 32. Intensidad del pico característico de 4-NPt durante la reacción (izquierda) e intensidad normalizada en forma logarítmica (derecha) en presencia de nanorreactor Au@ZrO₂ SP.

El análisis de actividad catalítica en términos de TOF, permite comparar diferentes catalizadores (Wunder, et al., 2010). A continuación se muestran los valores de TOF del catalizador soportado y de los nanorreactores.

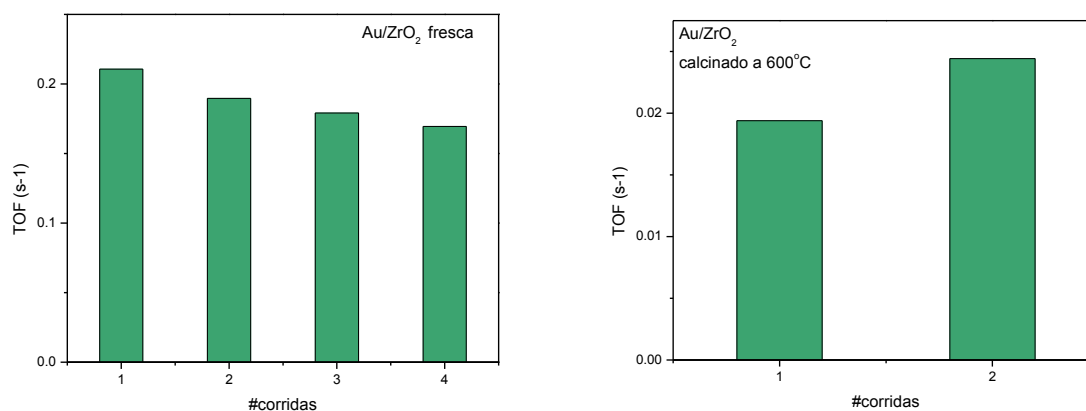


Figura 33. Desempeño catalítico de las nanopartículas de Au soportadas sobre ZrO₂ en términos TOF. Antes y después de tratamiento térmico a 600°C.

El catalizador soportado mostró relativamente alta estabilidad en su desempeño catalítico durante cuatro corridas consecutivas Figura 33. El tratamiento térmico de la muestra provocó una disminución del orden de 10 en su actividad catalítica. La estructura del ZrO_2 presenta alta cristalinidad acorde a la caracterización por medio de Raman presentada previamente en la Figura 30, debido a ello, el tratamiento térmico a $600^\circ C$ no interfiere en la estructura del óxido ni en cambios de fase, puesto que la síntesis del material se llevó a cabo en temperaturas superiores a $600^\circ C$ para lograr su alta cristalinidad. Mientras que las nanopartículas de Au, con el tratamiento térmico pueden migrar sobre la superficie del soporte, formando nanopartículas más grandes a través del proceso de sinterización, las cuales se caracterizan por baja actividad catalítica.

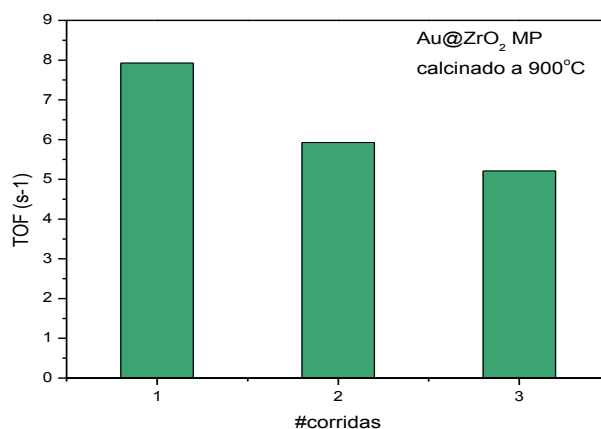


Figura 34. Desempeño catalítico de las nanorreactores $Au@ZrO_2$ MP en términos TOF.

El nanorreactor $Au@ZrO_2$ MP se caracteriza por tener una actividad catalítica mayor que la del catalizador soportado. La calcinación del nanorreactor a $900^\circ C$ no afectó su actividad catalítica de manera significativa. Esto prueba que la cápsula protegió a los núcleos de Au del fenómeno de sinterización (Figura 34).

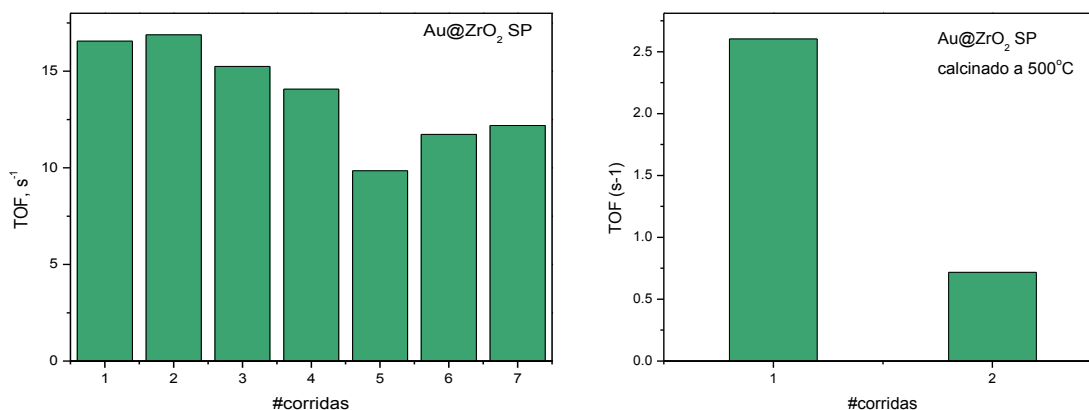


Figura 35. Desempeño catalítico de los nanorreactores Au@ZrO₂ SP en términos TOF. Antes y después de tratamiento térmico a 500°C.

En el análisis del desempeño catalítico de nanorreactores Au@ZrO₂ SP (Figura 35) se puede apreciar que el nanorreactor Au@ZrO₂ SP mostró un incremento significativo en su actividad catalítica de por lo menos ochenta veces, en contraste con el catalizador Au/ZrO₂, y dos veces en comparación a los nanorreactores Au@ZrO₂ MP, durante siete corridas consecutivas. Su actividad catalítica presentó el valor promedio de TOF de 14.

Los nanorreactores Au@ZrO₂ SP sintetizados por la técnica de Rocío pirolítico se caracterizan por tener baja cristalinidad en su cápsula de ZrO₂ en comparación con los otros sistemas estudiados. La ventaja de la estructura amorfa de ZrO₂, al tener un tamaño de partícula pequeña que conforma la cápsula de ZrO₂, provee mayor energía superficial, la cual afecta positivamente la adsorción de las moléculas que interviene en la reacción (ver Apéndice B). Además, las nanopartículas de Au en estos nanorreactores, se consideran de tamaño subnanométrico puesto que no fueron observadas en las imágenes de TEM. Se sabe que el tamaño de las nanopartículas de Au afecta directamente su desempeño en las reacciones catalíticas, en el caso de la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol se considera que a menores tamaños de partículas de Au se favorece en mayor medida la conversión de reactivos a productos.

En conjunto de estos dos factores, la naturaleza de los núcleos y de la cápsula, impulsaron el desempeño de los nanorreactores Au@ZrO₂ SP en la reacción de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

El tratamiento térmico a 500°C al cual fueron sometidos los nanorreactores, provocó la disminución de la actividad catalítica de los nanorreactores. Sin embargo, su actividad catalítica es superior con la observada en el catalizador soportado Au/ZrO₂. Se considera que el tratamiento térmico modificó el tamaño de la partícula de Au y la cristalinidad de la cápsula, afectando directamente sus propiedades catalíticas.

7. Conclusiones

Los catalizadores de Au en ZrO_2 estudiados, presentaron alta actividad catalítica en la reducción de 4-NP a 4-AP, siendo los nanorreactores superiores al catalizador soportado.

Los nanorreactores $Au@ZrO_2$ SP sintetizados en un solo paso presentaron mayor actividad catalítica en comparación a los nanorreactores $Au@ZrO_2$ MP sintetizados por la técnica coloidal llevada a cabo en múltiples pasos.

Los nanorreactores $Au@ZrO_2$ SP, se caracterizaron por presentar mayor estabilidad en la reducción de 4-NP a 4-AP con respecto al catalizador soportado Au/ZrO_2 .

Los nanorreactores de $Au@ZrO_2$, fueron sintetizados por primera vez en la literatura por medio de la técnica de rocío pirolítico.

Lista de Referencias

- Acosta R, B. J., 2015. *Nanorreactores Core-Shell con núcleos bimetálicos Au-Pd*. s.l.:CICESE, Programa de Posgrado en Ciencias en Física de Materiales.
- Acosta, B. y otros, 2012. Gold supported on ceria nanoparticles and nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, Volumen 449, p. 96- 104.
- Arnal, P., Comotti, M. & Schuth, F., 2006. High-Temperature-Stable Catalysts by Hollow Sphere Encapsulation. *Angewandte Chemie*, Volumen 45, p. 8224 - 8227.
- ATSDR, 1995. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. [En línea] Available at: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=879&tid=172#bookmark06> [Último acceso: Noviembre 2017].
- Boudart, M. & Djega-Mariadassou, G., 1984. *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. s.l.: Princeton University Press, Princeton.
- Carballo S.L., 2008. *Introducción a la catálisis heterogénea*. s.l.:Universidad Nacional de Colombia.
- Castillo Rodríguez , F., 2005. *Bioteología Ambiental*. 1era ed. Madrid: Tebar.
- Chea, S., Sakuraia, O., Shinozaki, K. & Mizutania, N., 1998. Particle structure control through intraparticle reactions by spray pyrolysis. *Journal of Aerosol Science*, 29(3), pp. 271-278.
- Chen, C. y otros, 2006. Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis. *Ceramics International*, p. 8.
- Chorkendorff I., N. J., 2003. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. *Wiley VCH Verlag GmbH&Co KGaA, Weinheim*.

- Corma, A. & García, H., 2008. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chem. Soc. Rev*, Volumen 37, p. 2096-2126..
- Eslamian, M. & Shekarriz, M., 2009. Recent Advances in Nanoparticle Preparation by Spray and Microemulsion Methods. *Recent Patents on Nanotechnology*, Volumen 3, pp. 99 - 115.
- Estrada, M., 2014. *Catalizadores de Pd-Au soportados en óxidos inorgánicos para la oxidación selectiva en química fina*. s.l.:CICESE, Programa de Posgrado en Ciencias en Física de Materiales.
- Evangelista, V., 2015. *Nanorreactores para química fina*. s.l.:CICESE, Programa de Posgrado en Ciencias en Física de Materiales.
- Evangelista, V. y otros, 2014. Highly active Au-CeO₂@ZrO₂ yolk-shell nanoreactors for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 518 - 528.
- Gao, J. y otros, 2007. FePt@CoS₂ Yolk-Shell Nanocrystals as a Potent Agent to Kill HeLa Cells. *Journal American Chemistry Society* , Volumen 129, pp. 1428-1433.
- Goodwin, J., Kim, S. & Rhodes, W. D., 2004. *Turnover Frequencies in Metal Catalysis: Meanings, Functionalities and Relationships*. s.l.:Catalysis, The Royal Society of Chemistry.
- Haber, F., 1898. On the gradual reduction of nitrobenzene with limited cathodic potential. *Zeitschrift fur Elektrochemie*, Issue 22, pp. 506 - 514.
- Hagen J., 2015. *Industrial Catalysis: A practical Approach*. En: 3ra ed. s.l.:Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Haruta, M., 1997. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, Volumen 36, pp. 153 - 166.

- Haruta, M., 2002. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Applied Catalysis A*, 6(3), pp. 102 - 115.
- Haruta, M., Yamada, N., Kobadashi, T. & Iijima, S., 1989. Gold Catalyst Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and Carbon Monoxide. *Journal of Catalyst*, Volumen 115, pp. 301 - 309.
- Hayashi, Y., 2016. Pot economy and one-pot synthesis. *Chemical Science*, Volumen 7, pp. 866-880.
- Huang, X., Guo, C., Zuo, J. & Zheng, N., 2009. An Assembly Route to Inorganic Catalytic Nanoreactors Containing Sub-10-nm Gold Nanoparticles with Anti-Aggregation Properties. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, 5(3), pp. 361 - 365.
- Hvolbæk, B., Janssens, T. V., Clausen, B. S. & et.al., 2007. Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today*, 2 (4), pp. 14 - 18.
- Jong, K., 2009. Synthesis of solid catalyst. En: s.l.:Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 201.
- K. Santhosh Kumar, Kumar, V. B. & Paik, P., 2013. Recent Advancement in Functional Core-Shell Nanoparticles of Polymers: Synthesis, Physical Properties, and Applications in Medical Biotechnology. *Journal of Nanoparticles*, p. 24.
- Keramidas, V. G. & White, W., 1974. Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of ZrO₂. *Journal of The American Ceramic Society*, 57(1), pp. 22 - 24.
- Kim, M., Sohn, K., Na, H. B. & Hyeon, T., 2002. Synthesis of Nanorattles Composed of Gold Nanoparticles Encapsulated in Mesoporous Carbon and Polymer Shells. *American Chemical Society*, 2(12), pp. 1383-1387.

- Lee, J., Park, J. C. & Song, H., 2008. A Nanoreactor Framework of a Au@SiO₂ Yolk/Shell. En: *Advanced Materials*. s.l.:WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 1523-1528.
- Li, C. & Li, M., 2002. UV Raman spectroscopic study on the phase transformation of ZrO₂, Y₂O₃-ZrO₂ and SO₄. *Journal of Raman Spectroscopy*, pp. 301 -308.
- Liu, J., Qiao, S. Z., Chen, J. S. & Lou, X. W., 2011. Yolk/shell nanoparticles: new platforms for nanoreactors, drug delivery and lithium-ion batteries. *Chem Commun (Camb)*, Volumen 47, pp. 12578-12591.
- López Cisneros, M., 2017. *Síntesis de nanorreactores por Spray Pyrolysis*. Ensenada: CICESE, Programa de Posgrado en Ciencias en Física de Materiales.
- Lou, X., Archer, L. & Yang, Z., 2008. Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications. *Advanced Materials*, Volumen 20, p. 3987-4019.
- Morbidei, M., Gavriilidis, A. & Varma, A., 2001. *Catalyst Design: Optimal Distribution of Catalyst in Pellets, Reactors, and Membranes*. s.l.: Cambridge Series in Chemical Engineering.
- Nanowerk, 2010. *Nanowerk spotlight*. [En línea] Available at: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=18846.php> [Último acceso: Diciembre 2018].
- Nassar, N. N., 2013. The application of nanoparticles for wastewater remediation. En: *Applications of Nanomaterials of Nanomaterials for Water Quality*. s.l.:Future Science eBooks, pp. 53 - 65.
- Naumenko, A., Berezovska, N., Biliy, M. & Shevchenko, O., 2008. Vibrational Analysis and Raman Spectra of Tetragonal Zirconia. *Physics and Chemistry of Solid State*, pp. 121 - 125.

- Palivan, C. G., Ozana, F.-O., Mihaela, D. & Itel, F., 2012. Protein-polymer nanoreactors for medical applications. *Chem Soc Rev*, Volumen 41, pp. 2800-2823.
- Park, J. C. & Song, H., 2011. Metal@Silica Yolk-Shell Nanostructures as Versatile Bifunctional Nanocatalysts. *Nano Res*, p. 33-49.
- Santo, V. D., Liguori, F., Pirovano, C. & Matteo, G., 2010. Design and Use of Nanostructured Single-Site Heterogeneous Catalysts for the Selective Transformation of Fine Chemicals. *Molecules*, Volumen 15, pp. 3829-3856.
- Scopus, 2018. *Scopus Document Research*. [En línea] Available at: <https://www.scopus.com/results/results> [Último acceso: Mayo 2018].
- Shi, D., Hu, G.-H. & Li, R., 2006. Concept of nano-reactor for the control of the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt. *Chemical Engineering Science*, Volumen 61, p. 3780-3784.
- Shimpf, S. y otros, 2002. Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions. *Catalysis Today*, Volumen 72, pp. 63-78.
- Shin, K., Cho, Y., Choi, J. & Kim, K., 2012. Facile synthesis of silver-deposited silanized magnetite nanoparticles and their application for catalytic reduction of nitrophenols. *Applied Catalysis A: General*, pp. 413-414, 170-175.
- Skoog, D., Holler, J. & Nieman, T. A., 2001. *Principios de Análisis Instrumental*. 5ta ed. s.l.:Mc Graw Hill, pp 475-485.

- Sounderya, N. & Zhang, Y., 2008. Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Applications. *Recent Patents on Biomedical Engineering*, pp. 34-42.
- Srisombat, L., Nonkumwong, J., Suwannarat, K. & Kuntalue, B., 2017. Simple preparation Au/Pd core/shell nanoparticles for 4-nitrophenol reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 17-25.
- Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E., 1968. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(62-69).
- Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J., 1951. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss Faraday Society*, Volumen 11, pp. 55 - 75.
- Veerakumara, P., Velayudhamb, M., Lub, K.-L. & Rajagopal, S., 2012. Polyelectrolyte encapsulated gold nanoparticles as efficient active catalyst for reduction of nitro compounds by kinetic method. *Applied Catalysis A: General*, pp. 197 - 205.
- Vriezema, D. M., Aragoes, M. C., Johannes, . A. A. W. & Cornelissen, J. J., 2005. Self-Assembled Nanoreactors. *Chemical Reviews*, Volumen 105, pp. 1445-1489.
- Wunder, S. y otros, 2010. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. *J. Phys. Chem*, Volumen 114, p. 8814-8820.
- Xiongfeng, D., 2014. *Chemicalbook*. [En línea] Available at: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5852965.htm [Último acceso: 2017].

- Yamaguchi, T., 1994. Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support. *Catalyst Today*, pp. 199-218.
- Yin, Y. y otros, 2004. Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect. *Science*, Volumen 304, pp. 711- 715.
- Zhang, Q. y otros, 2009. Rattle-Type Silica Colloidal Particles Prepared by a Surface- Protected Etching Process. *Nano Res*, Volumen 2, p. 583 591..
- Zhang, X., Wang, H. & Xu, B.-Q., 2005. Remarkable Nanosize Effect of Zirconia in Au/ZrO_2 Catalyst for CO Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(19), pp. 9678 - 9383.
- Zhao, P., Feng, X., Huang, D. & Yang, G., 2015. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews*, Volumen 287, pp. 114-136.

Anexos

Apéndice A

Cálculos

A1 Estimaciones TOF

Para tener una comparación de la eficiencia catalítica en diferentes muestras que contienen partículas de oro con distinto tamaño, se necesita uniformar la actividad respecto a la frecuencia de cambio del reactivo en unidades de moles (4-NP) con respecto del contenido de Au en unidades de moles (átomos de Au en la superficie de los núcleos de Au y que participan directamente en la reacción) en cada segundo.

Las unidades de la homologación son universalmente conocidas como TOF (Turn Over Frequency) por sus siglas en inglés.

La actividad catalítica de los nanorreactores fue expresada en unidades de TOF. Se muestran cómo se obtuvieron los valores de TOF en las ecuaciones siguientes.

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

Para la reducción de 4-NP

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

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

$$\text{Au inyectado (mol)} = \frac{\text{Peso del catalizador (g)} * \text{contenido de Au (partes)}}{\text{Peso atómico de Au (g mol}^{-1}\text{)}}$$

Apéndice B

El número de coordinación de los átomos también es un factor que afecta a la actividad catalítica. La cantidad de átomos con un determinado número de coordinación depende del tamaño de la partícula, véase Figura 36.

Los átomos con menor número de coordinación (esquinas), son los sitios superficiales con mayor disponibilidad, y se espera que tengan mayor probabilidad de quimisorber y ser sitios cinéticamente más activos (Shimpf, et al., 2002).

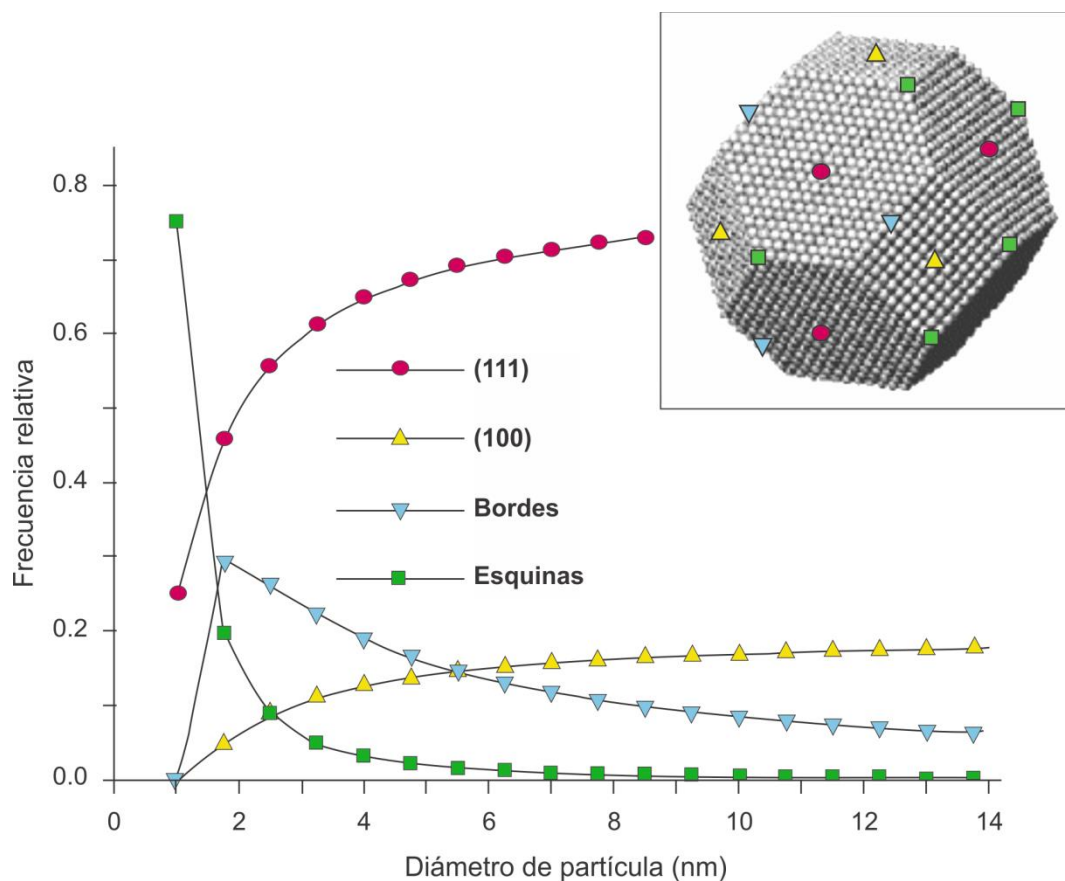


Figura 36. Dependencia de las cantidades relativas de sitios superficiales con el tamaño de partícula (Shimpf, et al., 2002).