



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS



**NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Au-Ag EFECTIVAS EN LA REDUCCIÓN
CATALÍTICA DE 4-NITROFENOL**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

ING. CARLOS EDUARDO NIÑO GONZÁLEZ

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. BRENDA JEANNETH ACOSTA RUELAS

DR. ANDREY SIMAKOV

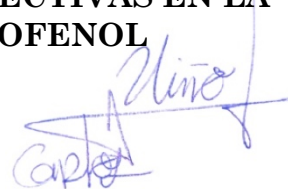
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS

Yo, *Carlos Eduardo Niño González*, estudiante del Posgrado en Ciencias Aplicadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, como autor de la tesis "*Nanopartículas bimetálicas Au-Ag efectivas en la reducción catalítica de 4-nitrofenol*", declaro que la tesis es una obra original, inédita, auténtica, personal, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales vigentes que protegen los derechos de autor y de propiedad intelectual e industrial. Las ideas, doctrinas, resultados y conclusiones a los que he llegado son de mi absoluta responsabilidad

RESUMEN

NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Au-Ag EFECTIVAS EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA DE 4-NITROFENOL

Resumen elaborado por:



Carlos Eduardo Niño González

Las nanopartículas bimetálicas son unos de los materiales más versátiles por sus múltiples usos en la ciencia y tecnología por el mejoramiento de sus propiedades fisicoquímicas debido al efecto sinérgico entre los dos metales, en contraste con las monometálicas.

En este trabajo se propuso la modificación parcial de nanopartículas de oro (AuNPs, usadas como semillas) de 17 nm con trazas de plata (Ag) en su superficie. Las nanopartículas coloidales obtenidas se estabilizaron en PVP y se caracterizaron por distintas técnicas como dispersión dinámica de la luz (DLS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), espectroscopía UV-Vis y Potencial Z. Se evaluó su actividad catalítica en la reducción de 4-nitrofenol (4-NP) a 4-aminofenol (4-AP) por el método convencional y un modelo cinético avanzado.

Los coloides bimetálicos presentaron estabilidad, de acuerdo a su potencial Z. La incorporación de trazas de Ag no afectó el tamaño promedio de las AuNPs, el cual se mantuvo en 17nm. La presencia de Ag sobre las semillas de Au (*seeds*) se ratificó mediante la elucidación de las distancias interplanares obtenidas por HR-TEM, así como en el efecto de su desempeño catalítico en la reducción de 4-NP.

En general, la actividad catalítica de los coloides estabilizados en PVP fue mayor que los no estabilizados, llegando a triplicar sus valores. Como se esperaba, los coloides bimetálicos llegaron a superar el nivel de actividad que los monometálicos hasta en 2X. Se reveló una señal atípica en la zona del 4-AP en los espectros UV-Vis, la cual fue atribuida al compuesto intermediario 4,4-azobisfenolato cuya presencia fue confirmada por el análisis cinético avanzado. La concentración del compuesto intermediario depende de la composición de la superficie de las nanopartículas.

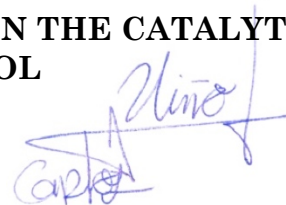
Las nanopartículas coloidales de Au decoradas con trazas de Ag y estabilizadas en PVP, son catalíticamente más activas que las reportadas en la literatura con composiciones similares, alcanzando valores de TOF (*Turn over frequency*, por sus siglas en inglés) de hasta 110 para el coloide AuAg50%. Las nanopartículas bimetalicas preparadas en este trabajo pueden ser empleadas como sitios activos en catalizadores más complejos.

Palabras clave: nanopartículas, AuAg, decoración, reducción de 4-nitrofenol

ABSTRACT

BIMETAL Au-Ag NANOPARTICLES EFFECTIVE IN THE CATALYTIC REDUCTION OF 4-NITROPHENOL

Abstract by:



Carlos Eduardo Niño González

Bimetallic nanoparticles are one of the most versatile materials due to their multiple uses in science and technology due to the improvement of their physicochemical properties due to the synergistic effect between the two metals, in contrast to monometallic ones.

In this work, the partial modification of 17 nm gold nanoparticles (AuNPs, used as seeds) with traces of silver (Ag) on their surface was proposed. The colloidal nanoparticles obtained were stabilized in PVP and characterized by different techniques such as dynamic light scattering (DLS), high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), UV-Vis spectroscopy and Z Potential. Their catalytic activity was evaluated. in the reduction of 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol (4-AP) by the conventional method and an advanced kinetic model.

The bimetallic colloids showed stability, according to their Z potential. The incorporation of traces of Ag did not affect the average size of the AuNPs, which remained at 17nm. The presence of Ag on the Au seeds was ratified by elucidating the interplanar distances obtained by HR-TEM, as well as the effect of its catalytic performance in the reduction of 4-NP.

In general, the catalytic activity of the stabilized colloids in PVP was higher than the non-stabilized ones, reaching three times their values. As expected, the bimetallic colloids were able to exceed the level of activity of the monometallic ones by up to 2X. An atypical signal was revealed in the 4-AP region in the UV-Vis spectra, which was attributed to the intermediate compound 4,4-azobisphenolate whose presence was confirmed by advanced kinetic analysis. The concentration of the intermediate compound depends on the composition of the surface of the nanoparticles.

Colloidal Au nanoparticles decorated with traces of Ag and stabilized in PVP are catalytically more active than those reported in the literature with similar compositions, reaching TOF (Turn over frequency) values of up to 110 for the colloid. AuAg50%. The bimetallic nanoparticles prepared in this work can be used as active sites in more complex catalysts.

Keywords: nanoparticles, AuAg, decoration, 4-nitrophenol reduction

AGRADECIMIENTOS

A la Coordinación para la Innovación y Aplicación De La Ciencia y Tecnología **CIACyT** de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, así como el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (**CNyN**) de la Universidad Nacional Autónoma de México por la facilitación de los laboratorios, equipos y espacios de trabajo empleados en este trabajo de tesis

Al Laboratorio Nacional de Análisis Físicos, Químicos y Biológicos- CIACyT-UASLP.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACYT** por el otorgamiento de la beca de maestría

A los proyectos CONACYT A1-S-45958, CONACYT 309286, CONACYT 299818, Mantenimiento de Infraestructura Científica en Laboratorios Nacionales 2020-314931, IN 206920 DGAPA PAPIIT de la **UNAM**, Cátedras-CONACYT (proyecto 767), por el apoyo económico para la realización de la investigación

Muy especialmente a la **Dra. Brenda Acosta**, por la calidad y entrega hacia este proyecto, por su infaltable atención profesional y humana. Por su interés por el crecimiento profesional de sus estudiantes, gracias por su paciencia la confianza depositada en mi persona y todo el conocimiento construido.

Al **Dr. Andrey Simakov** por la codirección de este trabajo de tesis y la facilitación de las herramientas de estudio de la parte catalítica.

Al **Dr. Serguei Miridonov** del Departamento de óptica de **CICESE** por la facilitación del análisis de componentes principales (PCA).

Al **Dr. H. Joazet Ojeda** por la facilitación de las excelentes mediciones de HR-TEM.

A la **M.C. Karí, MC. Eduardo A. y la Dra. Lupita** por el apoyo en las mediciones de espectroscopia UV-Vis, DLS y Potencial Z.

Amigos

Especialmente a mis compañeros de la sala de estudiantes, **Robert, Sara V, Fredy, Grecia, Elihú, Enrique, Valentina y Sergio** por las risas, los consejos, el apoyo y compañerismo. Con su amistad el trabajo se lleva mejor.

A mis amigos incondicionales Vanessa, Gaby, Alberto, Yeriel, Fernando y Lalo Mtz. Por siempre estar ahí, en las buenas y en las malas

¡Gracias!

DEDICATORIAS

A Dios

Mi inspiración, mi capitán.

Ana Lilia

Si soy algo en esta vida es gracias a ti, amo tu vida, amo tu ser.

Juan Carlos

Gracias por tu instrucción y tu ejemplo, gracias por tu sencillez, amo tu ser.

Sergio Niño

Mi compañero de vida, que siempre me demuestra cómo es el amor, amo tu ser.

Ana Rosa y Antonio González

Abuelita, gracias por tu amor incondicional, nunca habrá uno como el tuyo, siempre estaré en deuda contigo. Abuelito, tu legado y valores siempre vivirán, un abrazo hasta el cielo.

Familia González Rodríguez

Mi felicidad, la fuente de mi amor.

Descubrir lo creado es crear la ciencia

Contenido

RESUMEN	ii
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Catálisis	1
1.2 Cinética de una reacción catalizada	3
1.3 Impacto económico de los catalizadores	5
1.4 Reacciones modelo	6
1.5 Reducción catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol	8
2 ANTECEDENTES	11
2.1 Importancia de las nanoestructuras en la ciencia y tecnología	11
2.2 Catalizadores basados en Au	16
2.3 Catalizadores bimetalicos basados en nanoestructuras de Au	18
2.4 Catalizadores basados en nanoestructuras de Au-Ag	21
2.5 Métodos de síntesis de nanopartículas bimetalicas Au-Ag	23
2.6 Propuesta de trabajo	25
3 HIPÓTESIS	26
4 OBJETIVOS	27
5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
5.1 Síntesis de coloides mono y bimetalicos	28
5.1.1 Síntesis química de coloides de Au	28
5.1.2 Síntesis de coloides bimetalicos AuAgX%	28
5.2 Caracterización fisicoquímica	29
5.2.1 Dispersión dinámica de la luz (DLS) y Potencial Z	29
5.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	29
5.2.3 Espectroscopia UV-Vis	29
5.2.4 Cinética de reacción	30
6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
6.1 Caracterización fisicoquímica de los coloides mono y bimetalicos	32
6.1.1 Potencial Z	32
6.1.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS)	34
6.1.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	36

6.1.4	Espectroscopia UV-Vis	44
6.2	Evaluación catalítica de coloides mono y bimetálicos en la reducción de 4-NP a 4-AP.....	47
6.2.1	Coloides libres	47
6.2.2	Efecto de la estabilización de los coloides en PVP	50
6.2.3	Análisis cinético avanzado	53
7	CONCLUSIONES.....	60
8	REFERENCIAS.....	61

Índice de figuras

Figura 1 Clasificación general de catálisis	2
Figura 2 Esquematación de una reacción (no balanceada) sobre los sitios activos del catalizador heterogéneo.....	3
Figura 3 Diagrama energético representando el efecto de un catalizador en una reacción química exotérmica.	4
Figura 4 Pasos individuales de una reacción común ($A_1 \rightarrow A_2$) en catálisis heterogénea	4
Figura 5 Mercado mundial de los catalizadores heterogéneos en el 2002.....	5
Figura 6 Proyección del aumento en las ventas mundiales de catalizadores heterogéneos en billones de dólares.....	6
Figura 18 Posibles rutas de reacción para la hidrogenación de nitrocompuestos a anilinas, propuestas por Haber en 1898.....	9
Figura 19 Espectros de absorbancia de 4-nitrofenol (negro), 4-nitrofenolato (azul) y 4-aminofenol (rojo).....	10
Figura 7 relación entre el aumento del área superficial para un mismo volumen...	13
Figura 8 Variación del % de átomos interiores/átomos en superficie con el tamaño de la nanopartícula	14
Figura 9 Fracción relativa del contenido de diferentes sitios sobre la superficie de una partícula teórica con estructura cristalina FCC ¹⁴	14
Figura 10 Cambio de color de coloides de Au dependiendo de su tamaño de partícula	15
Figura 11 Cambio de la absorbancia para nanotriangulos conforme aumenta el tamaño de los nanotriangulos.....	16
Figura 12 Tasas de oxidación catalítica de CO medidas experimentalmente de nanocatalizadores de Au soportados sobre óxidos metálicos irreducibles en función del tamaño de las partículas ²³	17
Figura 13 Au NPs de forma icosaédrica, decaédrica y cuboctaédrica (de izquierda a derecha). Los átomos están codificados por colores de acuerdo con sus números	

de coordinación (CN): rojo - CN <7, azul - CN = 7, gris - CN = 8, rosa - CN = 9, azul claro - CN = 10, blanco - CN = 11	18
Figura 14 TOF (mostrados como barras) y estructuras propuestas de nanopartículas de Pd-sobre-Au con diferentes coberturas de superficie de Pd. El conjunto completo de valores TOF para coberturas de superficie de Pd en el rango de 0-200% se muestra como la línea curva. Las nanopartículas con 0% de cobertura superficial son Au NPs de 3 nm ³⁴	19
Figura 15 Mapa elemental (HAADF-STEM) de las nanopartículas core-shell Au@Ag, donde (a) representa el Au y (b) corresponde a la Ag. c) Curso de la reacción de reducción de 4-NP por NaBH ₄ sobre la superficie de las nanopartículas Au@Ag, d) $\ln(A_0/A_t)$ vs t^{44}	22
Figura 16 Ilustración esquemática del proceso de síntesis de nanopartículas bimetálicas	23
Figura 17 Imágenes de mapeo elemental STEM-HAADF y EDS para el mapa de Au y Ag y una superposición de los mapas de Au y Ag de NP de Au @ Ag (tamaños de partículas de aproximadamente 120 nm). La barra de escala en STEM-HAADF se aplica a todas las imágenes ⁴⁹	24
Figura 20 Esquematización de los distintos porcentajes de cobertura superficial. .25	
Figura 21 Arreglo experimental del equipo de análisis de espectroscopia UV-Vis.30	
Figura 22 A) Formas de estabilización del citrato trisódico por medio del grupo acetato. B) Cambio del potencial Z de los coloides respecto al contenido de Ag...32	
Figura 23 Distribución de tamaño de partícula para las semillas de oro.....34	
Figura 24 Coloides bimetálicos con distintas coberturas de Ag medidos por DLS.35	
Figura 25 Comportamiento del diámetro hidrodinámico respecto a la cobertura de Ag	36
Figura 26 Distribución de tamaños de partícula para aleaciones AuAg estabilizadas en PVP ⁶¹	36
Figura 27: A) imagen HR-TEM de Au seeds. B) distribución de tamaño de partícula de la misma muestra.	37
Figura 28: Imágenes típicas TEM de alta resolución de los coloides bimetálicos estabilizados en PVP con contenido de Ag de A) 30%, B) 50%, C) 80%, D) 100%,	

E) 150%, y F) 200%. Dentro de cada una, su respectiva distribución de tamaño de partícula. Cada gráfico representa entre 200 - 1000 especímenes medidos.....	38
Figura 29. Imágenes TEM y su correspondiente distribución de tamaños para a) Au seeds b) Au ₁ Ag ₂₇ c) Au ₁ Ag ₁₁ ⁴⁴	39
Figura 30 A) Esquemización de la diferencia entre el diámetro de partícula medido por HR-TEM y el diámetro hidrodinámico medido por DLS. B) Valores promedio de diámetro de partícula obtenidos por ambas técnicas de medición respecto al contenido de Ag en superficie.	40
Figura 31 Distancias interplanares y planos cristalinos de la muestra AuAg30%.Dentro se muestra el correspondiente patrón de difracción.....	41
Figura 32 Micrografía HR-TEM mostrando la distancia interplanar para AuNPs ⁶⁴ .	41
Figura 33 Distancias interplanares y planos cristalinos de las muestras A)AuAg150% y B) AuAg200%. Dentro de cada una se muestra el correspondiente patrón de difracción.....	43
Figura 34 Imagen HR-TEM e identificación de las distancias interplanares para AgNPs ⁶⁵	43
Figura 35 Espectros de absorción óptica para AuNPs con tamaño de 10 nm en un ambiente químico con diferentes funciones dieléctricas.....	44
Figura 36 Factores que modifican el pico de resonancia de plasmón superficial para nanopartículas de oro: a) diámetro de partícula, b) razón de aspecto, c) separación de partículas	44
Figura 37 A) Espectros de absorción UV-visible de nanopartículas de aleación de Au-Ag, a: Ag, b: Au _{0.25} Ag _{0.75} , c: Au _{0.50} Ag _{0.50} , d: Au _{0.75} Ag _{0.25} , e : Au. B) gráfico lineal de las bandas de plasmón superficial vs razón molar de átomos de Au en aleación con Ag ⁶⁹	45
Figura 38. A) Espectro típico UV-Vis de los coloides libres AuAg X% y B) estabilizados AuAg X%@PVP	45
Figura 39. Comportamiento del pico de resonancia respecto al contenido de Ag..	46
Figura 40: Comportamiento del pico de resonancia respecto al contenido de Ag para otro lote de coloides con razones molares comparables. La imágenes insertadas	

corresponden a las muestras sin Ag y con mayor contenido de Ag (Au seeds y AuAg200% respectivamente).	47
Figura 41 A) Proyección de la superficie del cambio en la señal de 4-nitrofenolato (400nm) y 4-aminofenol (300nm) durante su transformación catalítica en presencia de la muestra Au seeds monitoreada por espectroscopia UV-Vis in-situ. B) Cambios en la absorbancia a 400nm correspondiente al consumo de 4-NPt en forma logarítmica vs el tiempo de reacción para las semillas de Au.....	48
Figura 42 Valores TOF estimados para cada coloide mono y bimetalico con distintas coberturas de Ag.....	49
Figura 43 Diagrama de la interfaz bimetalica Au-Ag ⁴⁶	50
Figura 44 A) Proyección de la superficie del cambio en la señal de 4-NPt (400nm) y 4-AP (300nm) durante su transformación catalítica en presencia de la muestra AuAg@30%@PVP monitoreada por espectroscopia UV-Vis in situ. B) Cambios en la absorbancia a 400nm correspondiente al consumo de 4-NPt en forma logarítmica vs el tiempo de reacción para la misma muestra.	50
Figura 45. Valores TOF estimados para cada coloide mono y bimetalico tanto libre (barras azules) como estabilizado (barras verdes) en PVP los dibujos debajo del porcentaje representan una esquematización de las nanopartículas.	51
Figura 46 A) Sábana espectral de la reducción de 4-NP en el tiempo. B) Cambios en la absorbancia a 300 y 400nm durante la reducción catalítica de 4-NP sobre los núcleos bimetalicos de AuAg30% la línea punteada azul representa el transcurso de reacción esperado.....	53
Figura 47 Comparación del efecto del Au y Ag en la producción del compuesto intermediario para las muestras A) AuAg30% y B) AuAg200%.....	54
Figura 48 Distintos espectros UV-Vis de la reducción de 4-NP en presencia de catalizadores basados en nanopartículas de A) Ag ⁷⁴ , B) Au ⁷⁵ y C) AuPd ⁷⁶	55
Figura 49 Espectros UV-Vis correspondientes al 4-NP en azul (reactivo), 4,4-azobisfenolato en rojo (intermediario) y el 4-AP en amarillo (producto).	56
Figura 50 Espectro UV-Vis del Azobenceno	56
Figura 51 Modelo cinético avanzado propuesto por Simakov.....	57

Figura 52 Resultados del análisis computacional para las constantes de velocidad para los coloides bimetálicos estabilizados en PVP	58
---	----

Índice de tablas

Tabla 1 Reacciones modelo y técnicas empleadas para monitorear la reacción.	7
Tabla 2 Clasificación de nanoestructuras según sus dimensiones	11
Tabla 3 Diversos tipos de catalizadores bimetalicos basados en Au	20
Tabla 4 Razones molares correspondientes a cada cobertura de Ag.....	28
Tabla 5 Comparación del potencial Z entre bimetales Au-Ag	33
Tabla 6 Distancias interplanares y planos cristalográficos para Au (rojo) y Ag (azul)	41
Tabla 7 Valores de k_{app} , K, dispersión y TOF para catalizadores Au-Ag en la reducción de 4-NP a 4-AP	52

1.1 Catálisis

La química es una de las ciencias más longevas que el hombre ha explorado a raíz de las necesidades del desarrollo humano, dentro de ella, la catálisis ha destacado indudablemente. Su origen etimológico viene latín científico *katálysis* que a su vez proviene del griego *κατάλυσις* que significa “degradación completa” término acuñado en 1836 por el químico sueco *Jöns Jacob Berzelius*¹. Hoy en día la RAE define catálisis como la *transformación química motivada por sustancias que no se alteran en el curso de la reacción*. Incluso se puede clasificar según el tipo de catalizador como se ilustra en la *Figura 1*, a continuación, se describe cada una:

Biocatálisis: también conocida como catálisis enzimática, es el proceso por el cual se acelera la velocidad de una reacción metabólica debido a la acción enzimática. Dichas enzimas se unen al sustrato formando un complejo enzima-sustrato para catalizar así la reacción².

Catálisis homogénea: Tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa. La principal ventaja, radica en que es mucho más sencillo interpretar los mecanismos de reacción y que la desactivación del catalizador llega a ser despreciable en comparación con la catálisis heterogénea³.

Catálisis heterogénea: Tiene lugar cuando las fases de los reactivos son distintas, usualmente el catalizador es sólido y los reactivos líquidos o sólidos. La principal ventaja es la fácil recuperación, en contraste de la homogénea³.

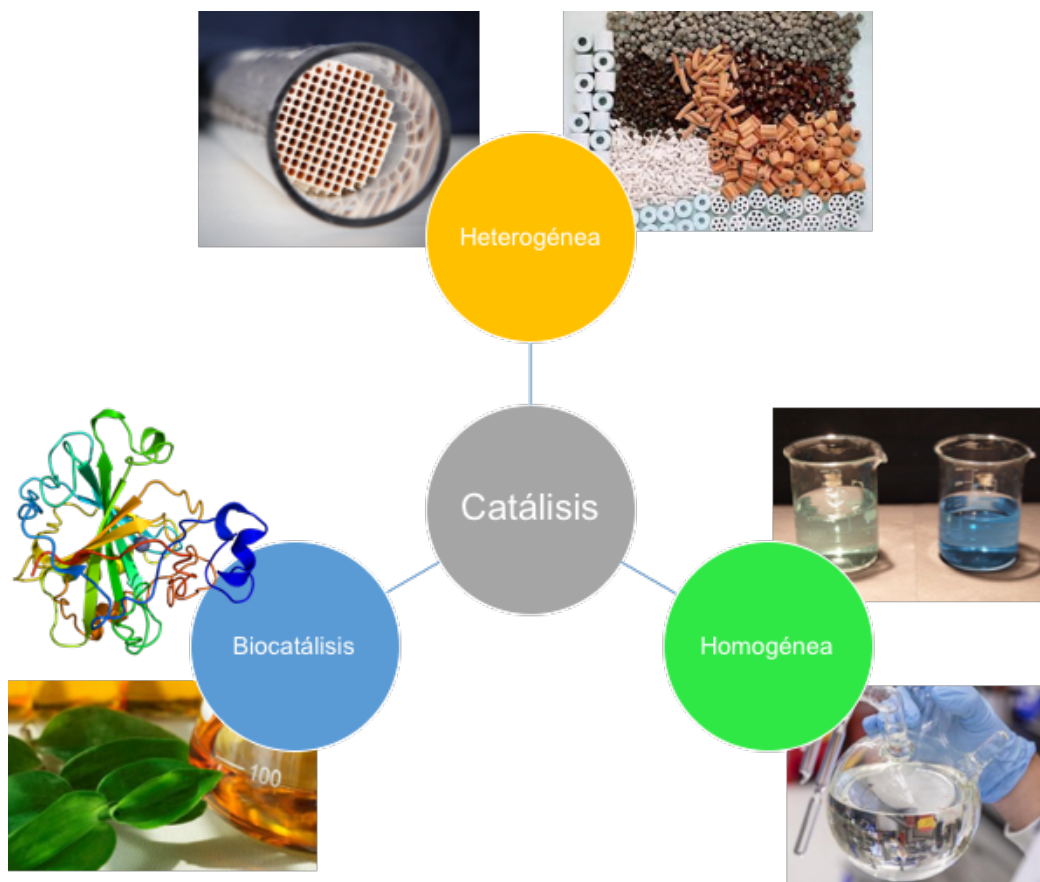


Figura 1 Clasificación general de catálisis

Desde 1812 *Thenard* empezaba a descubrir los procesos catalíticos (heterogéneos) empleando polvos metálicos, los cuales descomponían el agua oxigenada de manera “espontánea”. Hoy en día la catálisis heterogénea es un área ampliamente estudiada en la cual podemos apreciar sus aportes tecnológicos en los convertidores catalíticos en los escapes de los automóviles, catalizadores porosos como zeolitas, etc⁴.

En catálisis heterogénea, para que una reacción catalítica tenga lugar, esta debe tener una superficie en la cual los reactivos se puedan adsorber, reaccionar y eventualmente desorberse como productos de reacción. Dichas superficies actúan como sitios activos de reacción (*Figura 2*).

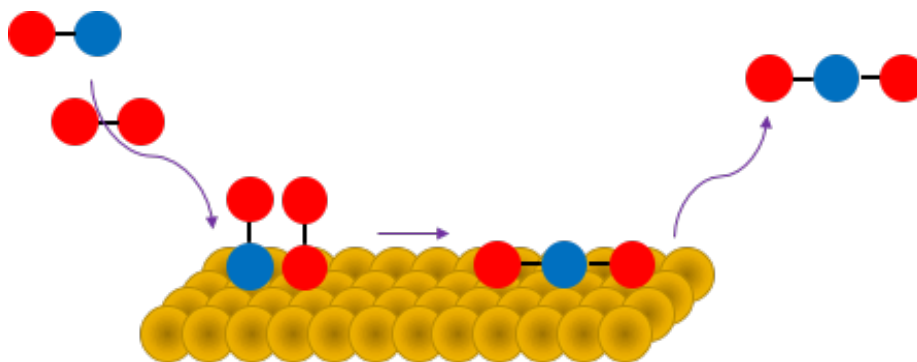


Figura 2 Esquematización de una reacción (no balanceada) sobre los sitios activos del catalizador heterogéneo.

1.2 Cinética de una reacción catalizada

La cinética química es un área de la fisicoquímica que estudia cuantitativamente la velocidad de una reacción, y cómo cambia bajo ciertas condiciones, así como los eventos moleculares que se efectúan durante la reacción. En catálisis la velocidad de reacción es la principal variable de estudio, por ello es necesario conocer con certidumbre los factores que afectan la velocidad de reacción. Diversos autores proponen los siguientes factores:

1. Temperatura
2. Presión
3. Estado físico de los reactivos
4. Concentración de los reactivos
5. Presencia de un catalizador

Esta última con gran interés industrial debido a la necesidad de que diversas reacciones tengan lugar en un tiempo más corto. Una reacción catalizada es aquella donde su velocidad de reacción aumenta debido a la presencia de un catalizador. El catalizador cumple con disminuir la energía de activación de la reacción sin sufrir cambios fisicoquímicos el proceso⁵. En la *Figura 3* se puede observar un diagrama típico de una reacción exotérmica, donde se ilustra el papel del catalizador en el transcurso de la reacción.

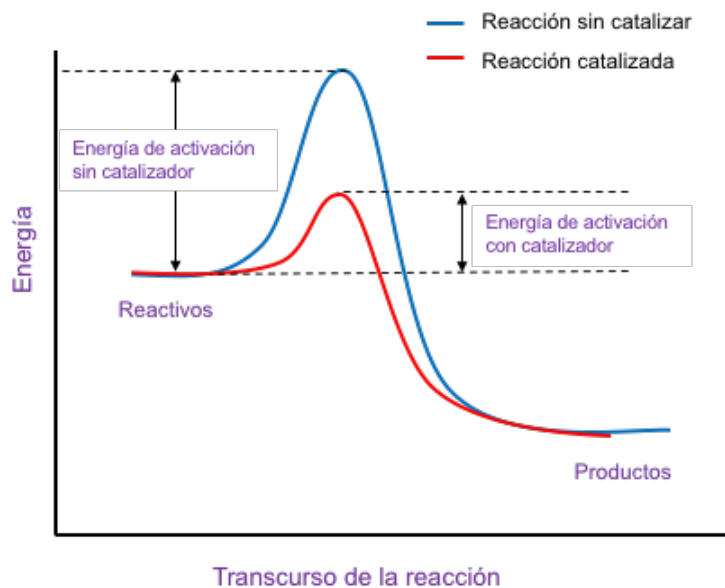


Figura 3 Diagrama energético representando el efecto de un catalizador en una reacción química exotérmica.

El proceso global de una reacción heterogénea involucra 7 etapas durante el proceso catalítico como lo propone *Raweewan Klaewkla*⁶ (Figura 4) el cual consiste en lo siguiente:

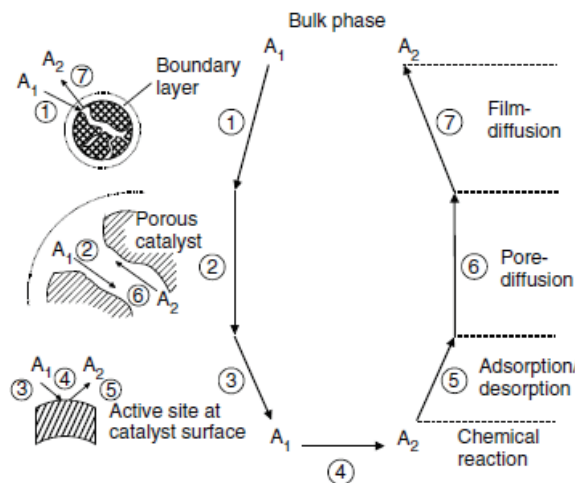


Figura 4 Pasos individuales de una reacción común ($A_1 \rightarrow A_2$) en catálisis heterogénea

1. Transporte de reactivos hasta desde el fluido a la superficie externa del catalizador.

2. Difusión de los reactivos desde la boca del poro a la vecindad de la superficie del catalizador
3. Adsorción de los reactivos sobre el catalizador
4. Reacción sobre la superficie catalítica
5. Desorción de los productos de reacción
6. Difusión de los productos desde el interior de los poros a la superficie externa.
7. Transporte de los productos hacia el seno del fluido

Es importante mencionar que la cinética del proceso catalítico puede ser estudiado únicamente a través del monitoreo del experimento de conversión de reactivos a productos, conocido como evaluación catalítica⁶.

1.3 Impacto económico de los catalizadores

Hoy en día el mercado de los catalizadores juega un papel determinante en la industria química, puesto que el 90% de los procesos químicos industriales son catalizados, de entre los cuales el 80% emplean catalizadores heterogéneos (Figura 5)⁷.

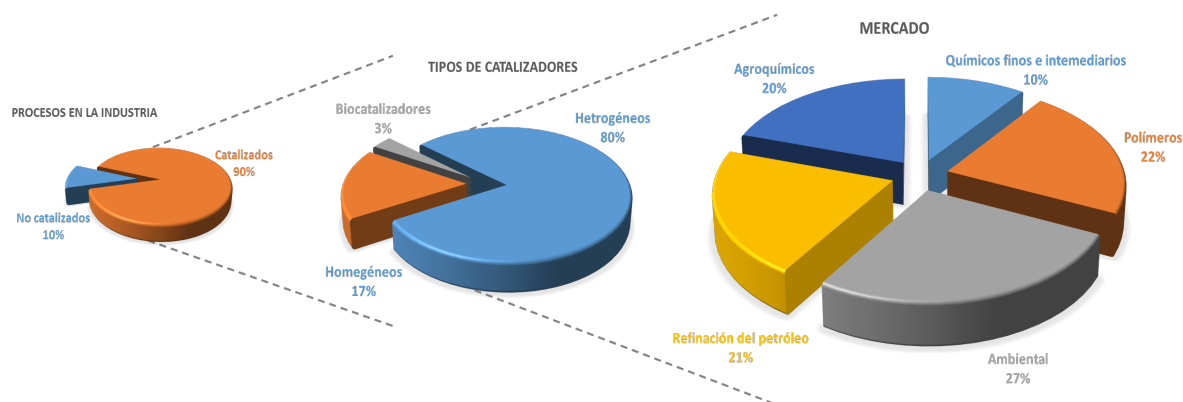


Figura 5 Mercado mundial de los catalizadores heterogéneos en el 2002.

Así, es de esperarse que la demanda de catalizadores vaya al alza anualmente conforme aumenta también la producción industrial. Aunado a esto, el uso de catalizadores heterogéneos también implica ahorro en procesos posteriores relacionados con la purificación de los productos. Por lo tanto, en los próximos años se pronostica el aumento asiduo en las ventas anuales globales de catalizadores heterogéneos (Figura 6).

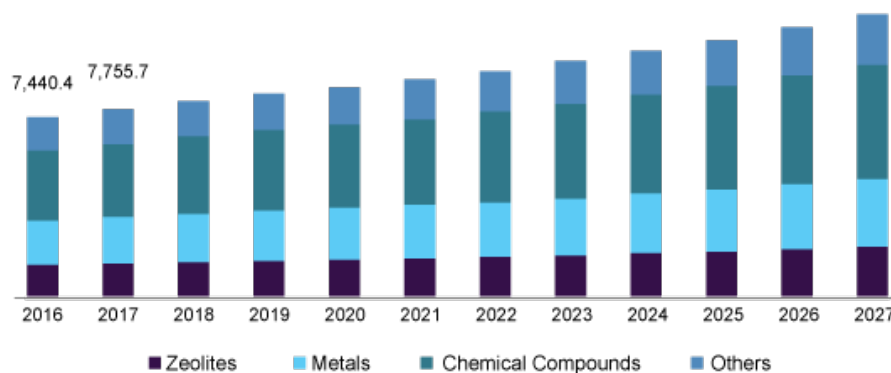


Figura 6 Proyección del aumento en las ventas mundiales de catalizadores heterogéneos en billones de dólares⁸

1.4 Reacciones modelo

Para evaluar la actividad catalítica de un catalizador heterogéneo es necesario emplear una reacción que permita analizar satisfactoriamente el consumo del reactivo y la aparición del producto, comúnmente las concentraciones de estos. Por ello desde los inicios de la catálisis surgió la necesidad de adoptar una reacción que sirva como modelo con la finalidad de evaluar el rendimiento catalítico¹⁰. Puesto que las propiedades y la actividad de los catalizadores son un resultado de su tamaño, forma, composición, etc. se debe elegir un modelo de reacción adecuado y congruente a lo que se desea catalizar. Dicho modelo de reacción debe cumplir con las siguientes características aceptadas y usadas en la literatura⁹.

1. La reacción debe ser termodinámicamente viable pero cinéticamente inviable sin presencia de catalizador
2. El grado de conversión de la reacción debe ser fácil de monitorear usando técnicas analíticas, con señales discernibles entre reactivo y producto.
3. La reacción debe ser bien controlada, con conversión de A→B en presencia del catalizador sin producir subproductos, puesto que se tornaría complejo el análisis.
4. Las condiciones de la reacción deben ser suaves, preferiblemente alrededor de la temperatura ambiente y en disolventes suaves como agua.

Es por ello que a lo largo de los años han surgido distintas reacciones modelo con las características antes mencionadas que permiten evaluar y comparar distintos catalizadores. Entre las reacciones modelo más comunes se encuentran la oxidación de CO, oxidación de acetona, degradación de colorantes (azul de metileno, rojo Congo etc.), reducción de nitroaromáticos a aminoaromáticos, entre otros¹⁰. En la *Tabla 1* se presentan las principales propiedades de cada reacción y algunos ejemplos de catalizadores.

Tabla 1 Reacciones modelo y técnicas empleadas para monitorear la reacción.

Reacción modelo	Catalizadores	Técnicas analíticas de medición	Propiedades de la reacción
Oxidación de CO a CO₂	Au/TiO ₂ , Au/CeO ₂ , Pd/Fe ₃ O ₄	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Analizadores de gases. ▪ Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier 	El CO es un gas venenoso proveniente de la combustión incompleta de los automóviles y altamente usada en procesos industriales
Oxidación de alcoholes a cetonas y aldehídos	Metales nobles: Au, Pd, Ag, Pt, Rh		Los compuestos cetónicos reciben gran interés debido a que son compuestos altamente usados como intermediarios en productos farmacéuticos, vitaminas y fragancias ¹¹ .
Reducción de nitroaromáticos a aminoaromáticos	Metales nobles: Au, Pd, Ag, Pt, Rh	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Espectroscopia UV-Vis 	La conversión a aminoaromáticos juega un papel importante en química puesto que son precursores por ejemplo para acetaminofén (paracetamol), revelado fotográfico, entre otros
Reducción de hexacianoferrato (III)	libres y soportados (TiO ₂ , CeO ₂ de transición. Ni, Cu, Ir	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cromatografía de gases ▪ Espectroscopia de masas 	El Fe (CN) ₆ ³⁻ es un compuesto altamente oxidante empleado en síntesis orgánica, su complejo reducido también es estable con respecto a la disociación e hidrólisis. Resulta interesante esta reacción debido a que ambas especies presentan la misma geometría molecular y composición química ¹⁰

1.5 Reducción catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol

Los nitroaromáticos, como se había mencionado en la sección 1.4, son compuestos cancerígenos y tóxicos. Son producidos como desechos de la fabricación de tintes, explosivos, pesticidas, así como en la industria papelera¹², por lo que se han convertido en unos de los compuestos con mayor atención en catálisis y remediación ambiental. El 4-nitrofenol (4-NP) recibe particular atención de entre todos los nitroaromáticos debido a que su reducción química produce 4-aminofenol (4-AP), el cual es un compuesto altamente empleado en química fina¹⁴ como intermediario para numerosos fármacos como el acetaminofen (paracetamol) y numerosas fragancias. En el campo de la catálisis se ha convertido en reacción modelo para comparar el desempeño de catalizadores metálicos debido a que se conoce bien el mecanismo de reacción de la reducción de 4-NP a 4-AP.

El mecanismo de reacción comúnmente aceptado para la reducción catalítica de nitroaromáticos a aminoaromáticos está basado en el modelo electroquímico propuesto por *Haber*¹³. Este mecanismo propone dos rutas (*Figura 7*) la directa y la indirecta. En la primera se considera la conversión consecutiva del grupo nitrato al grupo amino, en la segunda involucra la condensación de los compuestos intermediarios (nitroso e hidroxilamina) a compuestos tipo azoxibisfenol, azobisfenol y hidrazobisfenol que posteriormente serán reducidos finalmente a 4-AP, éste último el paso más lento.

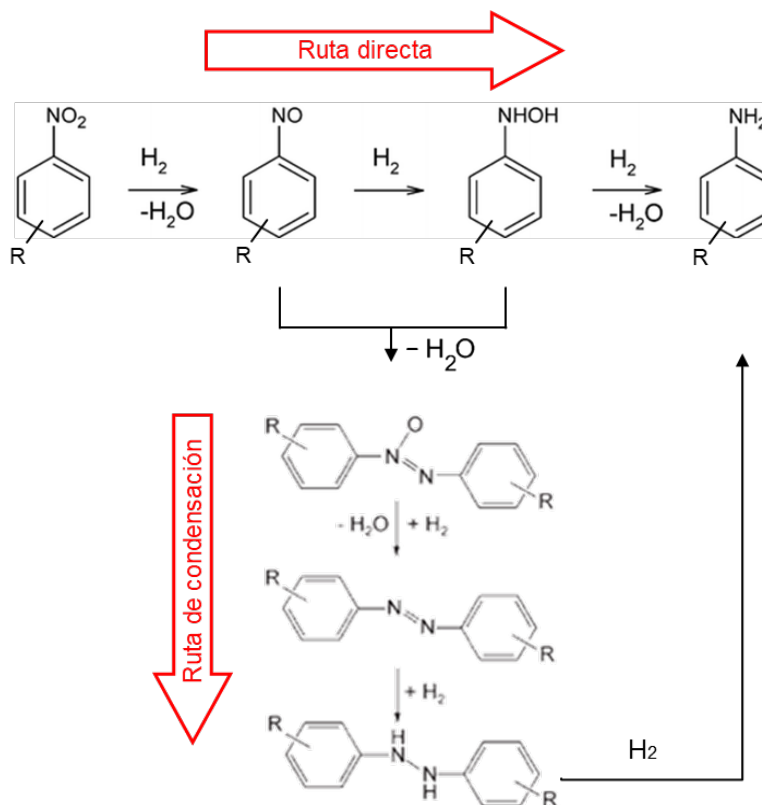


Figura 7 Posibles rutas de reacción para la hidrogenación de nitrocompuestos a anilinas, propuestas por Haber en 1898

Puesto que la reacción usualmente es monitoreada por espectroscopía UV-Vis, es necesario definir bien sus espectros de absorción. En la *Figura 8* se muestran los espectros de absorción característicos para el 4-NP en 316nm, 4-nitrofenolato (4-NPt) en 400nm y 4-AP en 300nm. Note que, los espectros fueron obtenidos a partir de soluciones acuosas de las 3 especies a la misma concentración. La diferencia entre las intensidades radica en sus valores de coeficiente de extinción molar (ϵ) los cuales son $124.4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $573.7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $1165.4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para el 4-AP, 4-NP y 4-NPt¹⁴, respectivamente.

Numerosos reportes han mostrado que el contacto entre las soluciones acuosas de NaBH_4 y el 4-NP resulta en la desprotonación del OH^- del 4-NP convirtiéndose en (4-NPt), es por ello este último ión es el que se monitorea en los análisis.

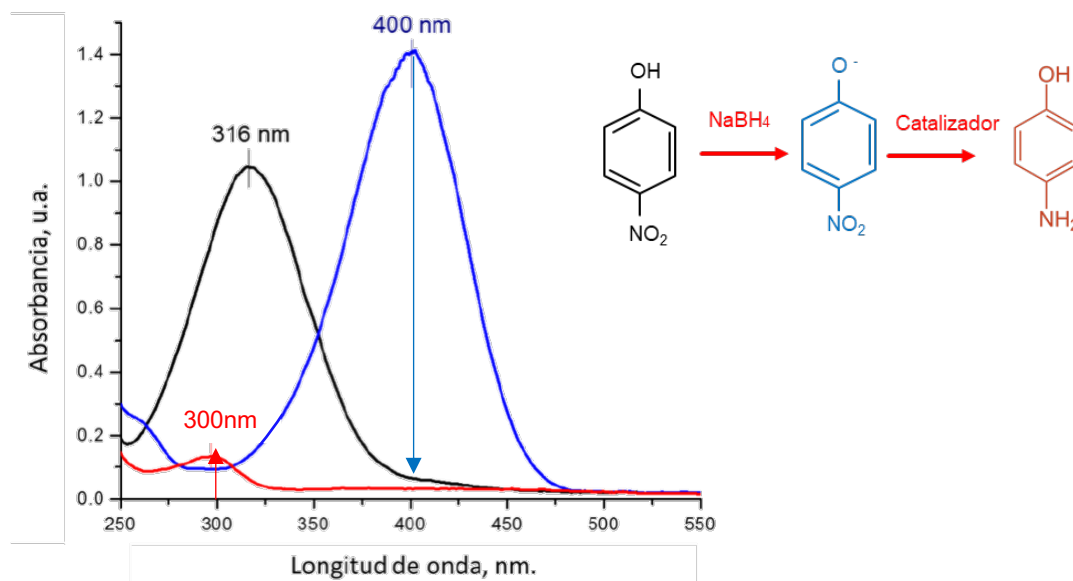


Figura 8 Espectros de absorbancia de 4-nitrofenol (negro), 4-nitrofenolato (azul) y 4-aminofenol (rojo)¹⁵

2

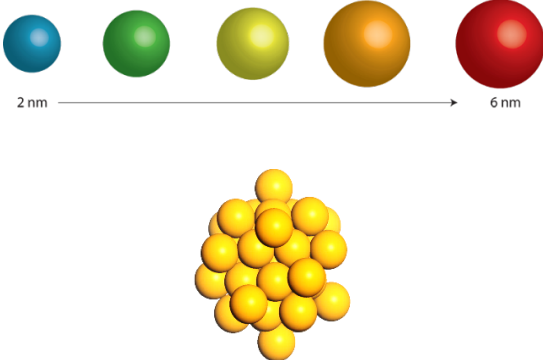
ANTECEDENTES

2.1 Importancia de las nanoestructuras en la ciencia y tecnología

En una conferencia del Dr. Richard Feynman llevada a cabo en el Instituto Tecnológico de California en 1959, titulada “*There’s plenty of room at the bottom*” (Hay mucho espacio en el fondo), comenzó la aparición de la palabra *nanotecnología* en la comunidad científica. La cual se define como una rama interdisciplinar de la tecnología cuyo fin es el diseño, fabricación, caracterización y aplicación de materiales novedosos en la escala nanométrica (1-100nm).

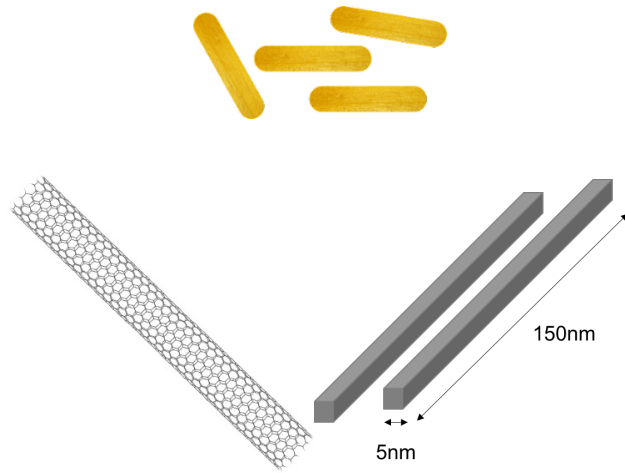
Un material nanoestructurado es aquel que presenta al menos una de sus dimensiones en la escala nanométrica. Así pues, podemos clasificar las nanoestructuras según sus dimensiones que presente en la nano escala, como se muestra a continuación en la *Tabla 2*

Tabla 2 Clasificación de nanoestructuras según sus dimensiones

<p>0D</p> <p>3 Dimensiones en la escala nanométrica</p>	<p>Clústers, puntos cuánticos</p>	
---	-----------------------------------	--

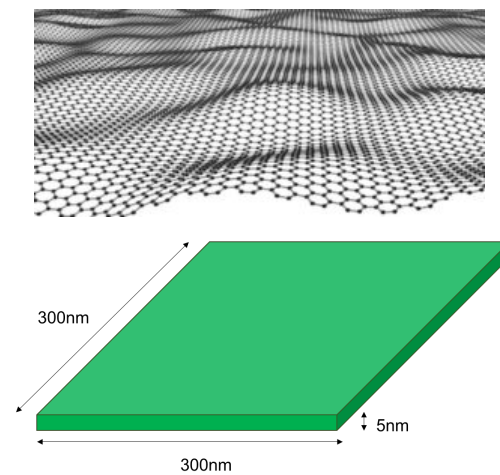
1D
2
Dimensiones
en la escala
nanométrica

Nano hilos,
nanotubos,
nanoalambres,
nanorods



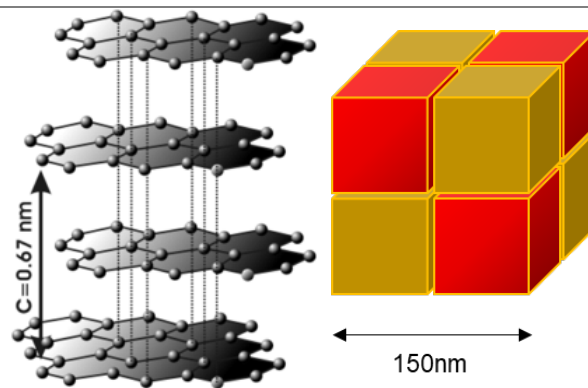
2D
1
Dimensiones
en la escala
nanométrica

Películas
delgadas,
nano
láminas



3D
3
Dimensiones
>100nm

Grafito, poli
cristales



Como se puede apreciar la principal propiedad que presentan las nanoestructuras es su baja dimensionalidad, dicha propiedad confiere a su vez una extraordinaria área y energía superficial en comparación con los materiales en bulto.

Para ver el impacto del área superficial que presentan las nanoestructuras tomaremos como ejemplo un cubo de 1m por lado, entonces su volumen es 1m^3 y su área superficial es de 6m^2 . Si reducimos el tamaño del cubo a 0.1 m y mantenemos el volumen de 1m^3 entonces tendremos mil cubos de 0.1 m de lado que generan 60m^2 de área superficial. Si reducimos el tamaño de los cubos a 0.01 m de lado y seguimos manteniendo el volumen de 1m^3 , entonces tendremos un millón de cubos de 0.01 m de lado que generan 600m^2 . Si continuamos con este ejemplo reduciendo hasta cubos de 0.000000001 m, es decir, 1 nm por lado, para ajustar el volumen de 1m^3 entonces tendremos 1×10^{27} cubos de 1nm de lado que generan $6 \times 10^9\text{m}^2$, es decir, ¡6000 km^2 de área superficial! Una esquematización de este ejemplo se presenta en la *Figura 9*¹⁶.

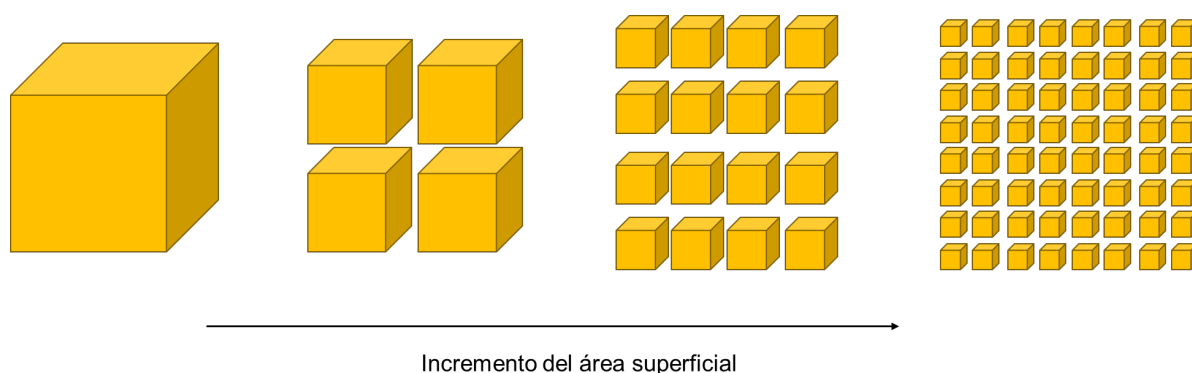


Figura 9 relación entre el aumento del área superficial para un mismo volumen

Visto de otra manera, la reducción de sus dimensiones incrementa también la cantidad de átomos expuestos en comparación con los átomos en el bulto. En la *Figura 10* se ilustra el comportamiento de los átomos expuestos para nanopartículas, los cuales al reducir el tamaño de partícula incrementa por ende los átomos en la superficie. En contra parte por los átomos en bulto, los cuales incrementan al aumentar el tamaño de partícula.

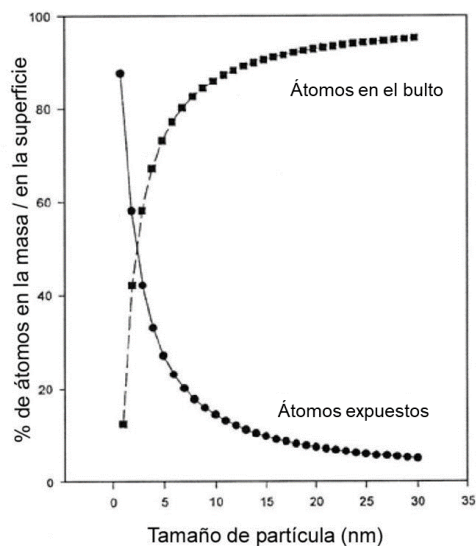


Figura 10 Variación del % de átomos interiores/átomos en superficie con el tamaño de la nanopartícula¹⁷

Debido a que los átomos de la superficie tienen menor cantidad de átomos vecinos, lo cual se traduce como un menor número de coordinación, la energía superficial incrementa. Visto de otra manera incrementan los enlaces insatisfechos los cuales buscan minimizar su energía quimiadsorbiendo grupos funcionales (-OH, -CO, -COOH, etc.) o adsorbiendo otras moléculas. El comportamiento de dichos sitios de baja coordinación como bordes y esquinas respecto al tamaño de partícula se ilustra en la Figura 11¹⁸.

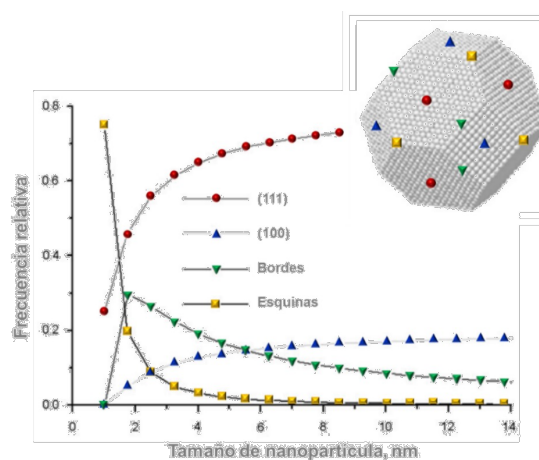


Figura 11 Fracción relativa del contenido de diferentes sitios sobre la superficie de una partícula teórica con estructura cristalina FCC¹⁸.

Uno de los ejemplos más representativos del cambio en las propiedades de los materiales en la escala nano son las nanoestructuras basadas en Au. Desde el siglo IV artistas romanos empezaban a aplicar nanopartículas de Au y Ag en objetos como copas. De hecho, en el museo Británico de Londres se expone la Copa de Licurgo, la cual cambia su color dependiendo de la dirección de la luz. Es bien sabido que dichas nanopartículas coloidales dependiendo de su tamaño de partícula cambia el color de la solución⁶ (*Figura 12*). Las nanopartículas más pequeñas presentan un color característico rojo rubí, mientras que las nanopartículas de color violeta representan nanopartículas de tamaño superior a los 90nm.

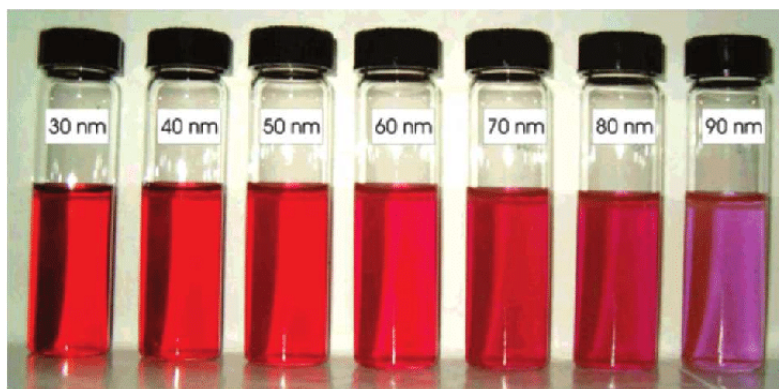


Figura 12 Cambio de color de coloides de Au dependiendo de su tamaño de partícula¹⁹

Inclusive, este cambio en el color también se da para nanotriángulos. *Kuttner* y *Mayer*²⁰ han reportado también el cambio de color en nanoestructuras triangulares, los cuales conforme aumenta el tamaño de los nanotriángulos pasa de un color azul a uno marrón tenue (*Figura 13*). Estas nanoestructuras con sitios de baja coordinación han llamado la atención particularmente para aplicaciones SERS (espectroscopia Raman por superficie amplificada, por sus siglas en inglés), otras nanoestructuras como nanoestrellas también han sido exploradas y con resultados satisfactorios²¹

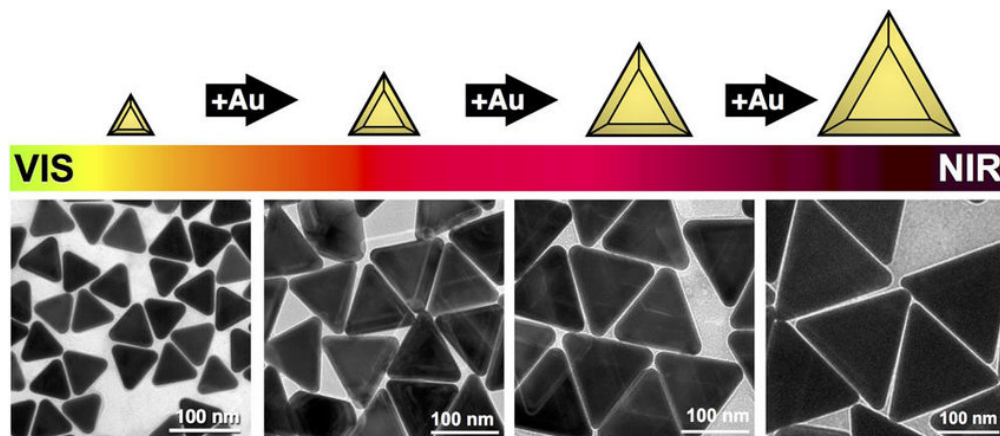


Figura 13 Cambio de la absorbancia para nanotriángulos conforme aumenta el tamaño de los nanotriángulos

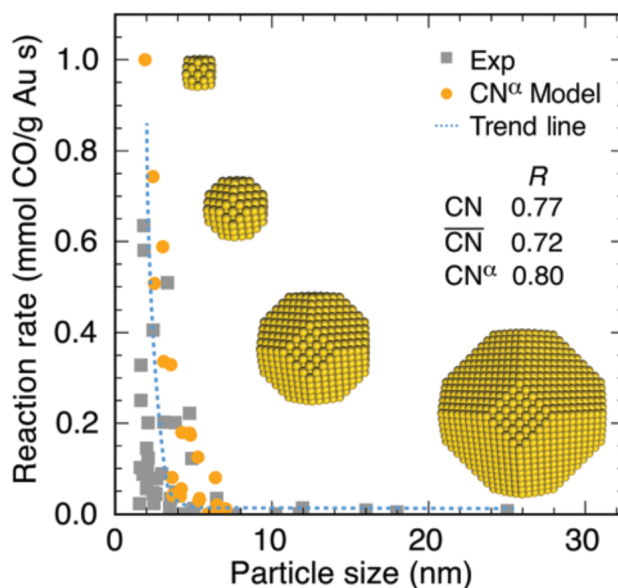
Hoy en día se conoce bien que las nanopartículas de oro son uno de los materiales más versátiles dependiendo de su tamaño de partícula y morfología, es protagonista en áreas como biosensores²², diagnóstico y tratamiento médico²³, materiales²⁴ y remediación ambiental²⁵.

Es por ello que las nanoestructuras de Au representan grandes oportunidades que son de interés científico y tecnológico por sus nuevas y excelentes propiedades fisicoquímicas diferentes a las de los materiales en bulto y que pueden ser explotadas en distintas ramas de la ciencia. Por ejemplo, en áreas como catálisis heterogénea, las nanoestructuras resultan en materiales sumamente reactivos debido a que los átomos expuestos son los únicos que participan en las reacciones químicas, lo cual también representa un ahorro de material por las cantidades pequeñas de masa que representan las nanoestructuras.

2.2 Catalizadores basados en Au

Durante mucho tiempo se pensaba que el Au era un metal poco activo en catálisis a pesar de que tenía otros usos por sus interesantes propiedades químicas. Sin embargo en la década de los ochenta *Haruta et al*²⁶ descubrieron que cuando las dimensiones del Au se reducen a partículas menores a 10nm y se soportan en óxidos como TiO₂ son un excelente catalizador en la oxidación de monóxido de carbono (CO) a bajas temperaturas, lo cual despertó un gran interés en la

comunidad catalítica. Por lo anterior, el Au ha tomado un papel determinante en catálisis debido a que su baja dimensionalidad provee excelentes sitios activos para activar reacciones. En la *Figura 14*²⁷, se ejemplifica la correlación entre la disminución del tamaño de nanopartícula de Au con su desempeño catalítico en la oxidación de CO, donde inclusive soportado en óxidos como Titania²⁸ se mantiene la tendencia. Dicho mejoramiento se ha atribuido a que los sitios de baja coordinación implican sitios altamente reactivos por el incremento en su energía de adsorción, como se explicó en la sección 2.1 (*Figura 11*). En la *Figura 15* se muestra el efecto de la geometrías de las nanopartículas de Au en el número de coordinación²⁹.



*Figura 14 Tasas de oxidación catalítica de CO medidas experimentalmente de nanocatalizadores de Au soportados sobre óxidos metálicos irreducibles en función del tamaño de las partículas*²⁷.

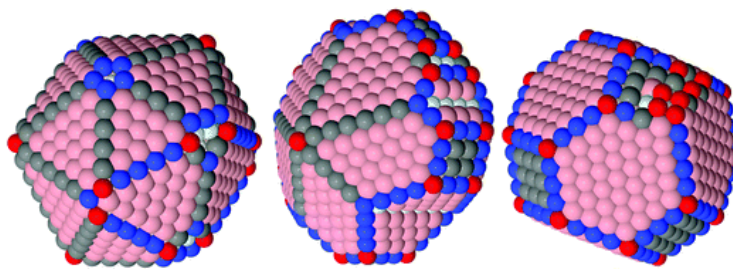


Figura 15 Au NPs de forma icosaédrica, decaédrica y cuboctaédrica (de izquierda a derecha). Los átomos están codificados por colores de acuerdo con sus números de coordinación (CN): rojo - CN < 7, azul - CN = 7, gris - CN = 8, rosa - CN = 9, azul claro - CN = 10, blanco - CN = 11

Es por ello que los catalizadores basados en Au resultan ser bastante prácticos en distintas reacciones. De hecho *Carabineiro*³⁰ expone que los catalizadores de Au son eficientes para la oxidación completa y selectiva de alcoholes y alcanos que son sustratos de interés industrial. Así también diversos autores^{31,37} han reportado resultados efectivos en la hidrodechloración de tricloroetano, un solvente industrial y compuesto intermedio en la fabricación de ácido cloroacético.

Esta propiedad de alta actividad catalítica es distintiva de los catalizadores de Au en la escala nano, ya que para otros catalizadores como Pd y Pt no se ve el mismo efecto. Sin embargo, se ha visto que cuando se combina con AuNPs de un tamaño relativamente grande, se compensa la actividad catalítica para el bimetálico.

2.3 Catalizadores bimetálicos basados en nanoestructuras de Au

Es bien sabido que cuando se combina un metal con otro en la escala nanométrica, cambian sus propiedades fisicoquímicas. Como se mencionó en la sección anterior, las nanoestructuras monometálicas de Au son ampliamente utilizadas en la ciencia y tecnología, sin embargo, numerosos reportes en la literatura han encontrado que las propiedades de nanoestructuras bimetálicas de Au sobresalen en comparación con las monometálicas, lo cual resulta prometedor para distintas aplicaciones. Por ejemplo, se ha encontrado que nanoaleaciones Au-Cu en forma de nanopartículas³² resultan hasta cinco veces más activas que las monometálicas en la reducción de 4-nitrofenol, cuando la relación Au:Cu es 3:1 lo cual, también ha sido interesante de estudiar por DFT (Teoría funcional de la densidad, por sus siglas en inglés). Por otro

lado, se ha visto que cuando las nanopartículas Au-Cu se presenta en morfología de *flores*³³, sus propiedades SERS mejoran también, llegando a detectar concentraciones de analito de hasta 10^{-10} M, lo cual ha dado posibilidad también de monitorear reacciones de reducción de nitroaromáticos por espectroscopia Raman³⁴. De hecho, *Ankudze et al* logró lo anterior para nanotubos Au-Ag censando 4-nitrotiofenol. A su vez nanopartículas bimetálicas basadas en metales nobles como Au-Ru³⁵, Au-Rh³⁶ también han sido exploradas. Además, la decoración de nanopartículas relativamente grandes promovió el desempeño catalítico de las nanopartículas de Au, resultado ser inclusive superior al de nanopartículas pequeñas. *Pretzer et al*, ha demostrado que decorando la superficie de partículas de Au con tamaño entre 10-20nm con trazas pequeñas de metales^{37,38} como Pd para hidrodechlorinación de tricloroeteno y óxidos³⁹ como CeO₂ para reducción de nitroaromáticos, resultando en un incremento de aproximadamente 4X en sus valores de TOF para Pd (*Figura 16*). En la *Tabla 3* se muestra un resumen de catalizadores bimetálicos mencionados y sus morfologías.

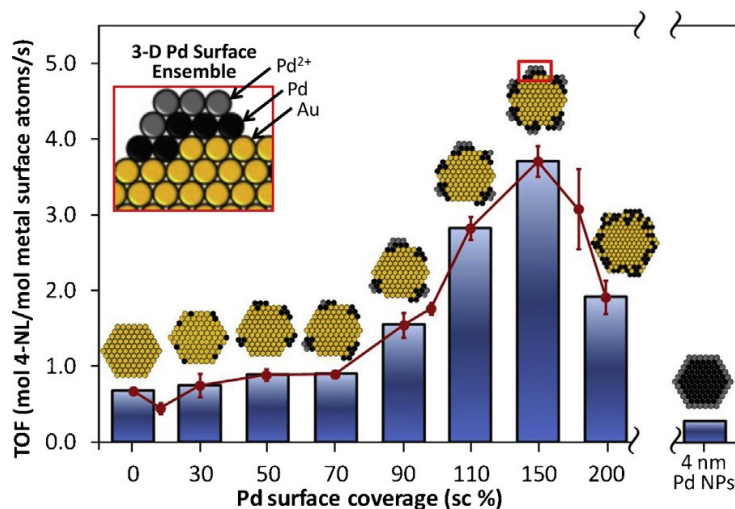
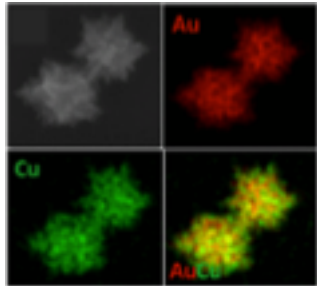
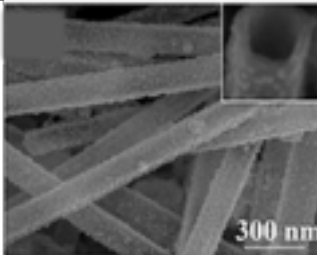
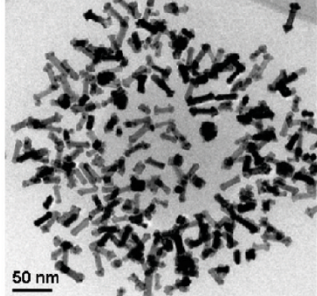
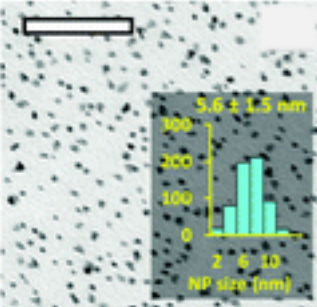
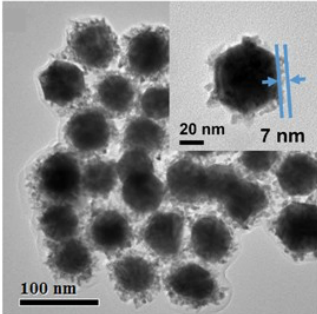


Figura 16 TOF (mostrados como barras) y estructuras propuestas de nanopartículas de Pd-sobre-Au con diferentes coberturas de superficie de Pd. El conjunto completo de valores TOF para coberturas de superficie de Pd en el rango de 0-200% se muestra como la línea curva. Las nanopartículas con 0% de cobertura superficial son Au NPs de 3 nm³⁸.

Tabla 3 Diversos tipos de catalizadores bimetálicos basados en Au

Catalizador	Reacción catalítica	Propiedades distintivas	Micrografía	Referencia
Nanoflores y nanopartículas de Au-Cu	Reducción de 4-nitrofenol	Se puede sintonizar el pico de resonancia superficial variando la razón molar entre los metales. Dicha variación repercute en el mejoramiento de la actividad catalítica		Lipeeka Rout ³² Krishnan ³³
Nanotubos de Ag decorados con Au NPs	Reducción de 4-nitrotiofenol	El factor de amplificación Raman permite el monitoreo de la reacción por espectroscopia Raman		Ankudze ³⁴
Nanorods de Au-Pt	Reducción de 4-nitrofenol	Cuando microgeles de PNIPA son decorados con los nanorods bimetálicos el sistema se comporta como nanorreactor con alta estabilidad coloidal		Yan Lu ⁴⁰
Nanopartículas Au-Rh	Hidrogenación en fase vapor	La actividad catalítica está correlacionada a la cantidad de capas atómicas de Rodio crecidas sobre AuNPs.		García ³⁶
Nanodendritas de Au-Rh	Producción de H ₂ a partir de hidrazina	Es posible formar nano láminas delgadas de Rh ultradelgadas. La nanodendritas muestran una actividad mejorada por luz que tiene origen en la resonancia de plasmón superficial del Au		Kang ⁴¹

Por lo tanto, se pueden explotar cuantiosamente las propiedades bimetálicas del Au en catálisis, la inteligente combinación del Au con otro metal debe permitir el mejoramiento de la actividad catalítica en comparación con las monometálicas.

2.4 Catalizadores basados en nanoestructuras de Au-Ag

Hoy en día los catalizadores bimetálicos Au-Ag han sido ampliamente explorados variando su morfología como nanoalambres⁴² en la reducción de CO₂, nanoaleaciones⁴³ en la oxidación de CO, dendritas para reducción de 4-nitrofenol⁴⁴ y como *core-shell*⁴⁵ también en reducción de nitroaromáticos, siendo esta última la configuración que destaca entre todas por la simplicidad de su formación en comparación con otras.

Para catalizadores en configuración *core-shell*, comúnmente se parte de un primer metal usualmente denominado como núcleo, el cual será modificado en superficie con un segundo metal con el objetivo de mejorar sus propiedades catalíticas. Existen numerosos reportes en la literatura los cuales exploran las propiedades cuando el Au actúa como núcleo⁴⁶ y cuando actúa como cubierta, mismo caso para la Ag⁴⁷. En casos cuando se sintetiza un bimetalo tipo Au@Ag con estructura *core-shell*, con núcleos de Au y Ag como cubierta, la constante de reacción creció 2X para reducción de 4 nitrofenol con relación a las nanopartículas de Au⁴⁸ (*Figura 17*) atribuido a la sinergia entre estos metales.

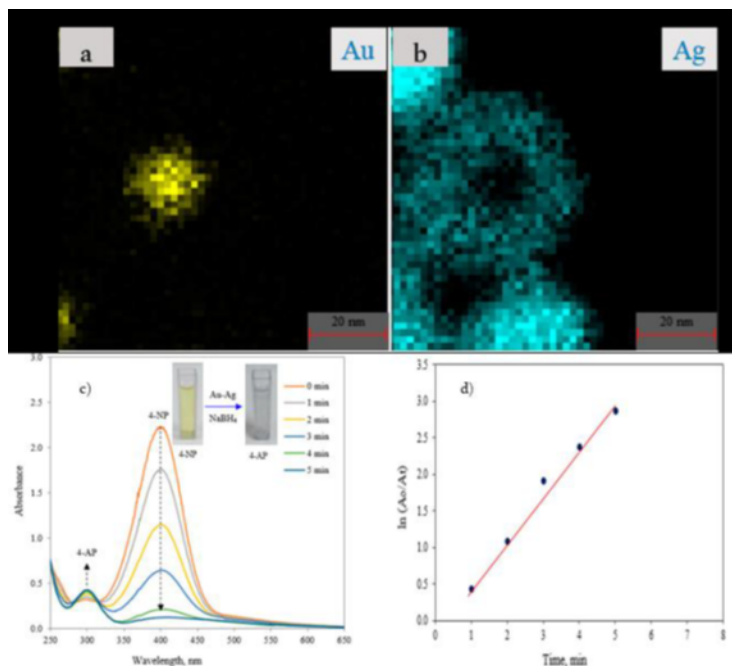


Figura 17 Mapa elemental (HAADF-STEM) de las nanopartículas core-shell Au@Ag, donde (a) representa el Au y (b) corresponde a la Ag. c) Curso de la reacción de reducción de 4-NP por NaBH_4 sobre la superficie de las nanopartículas Au@Ag, d) $\ln(A_0/A_t)$ vs t^{48}

Este efecto sinérgico es debido al efecto electrónico en la interfaz Au-Ag, el cual involucra una transferencia de electrones del metal Ag al Au cerca de la interfaz debido a que la función de trabajo de la Ag es menor⁴⁹. Por lo tanto, resulta en una región de sitios activos rica en electrones, lo cual químicamente se traduce en una mejor captación de electrones del reactivo adsorbido en cuestión. *Huang et al.*⁵⁰ Explica este fenómeno en función de la cantidad de interfaces disponibles en la nanoestructura, se propone que Cuantas más interfaces Au-Ag haya, más sitios activos ricos de electrones existen. Esto, a su vez, aumenta las posibilidades de que la molécula reactiva esté absorbida encima de dichas interfaces.

Es por ello que resulta conveniente sintetizar nanoestructuras que permitan regiones abundantes pero disponibles catalíticamente para explotar este efecto sinérgico.

2.5 Métodos de síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Ag

La producción química de nanopartículas bimetálicas se puede clasificar en dos tipos: co-reducción de ambos metales al mismo tiempo, o reducción sucesiva como se ilustra debajo. La primera da como resultado una nanoaleación ya que se reducen al mismo tiempo ambos metales. En la segunda, se obtiene un *core-shell* (núcleo - capa) la cual tiene como núcleo el primer metal (usualmente llamado metal semilla) y como capa el segundo metal.

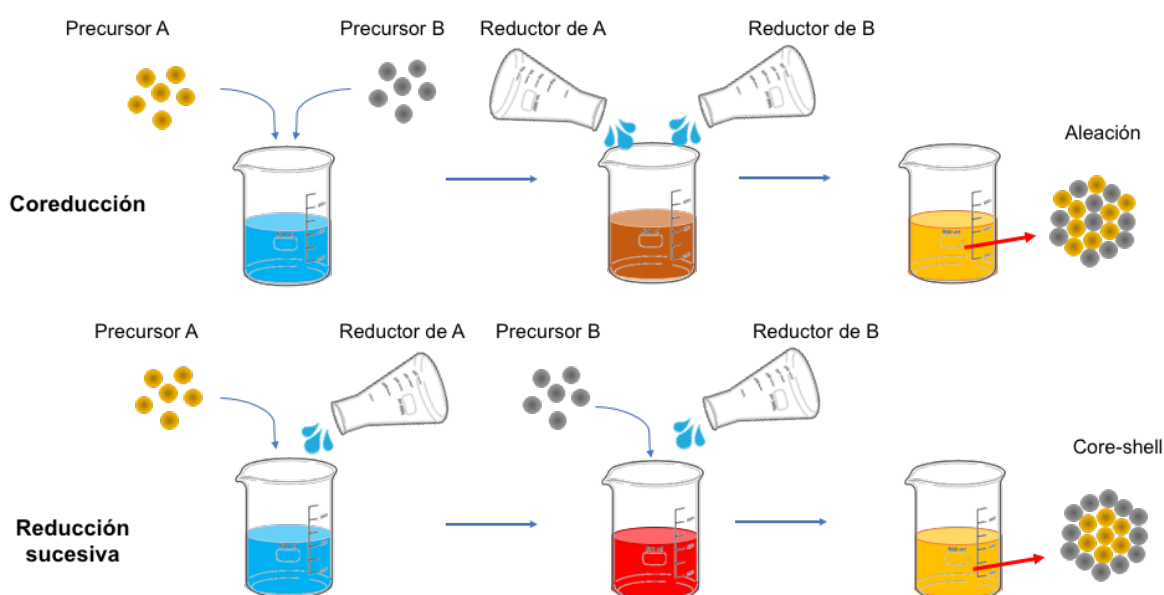


Figura 18 Ilustración esquemática del proceso de síntesis de nanopartículas bimetálicas

Numerosos reportes en la literatura han explorado y optimizado los métodos de síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Ag. *Xiaoyan*⁵¹ sintetizó por el método de remplazamiento galvánico, nanoaleaciones soportadas de Au-Ag sobre SiO₂, las cuales presentaron tamaños de 7nm, sin embargo el proceso es un tanto complejo debido a que involucra varios pasos que involucran difusión de un metal a la superficie, reducción de un subproducto de la Ag formado por la presencia de iones Cl⁻ calcinación, etc. En contraste *Godipurge*⁵² desarrolló con éxito la síntesis verde de nanoaleaciones Au-Ag empleando extracto de *R. hipocrateriformis*, sin embargo la distribución de tamaño de partícula es amplia y con morfología no uniforme. Este

tipo de síntesis, aunque es económica y sustentable no garantiza la reproducibilidad de los resultados, por lo tanto, es necesario desarrollar un método eficaz y sobre todo reproducible.

Recientemente, *Lu Pei*⁵³ y *Nurafaliana*⁴⁸ lograron producir *core-shell's Au@Ag* (*Figura 19*) por el método de *Frens*⁵⁴ con un distribución de tamaños estrecha variando el contenido de semillas de Au y la concentración del precursor de Ag. Este tipo de configuraciones *core-shell* resulta bastante atractiva para campos como la amplificación Raman por superficie amplificada (SERS) y catálisis debido a que solamente el metal expuesto es el que participa en los procesos, de manera que se puede estudiar el cambio en sus propiedades fisicoquímicas variando la composición bimetálica en las nanopartículas.

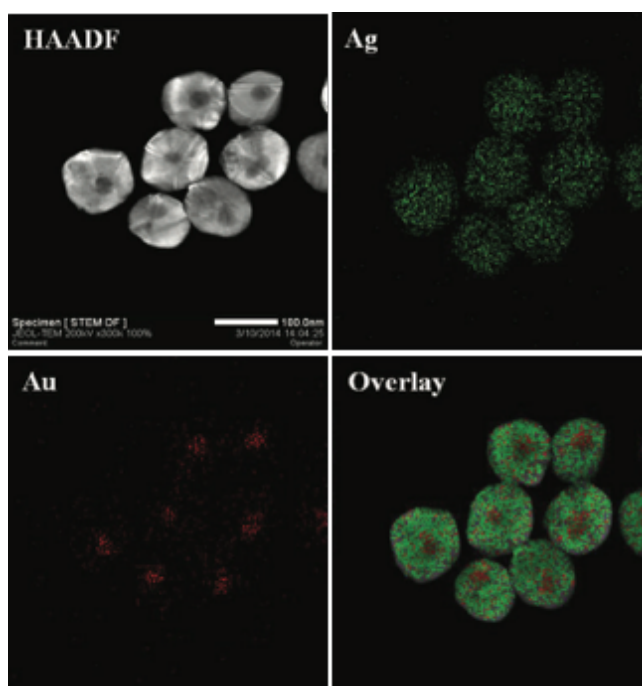


Figura 19 Imágenes de mapeo elemental STEM-HAADF y EDS para el mapa de Au y Ag y una superposición de los mapas de Au y Ag de NP de Au @ Ag (tamaños de partículas de aproximadamente 120 nm). La barra de escala en STEM-HAADF se aplica a todas las imágenes⁵³.

2.6 Propuesta de trabajo

Se ha demostrado que la modificación parcial de AuNPs con otros metales, como Pd, mejoran notablemente el rendimiento catalítico en reacciones modelo como oxidación de CO^{15} y reducción de 4-NP^{38,55}. Si bien, las nanopartículas bimetálicas Au-Ag han sido ampliamente probadas en configuración aleación y/o core-shell en la reducción catalítica del 4-NP a 4-AP, hasta el momento en la literatura no hay reportes de AuNPs modificadas con trazas de Ag en su superficie.

Con esa motivación, se propone elucidar el efecto de la decoración parcial de AuNPs con trazas de Ag en distintas concentraciones (*Figura 20*) en el desempeño catalítico en la reducción de 4-NP a 4-AP.

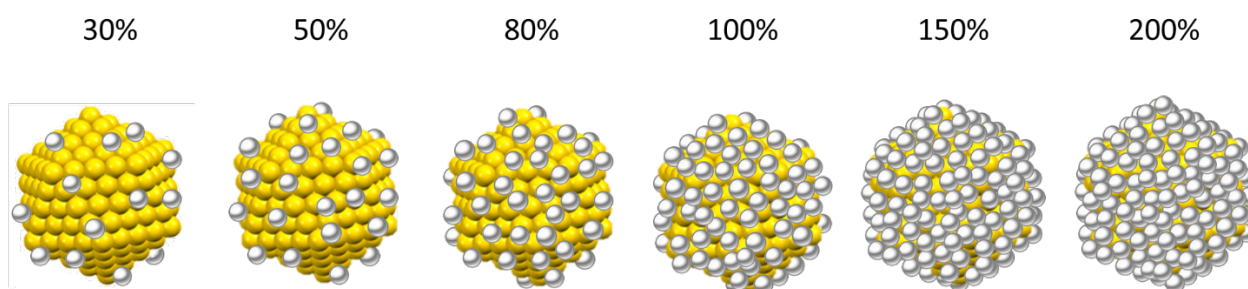


Figura 20 Esquematización de los distintos porcentajes de cobertura superficial.

El desempeño catalítico de la reducción del 4-NP a 4-AP, así como el mecanismo de reacción, son afectados según el porcentaje de cobertura superficial de AuNPs con trazas de Ag, tanto para nanopartículas coloidales libres como estabilizadas en PVP.

General

Síntesis, caracterización fisicoquímica y evaluación catalítica de coloides bimetálicos basados en nanopartículas de Au decoradas con distintos contenidos de Ag (30, 50, 80, 100 y 200%), tanto libres como estabilizados, en la reducción de 4-NP a 4-AP.

Específicos

1. Optimizar el proceso de síntesis química de los coloides bimetálicos Au-Ag y su estabilización en PVP.
2. Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los coloides bimetálicos por las técnicas de dispersión dinámica de la luz (DLS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), espectroscopía UV-Vis, Potencial Z.
3. Analizar la cinética de la reducción de 4-NP a 4-AP en presencia de las nanopartículas bimetálicas por espectroscopia UV-Vis in situ y por análisis de componentes principales (PCA).

5

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1 Síntesis de coloides mono y bimetalicos

5.1.1 Síntesis química de coloides de Au

Las nanopartículas de Au empleadas como semillas se sintetizaron por el método de Turkevich⁵⁶. Típicamente, se prepara una solución acuosa de ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) 2.6×10^{-4} M y se pone en agitación magnética. En un sistema de reflujo, se lleva la solución precursora al punto de ebullición para posteriormente añadir el reductor citrato trisódico dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 34mM a una relación molar 1:6 (Au:Citrato), se deja 30min la reacción y se deja enfriar a temperatura ambiente. Todos los reactivos son de grado reactivo sin previa purificación.

5.1.2 Síntesis de coloides bimetalicos AuAgX%

Las nanopartículas coloidales bimetalicas se sintetizaron por el método de semillas. Se parte de las semillas de Au (Au seeds) previamente sintetizadas y a temperatura ambiente. Estas semillas con tamaño estimado de 15nm serán decoradas con Ag por reducción química añadiendo la cantidad calculada de precursor de Ag indicada en la *Tabla 4* para generar X% de cobertura superficial (X= 30, 50, 80, 100, 150, 200%). La solución de Au seeds con el precursor de Ag ya en agitación magnética es calentada hasta el punto de ebullición e inmediatamente se añade el citrato trisódico en relación 1:6 (Ag:Citrato), la reacción transcurre por 30 min y se deja enfriar a temperatura ambiente. Finalmente, a los coloides se les agrega una solución acuosa recién preparada de polivinilpirrolidona (PVP) a razón molar 1:5 (Au:PVP en unidades poliméricas).

Tabla 4 Razones molares correspondientes a cada cobertura de Ag

X % de cobertura	30%	50%	80%	100%	150%	200%
Razones molares	$\text{Au}_{98}\text{Ag}_1$	$\text{Au}_{59}\text{Ag}_1$	$\text{Au}_{36}\text{Ag}_1$	$\text{Au}_{30}\text{Ag}_1$	$\text{Au}_{20}\text{Ag}_1$	$\text{Au}_{14}\text{Ag}_1$
Moles de AgNO_3	3.57×10^{-6}	2.31×10^{-6}	9.50×10^{-6}	1.16×10^{-5}	1.73×10^{-5}	2.31×10^{-5}

5.2 Caracterización fisicoquímica

5.2.1 Dispersión dinámica de la luz (DLS) y Potencial Z

El diámetro hidrodinámico y potencial Z de los coloides mono y bimetálicos se midieron en un equipo de DLS Zetasizer NanoZS (Malvern) a temperatura ambiente. Se analizó cada muestra en una cubeta ZEN0118.

5.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

La estimación del tamaño de partícula de todas las muestras se estudió analizando las micrografías obtenidas por microscopia electrónica en un microscopio JEOL 2100 HR-TEM en ultra alto vacío (UHV por sus siglas en inglés) con una presión de 4×10^{-5} Pa, voltaje de operación de 200kV, y corriente de 100mA. Para el análisis, una gota de la muestra dispersada en isopropanol fue colocada en una rejilla de Cu de 300 mesh.

La distribución de tamaño de partícula se obtuvo a partir de las micrografías obtenidas analizando de 200 a 1100 especímenes por muestra de manera manual con ayuda del software *Gatan Digital Micrograph*. Así mismo para el análisis de las distancias interplanares se examinó una región determinada de un espécimen para observar los planos cristalográficos en cada una de las muestras.

5.2.3 Espectroscopia UV-Vis

La resonancia de plasmón superficial de los coloides mono y bimetálicos se midió en un equipo AvaSpec-ULS4096 equipado con una fuente de luz AvaLight-DHS, una cámara de obscuridad modelo CUV-UV/VIS-TC para el control de la temperatura y la agitación en la celda de cuarzo (con longitud de paso óptico de 1 cm) y fibras ópticas, todo proveído por Avantes (*Figura 21*). Se midieron 4mL de muestra de cada coloide en modo transmitancia a temperatura y presión ambiente.

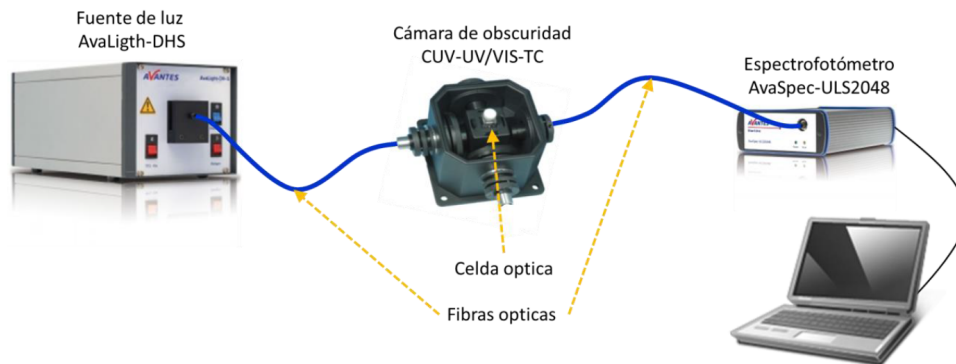


Figura 21 Arreglo experimental del equipo de análisis de espectroscopia UV-Vis

5.2.4 Cinética de reacción

La evaluación catalítica de los coloides bimetálicos se realizó adoptando la reacción modelo de reducción de 4-NP a 4-AP en exceso de NaBH_4 a 30°C , 2000 rpm y monitoreada por espectroscopia UV-Vis in situ utilizando el mismo equipo mencionado en la sección 5.2.3

Típicamente el protocolo de monitoreo de la cinética de reacción consiste en preparar la mezcla de reacción que incluye los reactivos (3.7mL de NaBH_4 0.1M y 10 μL de 4-NP 30mM) y monitorearla durante 15 minutos con el fin de evitar el oxígeno disuelto en la mezcla y cerciorar la limpieza del sistema, ya que la reacción no procede en ausencia de catalizador. Una vez que garantizamos la ausencia de cambio en la señal a 400nm correspondiente al 4-NP, se añade a la celda el catalizador, 50 μL para el catalizador AuAgX% y 100 μL del catalizador estabilizado en PVP (AuAgX%@PVP). El transcurso de la reacción se monitorea automáticamente mediante la grabación de un espectro cada 2 segundos hasta el consumo total del reactivo (señal a 400nm). Debido a que la reacción procede en un exceso de NaBH_4 , la cinética de reacción se estudia como de pseudo primer orden respecto al consumo del reactivo.

Inicialmente se parte de la ecuación de velocidad Ec. (1), la cual involucra el cambio de concentración del reactivo [A] correspondiente al 4-NP en el tiempo, la constante de velocidad aparente k_{app} y la concentración del reactivo elevado al exponente n el cual representa el orden de reacción.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{app}[A]^n \quad (1)$$

Puesto que se trata de una cinética de pseudo primer orden se toma $n=1$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k_{app} dt$$

$$-\ln[A] = k_{app} t + C \quad (2)$$

Aplicando las condiciones de frontera, $t=0$, $\Delta[A]=0$ y sustituyendo en la Ec. (2) tenemos:

$$-\ln[A] = C$$

$$-\ln[A] = k_{app} t - \ln[A_0]$$

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{app} t \quad (3)$$

A partir de la ecuación (3) se puede obtener el valor de la constante de velocidad aparente, la cual se estima a partir de una pendiente lineal de la intensidad relativa del pico característico del 4-NPt (A/A_0) en forma logarítmica, metodología aceptada y empleada en la literatura.

5.2.4.1 Análisis de componentes principales aplicado a la cinética de reacción.

En este trabajo, los espectros de UV-Vis colectados in situ durante la reacción de reducción del 4-NP en presencia de los coloides. Fueron sometidos al análisis de componentes principales (PCA). El método de PCA, considera las variaciones en la dimensionalidad completa de la sábana espectral obtenida por las mediciones de UV-Vis in situ, analizando solo a aquellos espectros que se están modificando con el tiempo (para las ecuaciones empleadas, ver Anexo A). La actividad catalítica de los coloides bimetálicos estabilizados en PVP aquí preparados fue estudiada bajo estas consideraciones.

6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Caracterización fisicoquímica de los coloides mono y bimetalicos

6.1.1 Potencial Z

Es importante garantizar la estabilidad coloidal de nuestras nanopartículas mono y bimetalicas, por lo que procedimos a medir su potencial zeta. Se puede observar en la *Figura 22* que todos los coloides se encuentran fuera del rango de inestabilidad (-30mV a 30mV ilustrada en naranja en la figura) y con potencial negativo atribuido a los aniones del citrato de sodio que rodean la partícula⁵⁷.

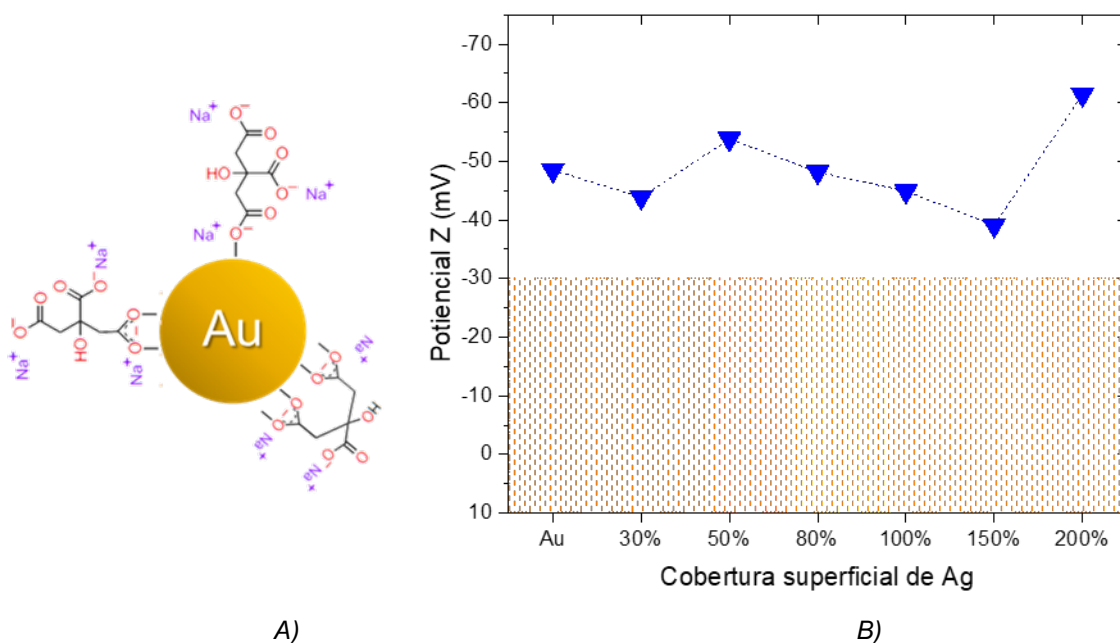


Figura 22 A) Formas de estabilización del citrato trisódico por medio del grupo acetato. B) Cambio del potencial Z de los coloides respecto al contenido de Ag.

Por otro lado, se puede notar que a contenidos altos y bajos de Ag no hay una tendencia marcada en el comportamiento del potencial. Esto puede ser atribuido a que la interacción partícula-citrato depende de la estructura y composición de la superficie.

De hecho, en la literatura no ha sido clara una correlación entre el valor de potencial y el contenido de Ag. En la *Tabla 5* se muestra una comparación entre valores de potencial Z para nanopartículas Au-Ag con distintos estabilizantes. Se puede ver que es común encontrar valores en el rango de inestabilidad debido a un estabilizador insuficiente como el extracto de *Commelina nudiflora L.*⁵⁸, o un desplazamiento del agente estabilizante debido a un agente reductor como el ácido ascórbico (*Berahir et al*)⁴⁸. Es por ello que el método de síntesis de los coloides bimetales con un solo agente reductor propicia efectivamente la estabilidad electrostática.

Tabla 5 Comparación del potencial Z entre bimetales Au-Ag

Muestra	Potencial Z (mV)	Estabilizante	Diámetro promedio (nm)	Referencia
Au-Ag Aleación	-17.2	Extracto de <i>Commelina nudiflora L.</i>	50	Kuppusamy ⁵⁸
Ag/Au core-shell	-27.77	---	10	Ibrahim ⁵⁹
Ag ₂₇ /Au ₁ core-shell	-31.5	Citrato trisódico/ácido ascórbico	75.2	Berahir ⁴⁸
Ag ₁₁ /Au ₁ core-shell	-20.9	Citrato trisódico/ácido ascórbico	55.2	
Au _{0.1} Ag _{0.9} Aleación	-47.6	Citrato trisódico	55	Chinh ⁶⁰
Au _{0.5} Ag _{0.5} Aleación	-46.3	Citrato trisódico	30	
Au _{0.8} Ag _{0.2} Aleación	-37.4	Citrato trisódico	50	
Au ₁ Ag ₀	-19.9	Citrato trisódico	25	

6.1.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS)

Para determinar la distribución de tamaños de partícula de los coloides se midió el diámetro hidrodinámico inicialmente. Primero se midieron las semillas de oro para determinar su tamaño promedio como lo muestra la *Figura 23*, se encontró una distribución unimodal cuya media se mantiene aproximadamente en 25nm lo cual refleja la reproducibilidad de la síntesis. Con base en esto, se procedió a modificar la superficie de estas semillas con los distintos contenidos de Ag.

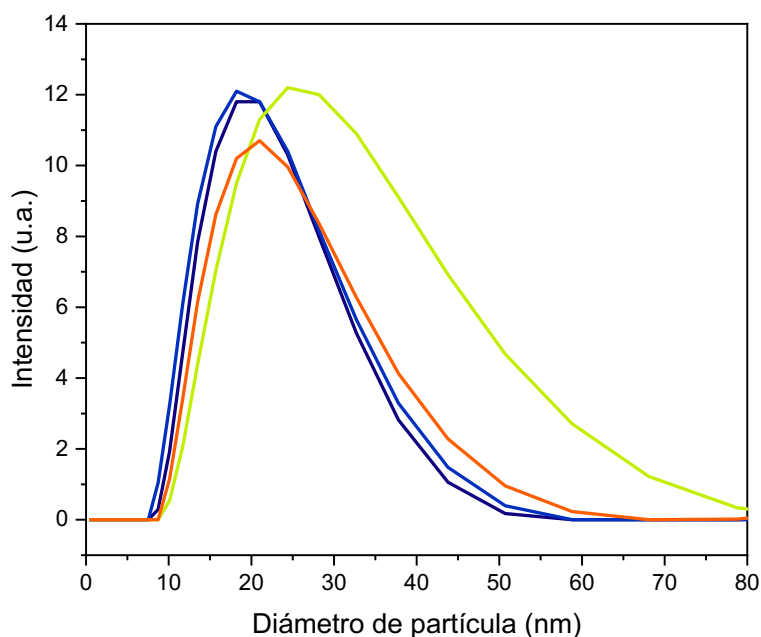


Figura 23 Distribución de tamaño de partícula para las semillas de oro

En la *Figura 24* se puede apreciar la distribución de tamaños para los coloides bimetalicos. Se observó que conforme aumenta el contenido de Ag la distribución, que permanece unimodal, se hace más amplia y corrida hacia diámetros más grandes en comparación con los de menor contenido de Ag. Esto puede ser atribuido a que las cantidades trazas de Ag no se depositan de manera equitativa para cada espécimen debido a las pequeñas diferencias de tamaño de semillas de Au. Lo que ocasiona que al depositarse la Ag sobre distintos tamaños de Au seeds, se abra la distribución.

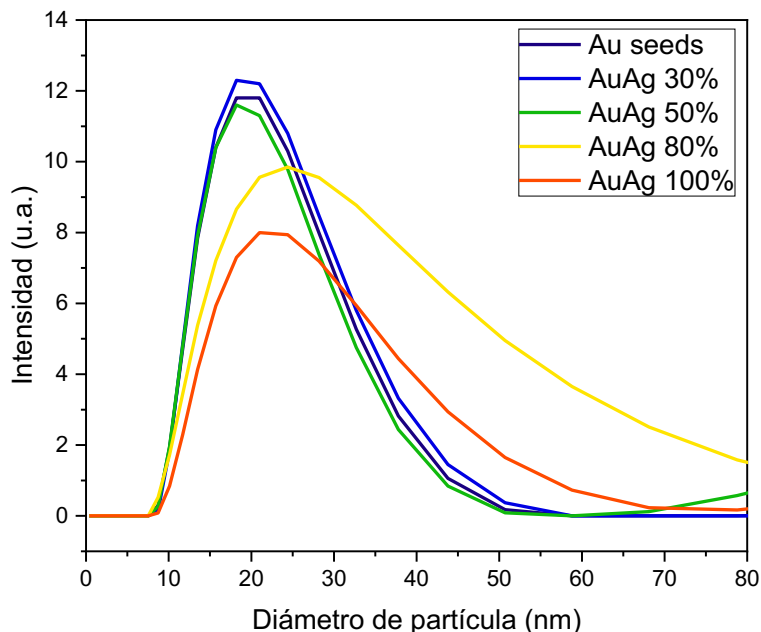


Figura 24 Coloides bimetálicos con distintas coberturas de Ag medidos por DLS.

Por otro lado, se encontró que el diámetro promedio incrementa ligeramente conforme aumenta la cobertura de Ag, dicho incremento llegó hasta 7nm para el coloide con el 100 de cobertura superficial de Ag respecto a las semillas de Au. Dicha tendencia se muestra en la *Figura 25. Monga y Bonamali Pal*⁶¹ (*Figura 26*), quienes a partir de semillas de Ag estabilizadas en PVP aumentan la cobertura del Au, reportando un aumento en el diámetro hidrodinámico de hasta 42nm. La diferencia entre el grado de cambio entre los coloides de *Monga* y los presentados en este trabajo radica en el contenido de cobertura superficial. Así pues, resulta congruente entonces que las cantidades de Ag depositadas en *Au seeds*, que son trazas en superficie, no generen un cambio dramático en el diámetro hidrodinámico. Una de las razones por las que se puede ver afectado el diámetro hidrodinámico, es el impacto de los grupos o agregados de nanopartículas presentes en la solución⁶². Dichos agregados de partículas son considerados por la técnica como si se tratara de una partícula de mayor tamaño y por lo tanto incrementa también su radio hidrodinámico. Por lo tanto, es necesario confirmar su tamaño real de partícula y su distribución por una técnica de análisis puntual.

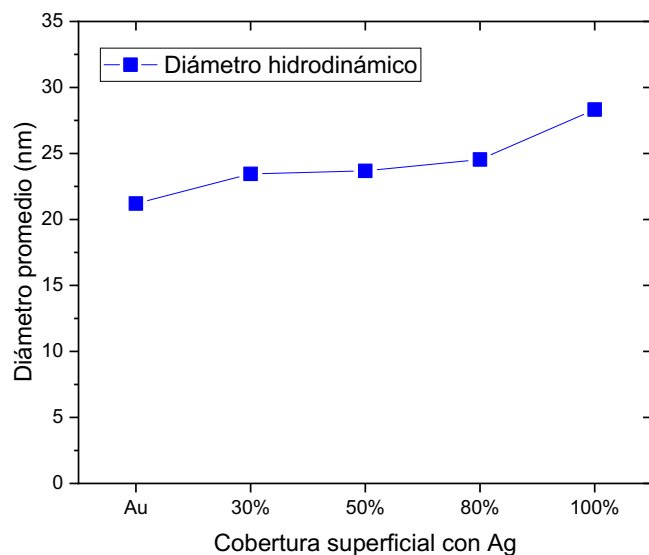


Figura 25 Comportamiento del diámetro hidrodinámico respecto a la cobertura de Ag

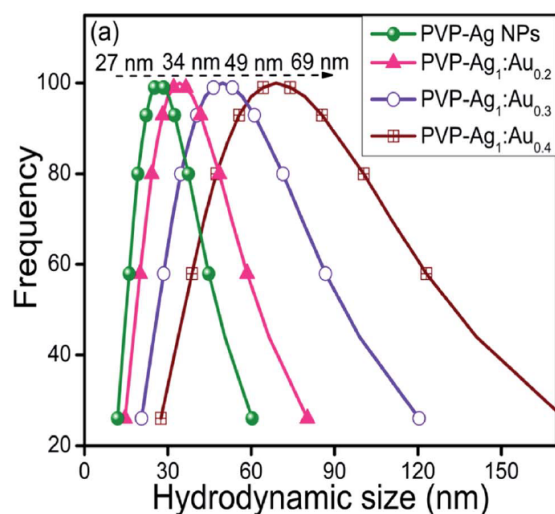


Figura 26 Distribución de tamaños de partícula para aleaciones AuAg estabilizadas en PVP⁶¹

6.1.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

6.1.3.1 Distribución de tamaño de partícula

Con el objetivo de estudiar la morfología y distribución de tamaños de partícula de los coloides bimetálicos estabilizados en PVP se examinaron las imágenes obtenidas por la técnica de HR-TEM. En la *Figura 27* se muestra una micrografía típica de nanopartículas de Au usadas como semillas, se puede apreciar que

presentaron morfología cuasiesférica, así como una distribución de tamaños centrada alrededor de 17nm.

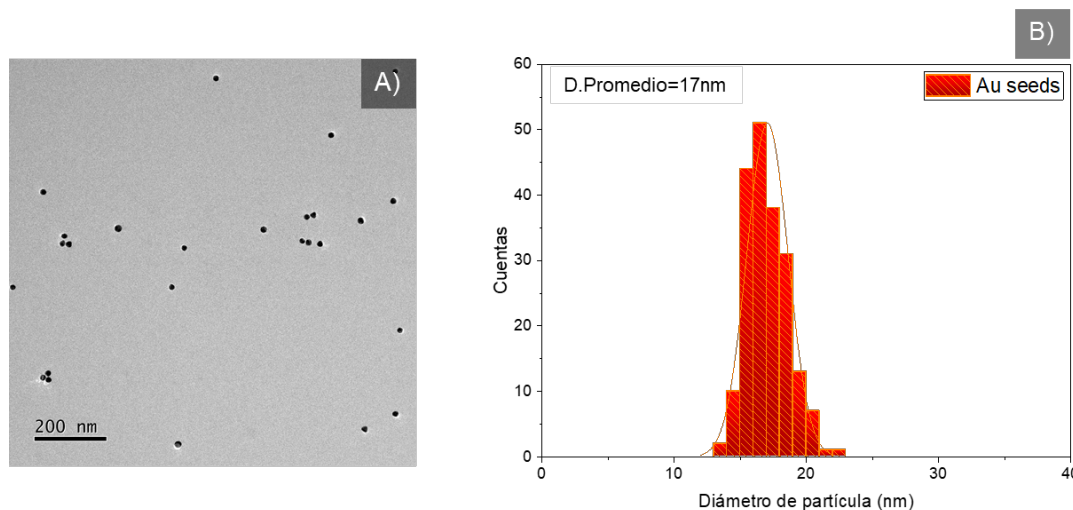


Figura 27: A) imagen HR-TEM de Au seeds. B) distribución de tamaño de partícula de la misma muestra.

En la *Figura 28* se muestran las imágenes obtenidas de alta resolución de todos los coloides bimetálicos estabilizados en PVP. Dentro de cada micrografía se muestran los histogramas de distribución de tamaños obtenidas para cada muestra. Se observó que la morfología cuasiesférica se mantuvo para todos los coloides sin diferencias mayores en tamaños respecto a las semillas iniciales. Se encontró que el tamaño promedio de cada muestra permaneció casi inalterado con una estrecha distribución unimodal entre 17 y 20nm principalmente. Sin embargo, se observó también que a medida que aumenta el contenido de Ag la distribución de tamaños se hace más amplia. Este resultado también soporta la reproducibilidad en la síntesis tanto de las semillas de Au como del proceso de depósito de Ag en su superficie.

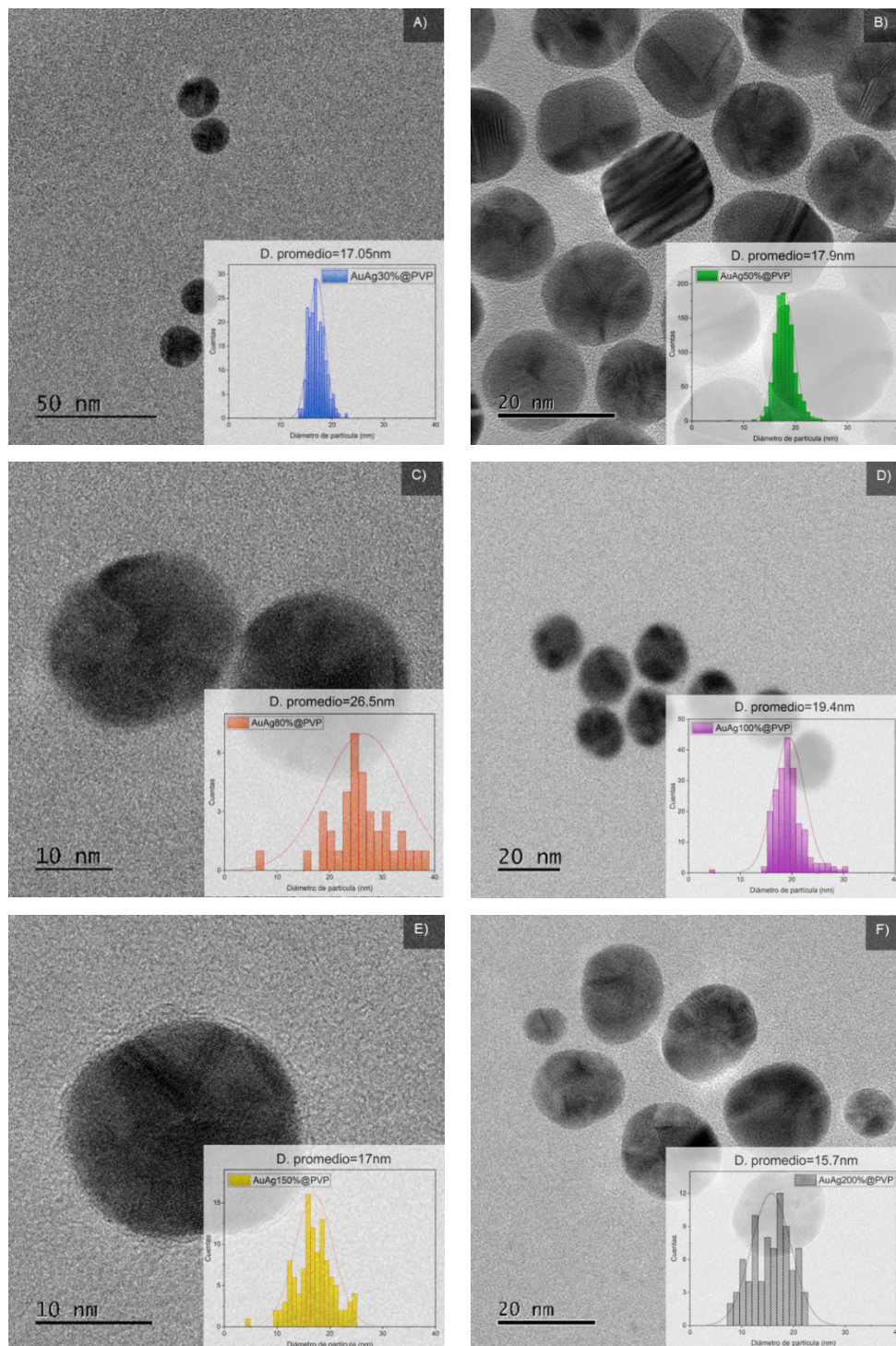
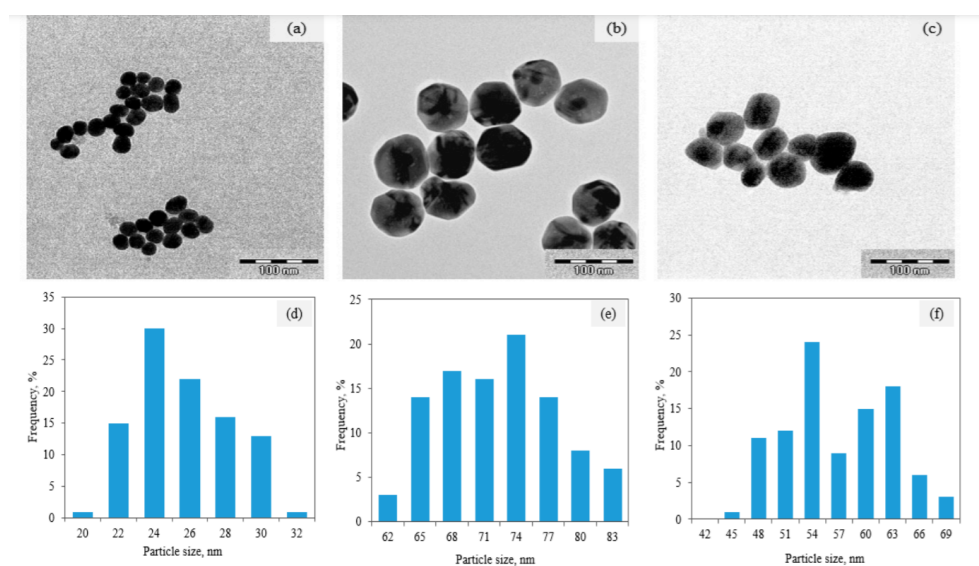


Figura 28: Imágenes típicas TEM de alta resolución de los coloides bimetálicos estabilizados en PVP con contenido de Ag de A) 30%, B) 50%, C) 80%, D) 100%, E) 150%, y F) 200%. Dentro de cada una, su respectiva distribución de tamaño de partícula. Cada gráfico representa entre 200 - 1000 especímenes medidos.

Se encontró que el depósito de trazas de Ag no afecta ni el tamaño promedio de nanopartícula, ni su forma. Esto coincide con los reportes de *Lori Pretzer*³⁷ para depósitos de cantidades trazas de Pd sobre Au NPs usadas como semillas. Este resultado era esperado, ya que para ver una modificación en tamaño, es necesario el depósito de grandes cantidades de Ag en la superficie de Au, como se muestra en los resultados de diversos autores^{48,63}, que a partir de semillas de Au similares con tamaño de 20 nm resultan en nanopartículas bimetálicas de 50 y 70 nm tras el depósito de grandes cantidades de Ag como se ve en la *Figura 29*.



*Figura 29. Imágenes TEM y su correspondiente distribución de tamaños para a) Au seeds b) Au₁Ag₂₇ c) Au₁Ag₁₁*⁴⁸

Por otro lado, comparando con los valores obtenidos por DLS, es evidente que hay una diferencia en los tamaños promedio obtenidos por HR-TEM. Dicha discrepancia radica en que DLS mide el diámetro hidrodinámico de partícula en bulto, el cual involucra el tamaño de la nanopartícula y las moléculas que la estabilizan, mientras que, en microscopía, la cual es una técnica de medición más puntual, vemos el diámetro real de las partículas sin tomar en cuenta el estabilizante. Así pues, se encontró que los valores de DLS son aproximadamente 30%±2% mayores que los de microscopía.

Por lo tanto, la técnica de DLS fue efectiva para tener una buena aproximación inicial de la distribución de tamaños de partícula y cuyos resultados fueron coherentes y complementarios a los de HR-TEM.

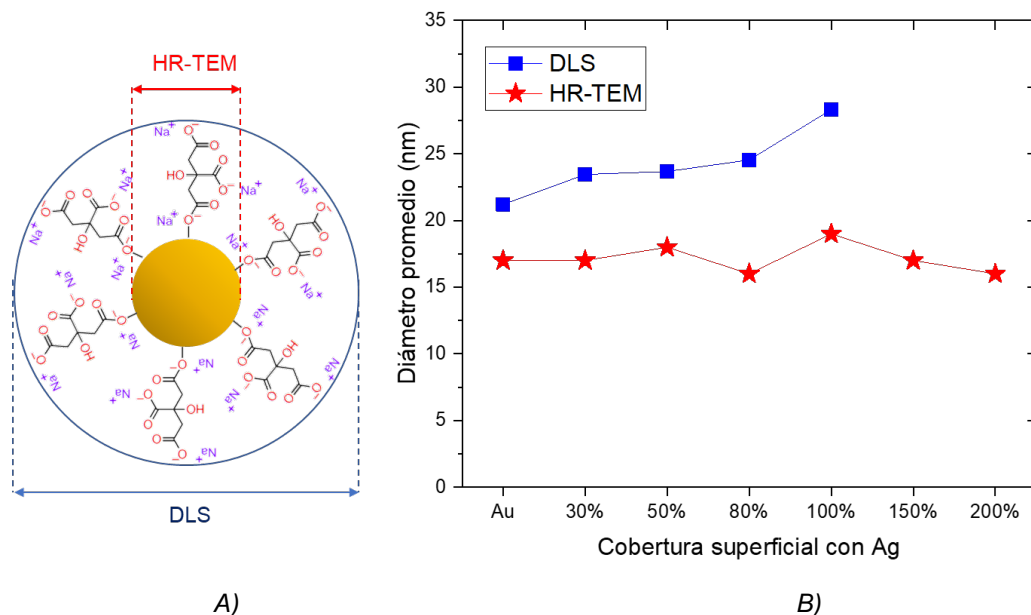


Figura 30 A) Esquemización de la diferencia entre el diámetro de partícula medido por HR-TEM y el diámetro hidrodinámico medido por DLS. B) Valores promedio de diámetro de partícula obtenidos por ambas técnicas de medición respecto al contenido de Ag en superficie.

6.1.3.2 Análisis de las distancias interplanares

Con el objetivo de confirmar la presencia de la Ag sobre las Au seeds se estudiaron las distancias interplanares en las muestras con menor y mayor cobertura de Ag. Se dilucidaron las distancias interplanares presentes en algunos sitios de las nanopartículas. En la Figura 31 se muestran los resultados obtenidos, se encontró que para la muestra AuAg30% hay únicamente distancias interplanares correspondientes a los planos (200) y (111) atribuidos al Au como lo indica la carta cristalográfica JCPDS 4-0784 mostrada en Tabla 6 y que coincide con reportados en la literatura⁶⁴ (Figura 32). Estas distancias se reproducen en las muestras al 50, 80 y 100% de cobertura de Ag.

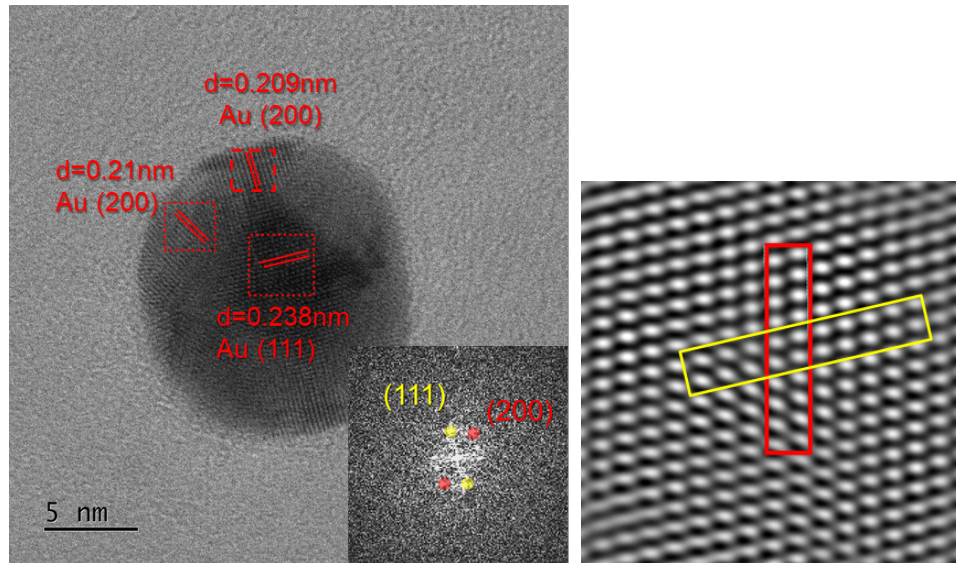


Figura 31 Distancias interplanares y planos cristalinos de la muestra AuAg30%. Dentro se muestra el correspondiente patrón de difracción.

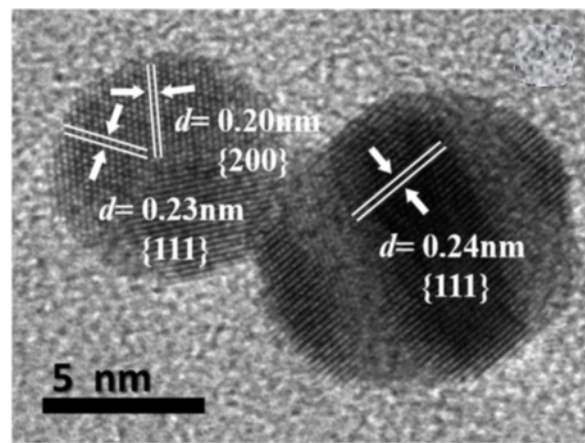


Figura 32 Micrografía HR-TEM mostrando la distancia interplanar para AuNPs⁶⁴

Tabla 6 Distancias interplanares y planos cristalográficos para Au (rojo) y Ag (azul)

Au JCPDS 4-0784		
Reflexión	d (nm)	(hkl)
1	0.2355	(111)
2	0.2039	(200)
3	0.1442	(220)
4	0.1230	(311)
5	0.1177	(222)

Ag JCPDS 4-0783		
1	0.289	(110)
2	0.236	(111)
3	0.204	(002)
4	0.167	(211)
5	0.144	(022)
6	0.123	(113)
7	0.118	(222)

Por el contrario en las muestras con 150 y 200% de cobertura de Ag (*Figura 33*), sí se encontró la presencia de los planos correspondiente a la Ag predominantemente, y que coinciden también con los reportados en la literatura⁶⁵ (*Figura 34*) y en las cartas cristalográficas de la plata. Cuando el contenido de Ag aumenta, entonces se favorece la formación de apilamientos de Ag en la superficie de Au. Se espera la deposición de Ag⁰ sobre la superficie de Au *seeds*, ya que la nucleación heterogénea se favorece energéticamente sobre la nucleación homogénea (que conduce a la formación de AgNPs)⁶⁶. Por esto, es posible proponer que las condiciones de síntesis de los coloides favorecen que, a bajos contenidos de Ag, este metal sea distribuido uniformemente en la superficie de Au, evitando la formación de agregados de Ag.

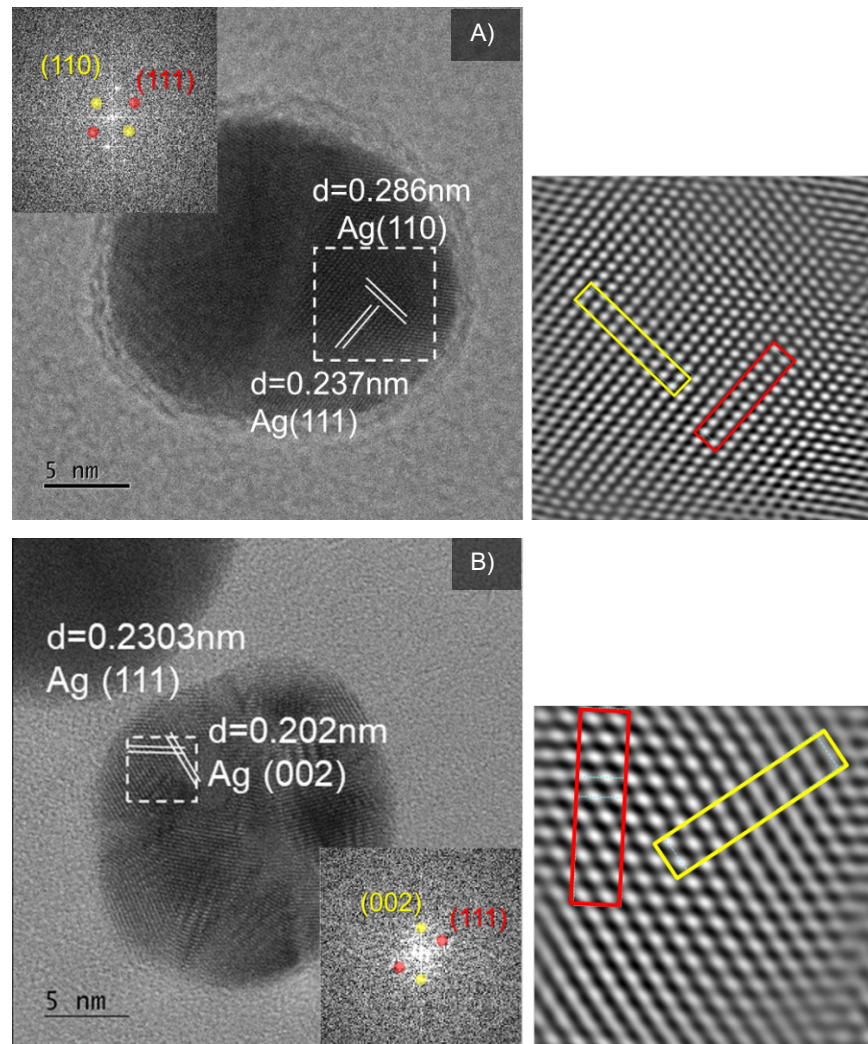


Figura 33 Distancias interplanares y planos cristalinos de las muestras A) AuAg150% y B) AuAg200%. Dentro de cada una se muestra el correspondiente patrón de difracción.

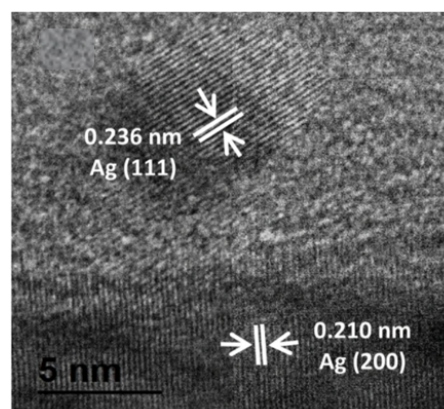


Figura 34 Imagen HR-TEM e identificación de las distancias interplanares para AgNPs⁶⁵

6.1.4 Espectroscopia UV-Vis

6.1.4.1 Efecto del contenido de Ag en la resonancia de plasmón superficial

Es bien sabido que la resonancia de plasmón superficial del Au puede desplazarse cuando su ambiente químico es afectado⁶⁷ (Figura 35), cuando se reduce drásticamente la distancia entre partículas, cuando incrementa su diámetro de partícula o cambia su razón de aspecto⁶⁸ (Figura 36).

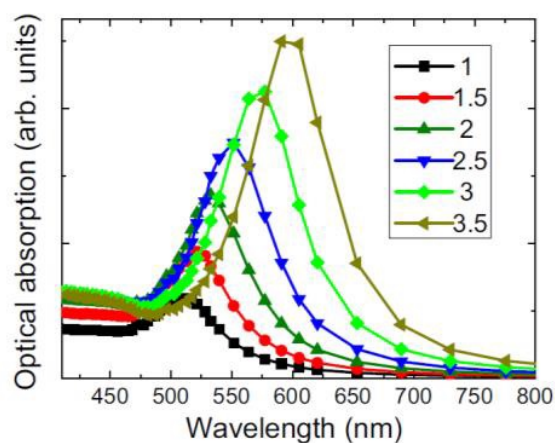


Figura 35 Espectros de absorción óptica para AuNPs con tamaño de 10 nm en un ambiente químico con diferentes funciones dieléctricas.

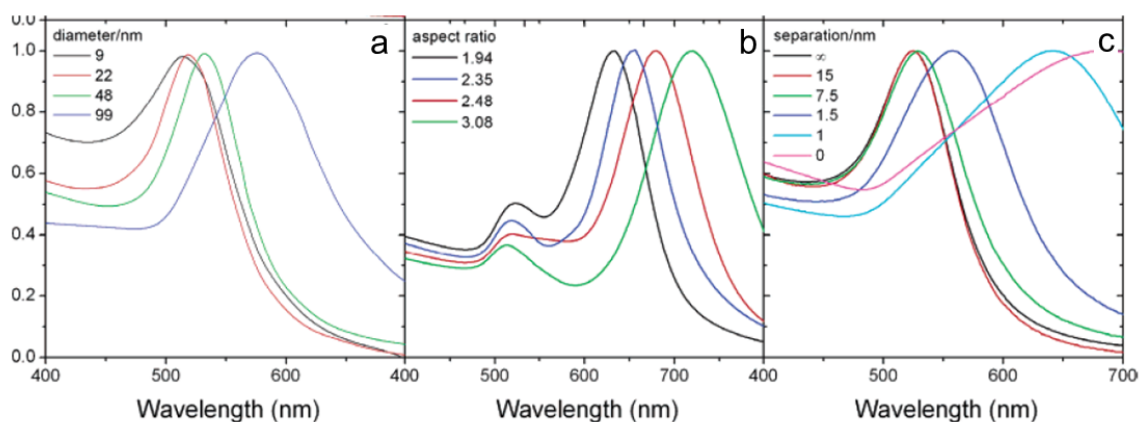


Figura 36 Factores que modifican el pico de resonancia de plasmón superficial para nanopartículas de oro: a) diámetro de partícula, b) razón de aspecto, c) separación de partículas

Comúnmente, en los reportes relacionados a nanopartículas bimetálicas Au-Ag, varios autores presentan el notable desplazamiento del plasmón superficial de Au cuando la Ag

es depositada en su superficie y viceversa afectando así el ambiente químico de las AuNPs (Figura 37)⁶⁹. El grado de desplazamiento del plasmón se correlaciona con la relación molar entre los metales.

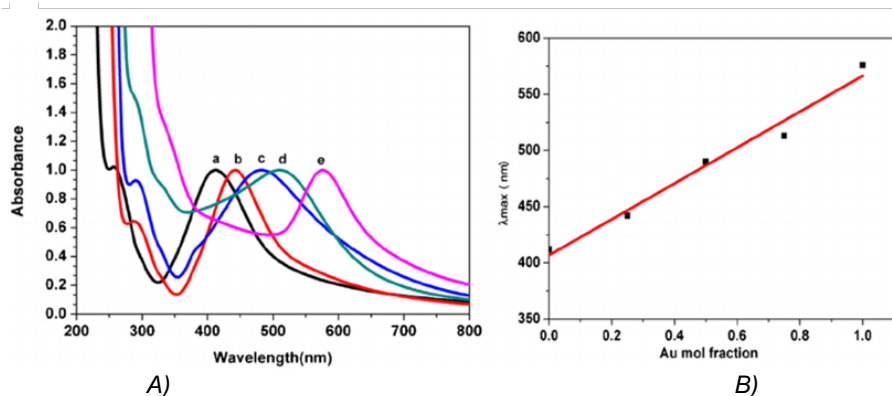


Figura 37 A) Espectros de absorción UV-visible de nanopartículas de aleación de Au-Ag, a: Ag, b: $Au_{0.25}Ag_{0.75}$, c: $Au_{0.50}Ag_{0.50}$, d: $Au_{0.75}Ag_{0.25}$, e : Au. B) gráfico lineal de las bandas de plasmón superficial vs razón molar de átomos de Au en aleación con Ag⁶⁹

Para estudiar el efecto del contenido de Ag sobre las Au seeds en sus propiedades ópticas bajo las cantidades trazas de Ag incorporadas, se midieron los coloides por espectroscopía UV-Vis. En la Figura 38 se muestran los espectros de absorbancia de los coloides libres y estabilizados en PVP. Todos los espectros se caracterizaron por una banda de absorbancia centrada alrededor de 520nm, atribuida al plasmón superficial del Au⁷⁰.

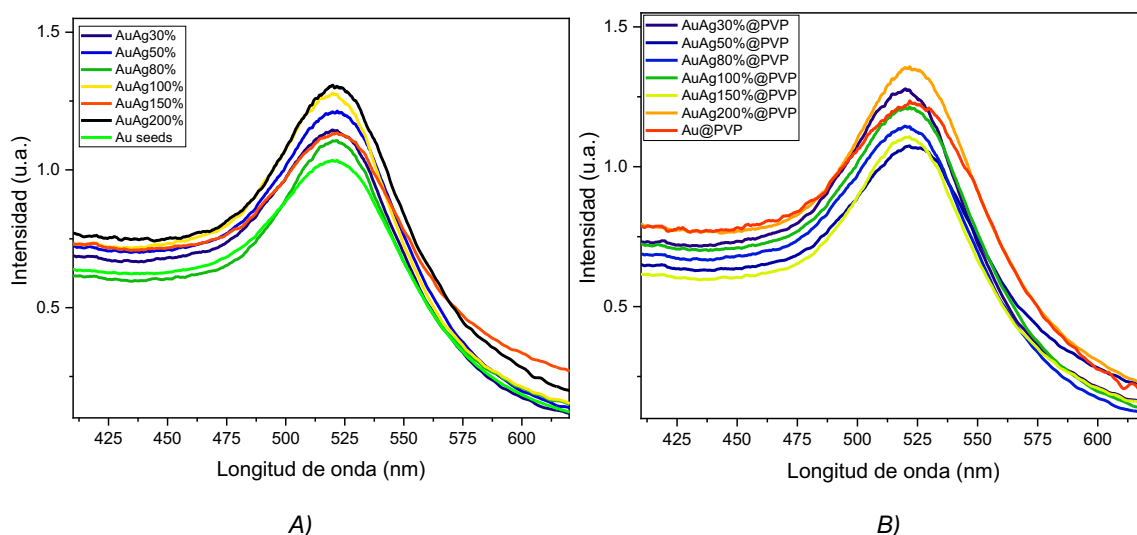


Figura 38. A) Espectro típico UV-Vis de los coloides libres AuAg X% y B) estabilizados AuAg X%@PVP

Se puede observar que todas las muestras se mantienen prácticamente en el mismo valor de pico de resonancia con diferencias de ± 1.1 nm. Esto concuerda con los resultados de

microscopia ya que no hay cambios dramáticos en tamaño de partícula y morfología y solo cambia el ambiente químico de las nanopartículas de Au por el incremento de la cobertura de Ag. En la *Figura 39* se puede observar una oscilación de la posición máxima de la banda del plasmón para todos los coloides bimetálicos con y sin PVP. Este fenómeno se atribuye a la alta dispersión de los átomos de Ag en la superficie de Au, cuya resonancia no logró desplazar el plasmón característico del Au hacia el azul ni siquiera para los coloides con mayor carga de Ag (150 y 200%).

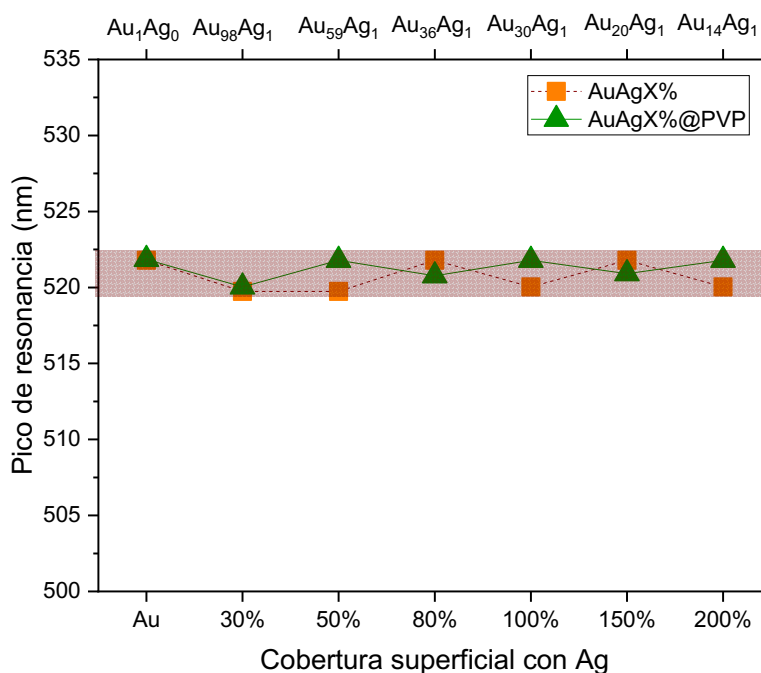


Figura 39. Comportamiento del pico de resonancia respecto al contenido de Ag.

Para corroborar hasta qué punto se genera un corrimiento significativo del plasmón superficial del Au, se procedió a incrementar la cobertura con Ag, con el mismo método de síntesis pero con razones molares Au:Ag comparables a las reportadas (*Figura 40*). Como se puede apreciar en la imagen, en contraste a la *Figura 39*, se muestra una tendencia de corrimiento hacia el azul a partir de la muestra Au_{1.96}Ag₁ de 7.32nm y a partir de ahí el desplazamiento es gradual para las demás muestras llegando hasta 495nm en la relación molar Au_{0.3}Ag₁. Cabe mencionar que las cantidades de Ag depositadas en las Au seeds no son trazas y forman un *core-shell* de Au@Ag a diferencia de las muestras inicialmente presentadas. Por lo tanto, es congruente no esperar un cambio dramático en la posición del plasmón de Au

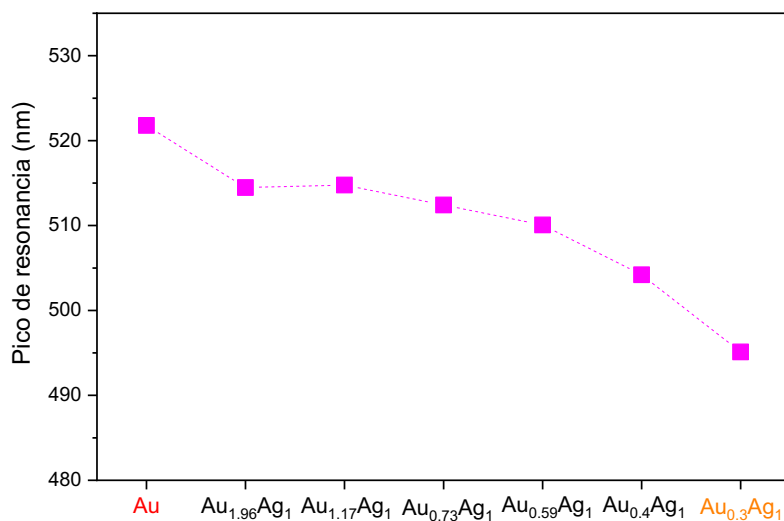


Figura 40: Comportamiento del pico de resonancia respecto al contenido de Ag para otro lote de coloides con razones molares comparables.

6.2 Evaluación catalítica de coloides mono y bimetalicos en la reducción de 4-NP a 4-AP

6.2.1 Coloides libres

El transcurso de la reacción de la reducción del 4-nitrofenol se ilustra en la *Figura 41A*, la cual representa una proyección 2D del consumo de la señal de absorbancia a 400nm atribuida al 4-nitrofenolato (flecha roja) y la eventual aparición de la señal a 300nm atribuida al 4-AP (flecha blanca). Se puede ver que para los 400 segundos de reacción hay un consumo total del reactivo. En la *Figura 41B*, se ilustran los cambios en el logaritmo natural de la absorbancia relativa respecto al tiempo correspondiente a la ecuación (3) para las Au seeds. Haciendo un ajuste lineal se obtiene el valor de la pendiente la cual es atribuido a la constante de reacción propia del catalizador.

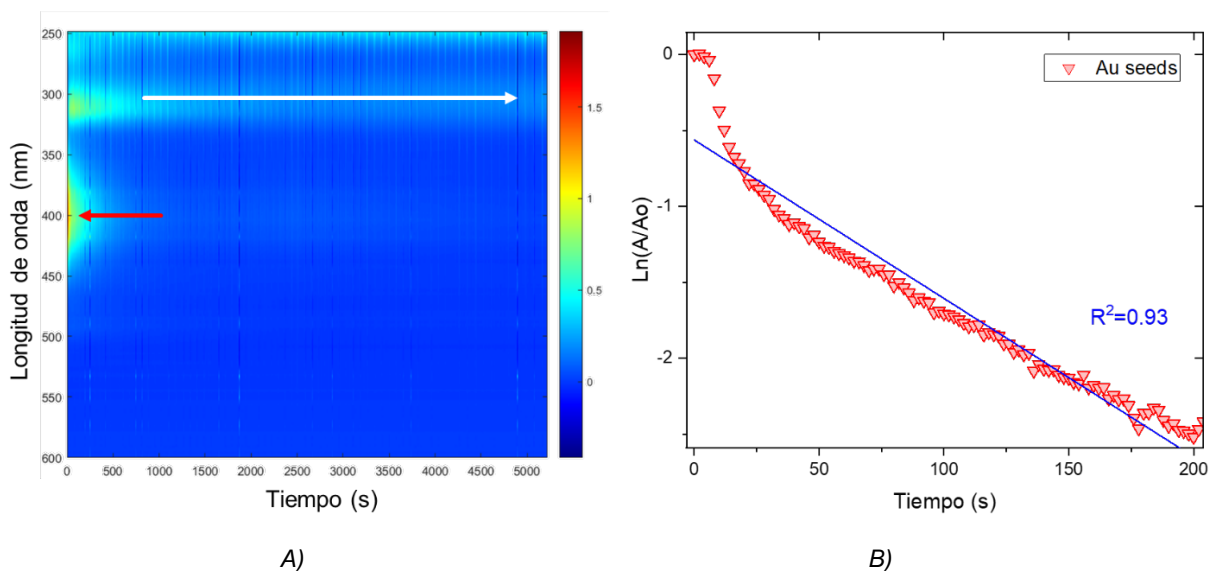


Figura 41 A) Proyección de la superficie del cambio en la señal de 4-nitrofenolato (400nm) y 4-aminofenol (300nm) durante su transformación catalítica en presencia de la muestra Au seeds monitoreada por espectroscopia UV-Vis in-situ. B) Cambios en la absorbancia a 400nm correspondiente al consumo de 4-NPt en forma logarítmica vs el tiempo de reacción para las semillas de Au.

A partir de los valores obtenidos de la constante de reacción para cada coloide y para tener un valor más general que considere también los moles de catalizador en la cubeta, así como la dispersión del metal, se realizó el cálculo de su actividad catalítica en valores de TOF el cual considera lo anterior mencionado. Dichos cálculos se realizaron tomando en cuenta las siguientes ecuaciones.

$$TOF = \frac{\text{Parámetro de actividad (K)}}{\text{Dispersión}} \quad (4)$$

$$\text{Dispersión} = \frac{8 * \text{Radio atómico de Au}}{\text{Diámetro de } np} \quad (5)$$

$$P. \text{ de actividad } K = \frac{kapp}{\text{Contenido de metal en la celda de reacción}} \quad (6)$$

En la Figura 42 se muestran los valores de TOF obtenidos para los coloides mono y bimetalicos. Se puede apreciar que hay una dependencia del nivel de actividad

con la cobertura superficial de Ag. Se encontró una curva en la cual, el coloide con cobertura al 50% presentó el valor máximo, el cual incrementó a 1.9 en valores de TOF, y para contenidos mayores una menor actividad.

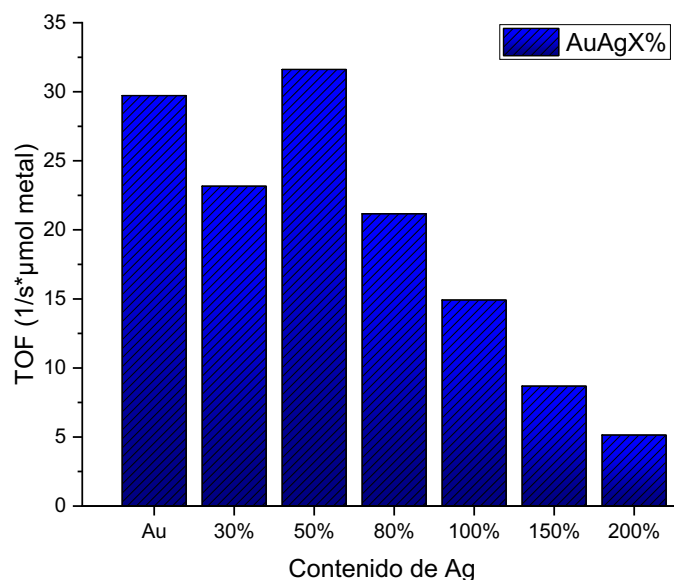


Figura 42 Valores TOF estimados para cada coloide mono y bimetálico con distintas coberturas de Ag.

Este fenómeno se atribuye al efecto sinérgico entre el Au y la Ag (mencionado en la sección 2.4) ante esta cobertura que propicia el mejoramiento de los sitios activos para la conversión catalítica del 4-NPt. Este atributo de los coloides bimetálicos se ha visto también en catalizadores Au-Pd (Figura 16), Lori Pretzer explica un efecto electrónico entre el Au y el Pd de la superficie que mejora las entalpías de adsorción de los reactivos³⁸. Como se había mencionado, visto desde la perspectiva de la transferencia de electrones de la Ag al Au ilustrada en la Figura 43, la disminución de la actividad catalítica para las coberturas 80, 100, 150 y 200% sugieren una pérdida de las interfaces Au-Ag ricas en electrones debido al incremento de Ag en superficie. Sin embargo, los resultados de microscopía solo confirman la presencia única de la Ag para las coberturas 150 y 200% por lo que la pérdida de actividad catalítica sugiere aglomeración de las nanopartículas durante la reacción debido a la incorporación de la Ag.

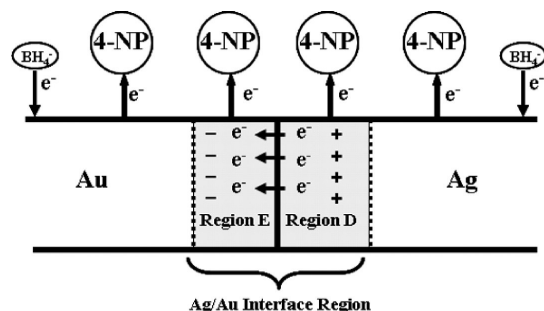


Figura 43 Diagrama de la interfaz bimetálica Au-Ag⁵⁰

6.2.2 Efecto de la estabilización de los coloides en PVP

Para ver el efecto de la estabilización de los coloides en la actividad catalítica se evaluó bajo la misma reacción de prueba. En la *Figura 44A* se presenta el transcurso de reacción para el coloide AuAg30%@PVP así como los cambios del logaritmo de la absorbancia relativa vs el tiempo, se encontró que a los 75s prácticamente todo el reactivo fue consumido. Lo cual apunta a que los coloides al 30% al estabilizarse en PVP tienen un consumo más rápido del reactivo que los no estabilizados. A partir de la *Figura 44B*, se extrajo el valor de la pendiente que representa la constante de reacción aparente para todos los coloides.

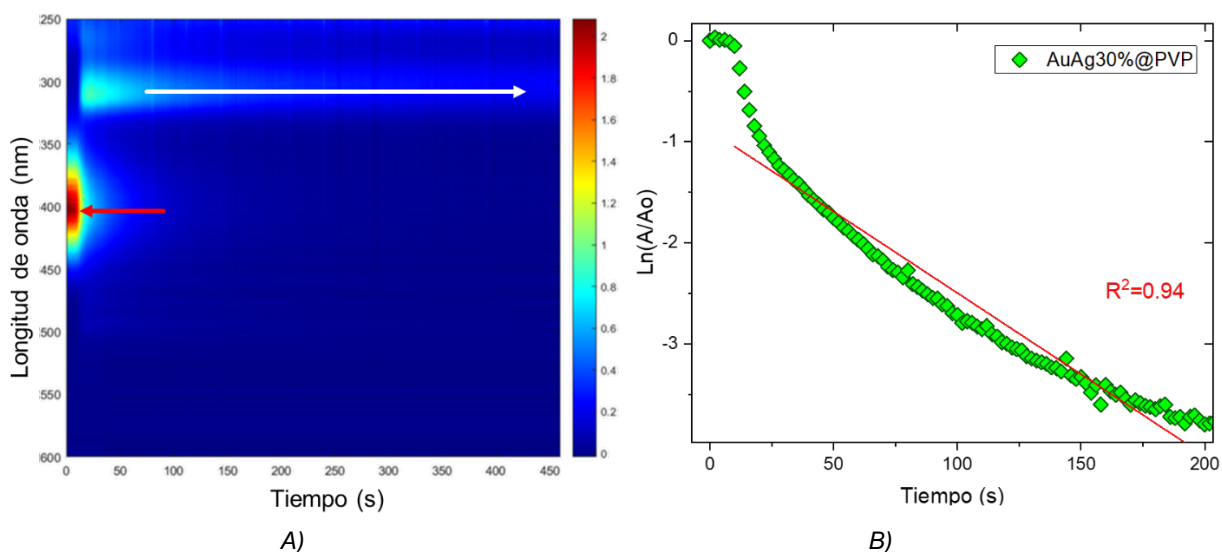


Figura 44 A) Proyección de la superficie del cambio en la señal de 4-NPt (400nm) y 4-AP (300nm) durante su transformación catalítica en presencia de la muestra AuAg@30%@PVP monitoreada por espectroscopia UV-Vis in situ. B) Cambios en la absorbancia a 400nm correspondiente al consumo de 4-NPt en forma logarítmica vs el tiempo de reacción para la misma muestra.

Se repitió el proceso de cálculo de TOF mencionado en la sección anterior para una mejor apreciación de actividad catalítica para todos los coloides estabilizados. En la *Figura 45* se muestran los valores obtenidos y su comparación con los coloides no estabilizados.

Para los coloides estabilizados tenemos valores superiores a los coloides libres y con un máximo, nuevamente, en el coloide al 50%, esto puede ser atribuido a que el PVP evita fenómenos de aglomeración durante la reacción debido a que las cadenas poliméricas de PVP se comportan como una barrera física que impide la agregación de partículas y por ello permite ver el valor real de actividad catalítica. Para los coloides superiores al 80% no se vio el mismo efecto de estabilización a excepción del coloide al 200% el cual si mejoró su actividad hasta en 4 veces al estabilizarse en PVP.

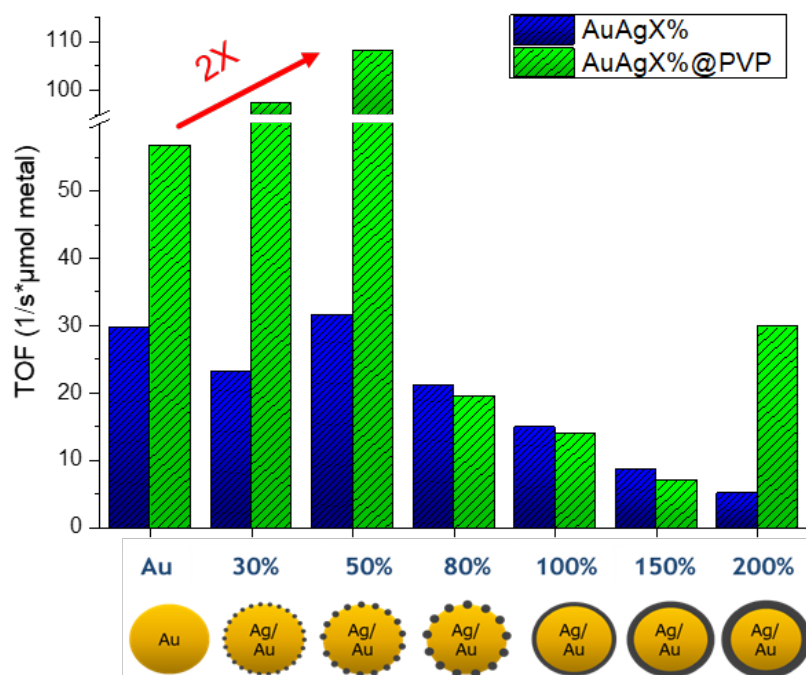


Figura 45. Valores TOF estimados para cada coloide mono y bimetálico tanto libre (barras azules) como estabilizado (barras verdes) en PVP los dibujos debajo del porcentaje representan una esquematización de las nanopartículas.

Por otro lado, hay numerosos reportes en la literatura donde se evalúa la actividad catalítica de coloides Au-Ag en la reducción de 4-NP, en la *Tabla 7* se muestra la comparación entre dichos catalizadores y sus valores de TOF.

Tabla 7 Valores de k_{app} , K , dispersión y TOF para catalizadores Au-Ag en la reducción de 4-NP a 4-AP

Catalizador	Relación molar NaBH ₄ :4-NP	Tamaño de partícula (nm)	Razón molar Ag: Au	Contenido de metal en la celda de rxn (mol)	k_{app} (1/s)	K (1/s* μ mol metal)	Dispersión	TOF (1/s* μ mol metal)	Referencias
Au		16.9	0:1	2.42x10 ⁻⁸	0.079	1.71224	0.0681	29.72	
Au@PVP		16.9	0:1	2.42 x10 ⁻⁸	0.02545	3.26575	0.0681	56.69	
AuAg30%@PVP		17.05	1:98	1.21 x10 ⁻⁸	0.06838	5.61644	0.0675	97.50	
AuAg50%@PVP		17.9	1:59	1.214 x10 ⁻⁸	0.07555	6.21967	0.0643	107.98	
AuAg80%@PVP	1233.3:1	26.5	1:36	1.23 x10 ⁻⁸	0.01384	1.12464	0.0434	19.52	Este trabajo
AuAg100%@PVP		19.4	1:30	1.235 x10 ⁻⁸	0.01	0.80965	0.0593	14.05	
AuAg150%@PVP		17	1:20	1.24 x10 ⁻⁸	0.00502	0.40237	0.0677	6.98	
AuAg200%@PVP		15.7	1:15	1.26 x10 ⁻⁸	0.02165	1.71833	0.0733	29.83	
Au@Ag	333.3:1	55.2	27:1	7.1 x10 ⁻⁸	0.01033	0.1455	0.0208	6.99	Berahir et.al ⁴⁸
Au@CTAB	500:1	13	0:1	12.8x10 ⁻⁸	6.1 x10 ⁻³	0.488	0.094	5.17	Fenger ⁷¹
Au-Ag	114.28:1	6	4:1	1.8 x10 ⁻⁸	0.012	0.666	0.192	4.82x10 ⁻⁴	Tao ⁷²
Ag	30:1	40	1:0	4.7x10 ⁻⁶	2.33 x10 ⁻³	4.9 x10 ⁻⁴	0.03	0.016	Albonetti ⁷³

Como se puede apreciar en la tabla nuestros valores de TOF son bastante competitivos prácticamente bajo el mismo orden de magnitud del contenido de catalizador inyectado a la celda de reacción, la diferencia principal entre ellos es que la modificación parcial de las Au seeds con trazas de Ag en su superficie mejora su actividad catalítica superando a las monometálicas. Aunado a esto, el rango de tamaños (~18nm) que presentan las muestras presentadas en este trabajo mejora aproximadamente 3 veces la dispersión en comparación con los presentados por *Berahir et al*, cuyos catalizadores core-shell presentan tamaños de 55.2nm lo cual se ve reflejado en la no tan buena dispersión.

6.2.3 Análisis cinético avanzado

Al inspeccionar cada una de las sábanas espectrales de las reacciones, se encontró una peculiaridad en la zona del pico del producto. Originalmente la intensidad del pico en 300nm no es acorde al valor esperado (~ 0.24 u.a.), como se explicó en la sección 1.5, el coeficiente de extinción del 4-AP al ser menor que el del 4-NP, baja su intensidad aproximadamente en 10X, es por ello por lo que una señal tan prominente llama la atención. Por otro lado, los puntos isobésticos no se encontraron definidos en 245 y 330nm para algunas muestras.

Como se puede ver en la *Figura 46*, en la izquierda se presenta la sábana espectral en 2D de la muestra AuAg30%, se nota que no están definidos los puntos isobésticos y que hay una señal atípica no centrada en 300nm, misma que crece en intensidad superando hasta cuatro veces el valor esperado de absorbancia y que posteriormente se consume con el transcurso de la reacción (*Figura 46B*).

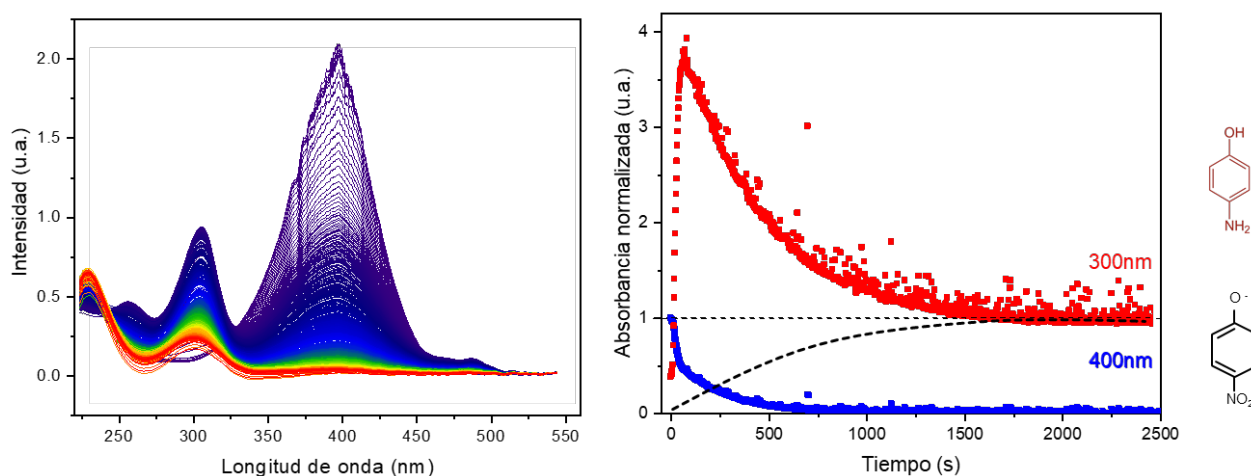


Figura 46 A) Sábana espectral de la reducción de 4-NP en el tiempo. B) Cambios en la absorbancia a 300 y 400nm durante la reducción catalítica de 4-NP sobre los núcleos bimetalicos de AuAg30% la línea punteada azul representa el transcurso de reacción esperado.

De hecho este fenómeno se dio solamente en algunas coberturas de Ag. En la *Figura 47* se muestran proyecciones 2D del transcurso de la reacción en el tiempo de las muestras al 30 (izquierda) y 200% (derecha). Es notable que la muestra con cobertura superficial de Ag de 30% presenta una señal de absorbancia prominente en 300nm en contraste con el coloide al 200%. Este fenómeno peculiar motivó a

inspeccionar reportes de similitudes en la literatura de espectros para catalizadores Au-Ag y comparar resultados.

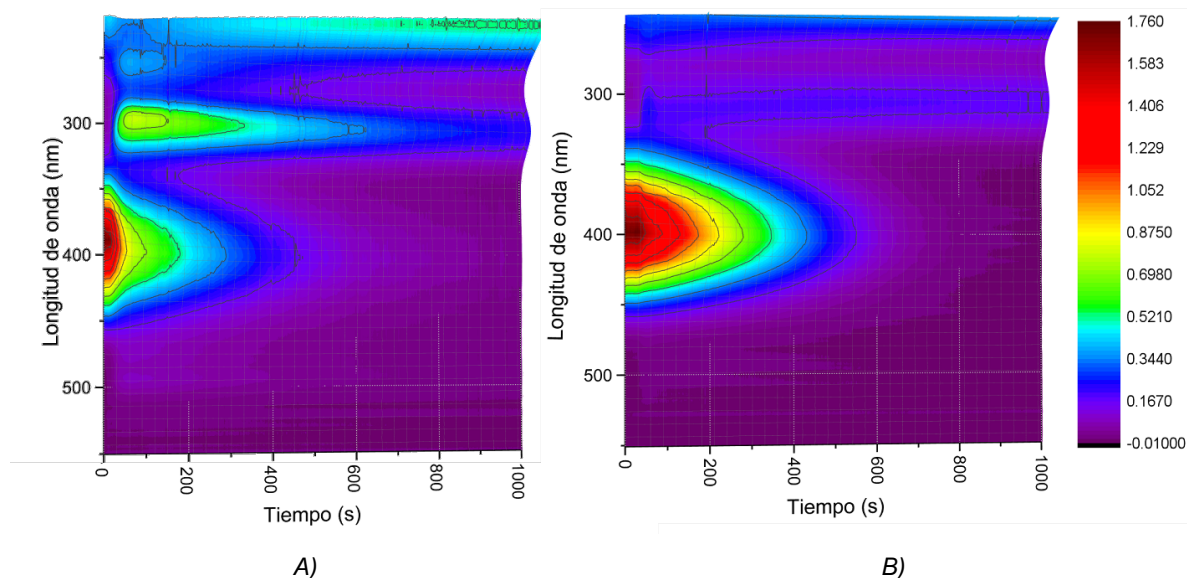


Figura 47 Comparación del efecto del Au y Ag en la producción del compuesto intermedio para las muestras A) AuAg30% y B) AuAg200%.

En la *Figura 48* se ilustran tres ejemplos de lo recopilado en la literatura. Se puede notar que la naturaleza química del catalizador tiene un efecto en la reacción y que se puede apreciar en los espectros UV-Vis. Por ejemplo, para catalizadores de AgNPs⁷⁴ se encontró un transcurso típico de reacción con puntos isobéuticos bien definidos, los picos están centrados donde corresponden en 300 y 400nm y con intensidades congruentes. Sin embargo para ciertos catalizadores de Au⁷⁵ y AuPd⁷⁶, la señal asignada al 4-AP se muestra más intensa que la señal esperada y que no se encuentra centrada en 300nm, misma que no permite la formación clara de puntos isobéuticos.

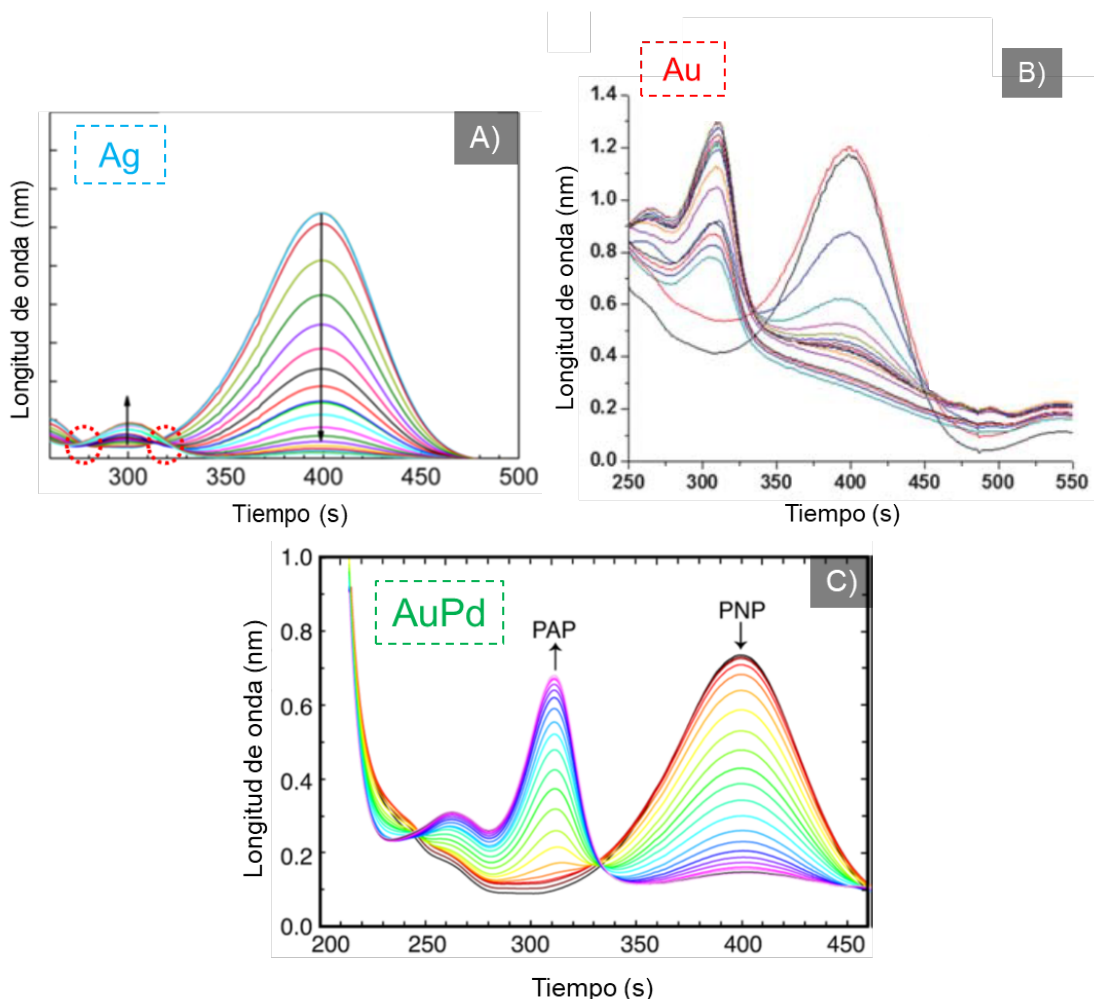


Figura 48 Distintos espectros UV-Vis de la reducción de 4-NP en presencia de catalizadores basados en nanopartículas de A) Ag^{74} , B) Au^{75} y C) AuPd^{76}

Para estudiar mejor el desempeño del catalizador se realizó un análisis cinético avanzado en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) en Ensenada Baja California con ayuda del Dr. Serguei Miridonov. Dicho estudio se trata de un análisis de componentes principales que analiza los datos de la reacción (reducción de 4-NP a 4-AP) y discierne las componentes que están cambiando en el tiempo, en la Figura 49 se ilustran los espectros encontrados. La señal del 4-NP en azul, 4-AP en amarillo y una tercera en rojo, la cual coincide mucho con el espectro mostrado en la Figura 50 y los mostrados con anterioridad en la Figura 48B y C. En estudios recientes de Simakov et al^{14,15} atribuyen esta señal al 4,4-azobisfenolato, compuesto que participa en el mecanismo de reacción y cuya molécula es muy parecida al azobenceno.

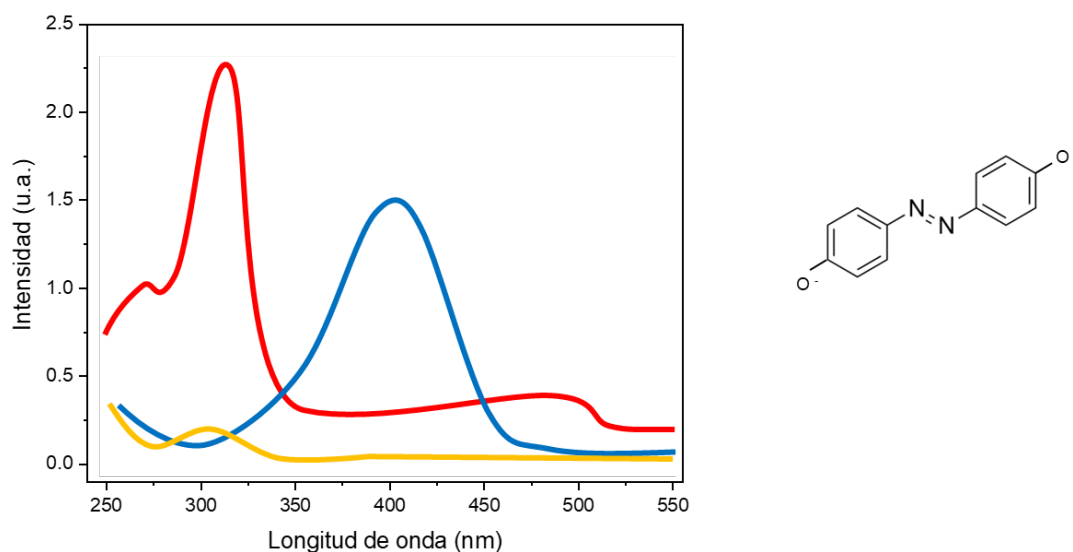


Figura 49 Espectros UV-Vis correspondientes al 4-NP en azul (reactivo), 4,4-azobisfenolato en rojo (intermediario) y el 4-AP en amarillo (producto).

Esta fue la motivación para revisar en la literatura un espectro de absorbancia que se adecue a los intermediarios reportados por cromatografía (sección 1.5).

Se encontró que el espectro del Azobenceno (Figura 50) tiene un espectro muy parecido al que aparece en las reacciones, sin embargo hasta el momento no hay reportes que hablen sobre su aparición en la reducción de 4-NP.

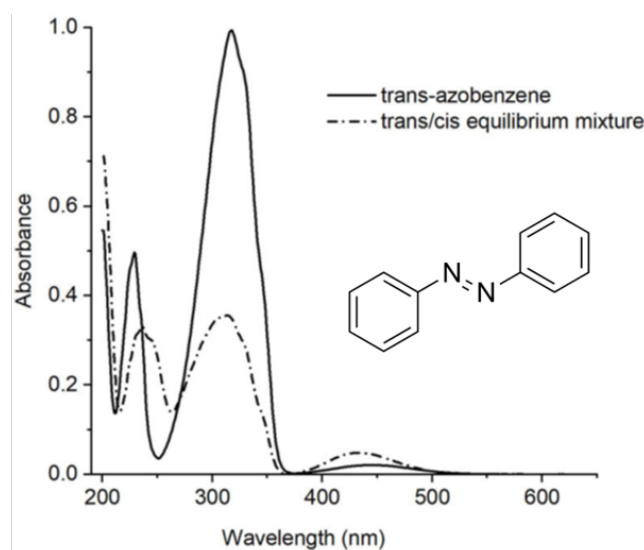


Figura 50 Espectro UV-Vis del Azobenceno⁷⁷

A partir de los resultados encontrados por PCA se hizo el análisis basado en la propuesta de mecanismo cinético de Simakov (Figura 51) con el fin de estudiar el efecto de la cobertura superficial de Ag en los coloides sobre el mecanismo de reacción. En el anexo A se ilustran las ecuaciones cinéticas empleadas por el método. El mecanismo cinético propuesto involucra lo siguiente:

1. Reducción directa de 4-NP a 4-AP (k_1)
2. Conversión del 4-NP a 4,4-Azobisfenolato adsorbido (a través de la condensación de los intermediarios, k_2)
3. La reducción del 4,4-Azobisfenolato adsorbido a 4-AP (k_3).

Las constantes k_4 y k_5 involucran la desorción y readsorción del azocompuesto sobre la superficie metálica respectivamente, este proceso que se da en tiempos muy cortos no es posible detectarlo por la técnica de medición aquí empleada, por lo cual solo las constantes detectables (k_1 , k_2 y k_3) son discutidas a fin de estudiar el efecto de la cobertura de Ag en el mecanismo de reacción.

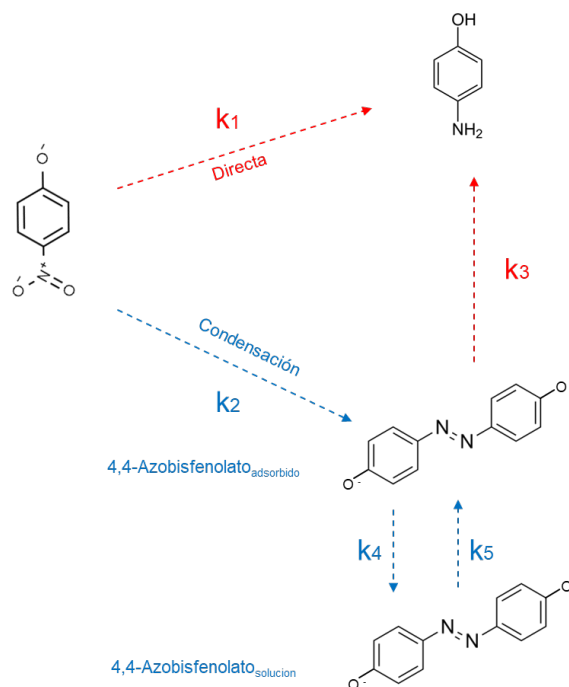


Figura 51 Modelo cinético avanzado propuesto por Simakov

Los valores de las constantes de velocidad de los pasos descritos en el esquema de reacción presentado fueron estimados en base al modelo matemático. Dichos valores de constante de velocidad se ilustran en la *Figura 52*.

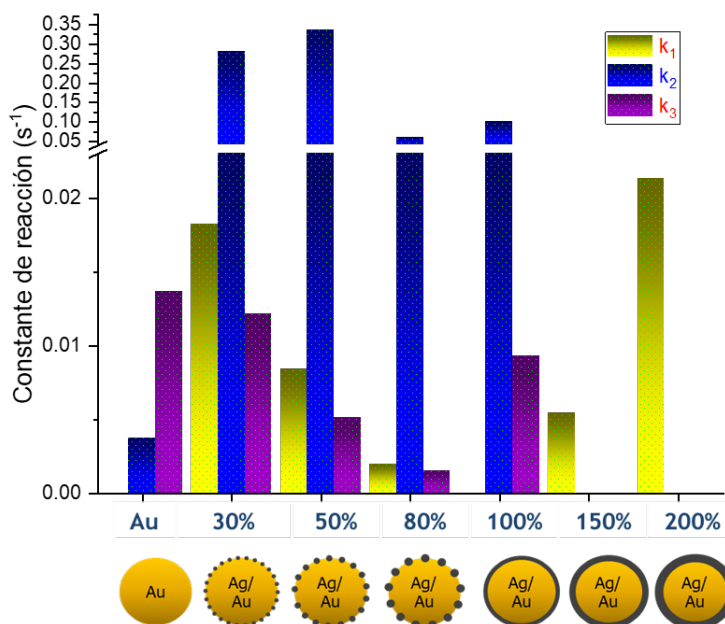


Figura 52 Resultados del análisis computacional para las constantes de velocidad para los coloides bimetálicos estabilizados en PVP

Respecto a la conversión directa del 4-NP a 4-AP ilustrada en barras amarillas, se encontró que el coloide al 200% tiene el valor más alto de constante de velocidad k_1 seguido del 30%, mientras que para otros coloides su constante k_1 no fue tan alta. Por otro lado, para la ruta de condensación ilustrada con barras azules (condensación) y moradas (reducción) en el gráfico, la muestra con el 50% de cobertura presentó la constante k_2 más alta para producir el compuesto intermediario, sin embargo una no tan buena k_3 que se traduce en una menor constante de velocidad para reducir el intermediario. Lo mismo se encontró para el coloide al 80 y 100%.

A su vez como habíamos visto con anterioridad las muestras al 150 y 200% solo mostraron preferencia por la ruta directa sin producción de intermediario, siendo el 200% el más eficaz de todos para producir el 4-AP, esto resulta congruente con lo

encontrado en la literatura puesto que ante esta cobertura se garantiza una superficie rica en Ag que proporciona las propiedades monometálicas.

Finalmente, se corrobora que el efecto sinérgico del coloide AuAg50% presenta los valores más altos de constante de reacción en este análisis de componentes principales así como en el método convencional.

Se encontró una relación entre la velocidad de reacción y el contenido de Ag decorando la superficie de Au *seeds*, así como su efecto en el mecanismo de reacción en la reducción de 4-NP a 4-AP. El análisis cinético convencional reveló que el coloide de AuNPs decoradas al 50% de su superficie con Ag y estabilizadas en PVP, se caracteriza con los valores más altos de actividad catalítica en términos de k_{app} y TOF. Mientras que el análisis cinético avanzado asistido por PCA reafirmó el destacado desempeño del coloide al 50% atribuido a la rápida formación del compuesto intermediario en su superficie.

- Se encontraron las condiciones para la síntesis reproducible de los coloides Au-Ag, mono y bimetalicos, y su estabilización en PVP.
- La incorporación de trazas de Ag no afecta el tamaño promedio de partícula, sin embargo, se amplía la distribución de tamaños conforme aumenta el porcentaje de cobertura.
- Las coberturas con Ag mayores al 100% favorecen la detección efectiva de las trazas de Ag sobre las Au *seeds* por análisis de las distancias interplanares. En coberturas menores al 100% se requiere análisis más avanzados para su confirmación (estado químico y mapa de elementos).
- El plasmón de resonancia superficial del Au no se vio afectado por la incorporación de las trazas de Ag.
- Se encontró una curva donde se muestra la dependencia de la actividad catalítica (TOF) respecto al porcentaje de cobertura de Ag. La presencia de PVP sobre los coloides confiere estabilidad evitando la aglomeración de partículas permitiendo ver su actividad catalítica real. Los coloides bimetalicos superaron hasta dos veces la actividad catalítica de los coloides monometalicos.

-
- ¹ Henry M. Leicester, "Jöns Jacob Berzelius" Dictionary of Scientific Biography, vol. 2 (1970), pp. 90–97
- ² Andreas S. Bommarius *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering Biocatalysis: A Status Report* (2015) 6:1, 319-345. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-061114-123415.
- ³ Cui, X., Li, W., Ryabchuk, P. et al. *Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts*. *Nat Catal* 1, 385–397 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0090-9>.
- ⁴ Lichen Liu, Avelino Corma *Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles* *Chemical Reviews* 2018 118 (10), 4981-5079. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00776
- ⁵ H.E. Avery *Basic reaction Kinetics and mechanisms*. 2002)
- ⁶ Rawewan Klaewkla, Matthias Arend y Wolfgang F. Hoelderich *A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems*. *Mass Transfer - Advanced Aspects* 2011
- ⁷ Jong, K. P *Synthesis of solid catalyst*. Wiley CH, Verlag GmbH and Co. KGaA, . (2009) 401.
- ⁸ Grand view research, *Catalyst Market Size & Share, Industry Report, 2020-2027*. 2020,115
- ⁹ Mishra, Ajay Kumar (2014). *Application of Nanotechnology in Water Research (Mishra/Application) || Reduction of 4-Nitrophenol as a Model Reaction for Nanocatalysis*. 2014, 333-405
- ¹⁰ Hervés, Pablo; Pérez-Lorenzo, Moisés; Liz-Marzán, Luis M.; Dzubiella, Joachim; Lu, Yan; Ballauff, Matthias. *Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions*. *Chemical Society Reviews*, (2012) 41(17), 5577–. doi:10.1039/C2CS35029G.
- ¹¹ Guo, Zhen; Liu, Bin; Zhang, Qinghong; Deng, Weiping; Wang, Ye; Yang, Yanhui. *Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry*. *Chemical Society Reviews*, (2014) 43(10), 3480–. doi:10.1039/C3CS60282F

-
- ¹² Peres CM, Agathos SN. *Biodegradation of nitroaromatic pollutants: from pathways to remediation*. Biotechnol Annu Rev. 2000; 6:197-220. PMID: 11193295 doi: 10.1016/s1387-2656(00)06023-3.
- ¹³ Haber, F. (1898). *On the gradual reduction of nitrobenzene with limited cathodic potential*. Zeitschrift fur Elektrochemie, Angewandte Physical Chemistry, 22, 506-514.
- ¹⁴ Evangelista Hernández *nanorreactores para química fina*, 2015
- ¹⁵ B.J. Acosta, “*Nanorreactores Core-Shell con núcleos bimetálicos Au-Pd*”, 2015
- ¹⁶ Laureano Cornejo, *Por qué las diferentes propiedades de las nanopartículas*. Nuevas tecnologías y materiales (2015)
- ¹⁷ Kenneth J. Klabunde, Ryan M. Richards. *Nanoscale materials in Chemistry* 2da edición, 2009, 978-0-470-22270-6
- ¹⁸ Schimpf, S., Lucas, M., Mohr, C., Rodemerck, U., Brückner, A., Radnik, J., Claus, P. *Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions*. Catalysis Today, (2002) 72(1-2), 63- 78. doi:10.1016/S0920-5861(01)00479-5.
- ¹⁹ Subara, Deni & Jaswir, Irwandi. (2018). *Gold Nanoparticles: Synthesis and application for Halal Authentication in Meat and Meat Products*. 8 (2018). 10.18517/ijaseit.8.4-2.7055.
- ²⁰ Kuttner, Christian & Mayer, Martin & Dulle, Martin & Moscoso, Ana & Lopez-Romero, Juan & Förster, Stephan & Fery, Andreas & Pérez-Juste, Jorge & Contreras-Caceres, Rafael. *Seeded Growth Synthesis of Gold Nanotriangles: Size Control, SAXS Analysis, and SERS Performance*. ACS Applied Materials & Interfaces. (2018) 10. 10.1021/acsami.7b19081.
- ²¹ He, Shuai & Malvin, Wei & Malvin, Kang & Khan, Fahima & Khay, Eddie & Tan, Eddie & Reyes, Miguel & Chen, James & Kah, James. *Optimizing gold nanostars as a colloid- based surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate*. Journal of optics. (2015). 17. 114013. 10.1088/2040-8978/17/11/114013.
- ²² Zeng, Yong, Roy, Dinh, Yu, Luan, *A Review on Functionalized Gold Nanoparticles for Biosensing Applications*. Plasmonics (2011) 6:491–50
- ²³ Madkour LH. *Applications of gold nanoparticles in medicine and therapy*. Pharm Pharmacol Int J. 2018;6(3):157-174
- ²⁴ Hu X, Zhang Y, Ding T, Liu J and Zhao H. *Multifunctional Gold Nanoparticles: A Novel Nanomaterial for Various Medical Applications and Biological Activities*. Front. Bioeng. Biotechnol. 2020, 8:990

-
- ²⁵ Palaniappan, Kavitha. *Review of Applications and Environmental Fate of Gold Nanoparticles*. (2018)10.11159/rtese18.103.
- ²⁶ Haruta, M. , Yamada, N., Kobayashi, T., Iijima, S.. *Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide*. *Journal of Catalysis*, (1989) 115(2): 301-309.
- ²⁷ Siwen Wang, Noushin Omidvar, Emily Marx, Hongliang Xin *Coordination numbers for unraveling intrinsic size effects in gold-catalyzed CO oxidation* *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2018, 20, 6055
- ²⁸ Lopez, N., Janssens, T., Clausen, B., Xu, Y., Mavrikakis, M., Bligaard, T., and Nørskov, J. (2004). *On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation*. *J. Catal.*, 223(1), 232-235. doi:10.1016/j.jcat.2004.01.001
- ²⁹ Alexander V. Myshlyavtsev, Pavel V. Stishenko, I. Svalova, *A systematic computational study of the structure crossover and coordination number distribution of metallic nanoparticles*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 17895-17903 doi: 10.1039/C6CP07571A
- ³⁰ Carabineiro SAC. *Supported Gold Nanoparticles as Catalysts for the Oxidation of Alcohols and Alkanes*. *Front Chem*. 2019;7:702. doi:10.3389/fchem.2019.00702
- ³¹ Yu-Lun Fang, Kimberly N. Heck, Pedro J. J. Alvarez, and Michael S. Wong, *Kinetics Analysis of Palladium/Gold Nanoparticles as Colloidal Hydrodechlorination Catalysts* *ACS Catalysis* 2011, 1 (2), 128-138 DOI: 10.1021/cs100067k
- ³² Rout, Lipeeka & Kumar, Aniket & Dhaka, R. & Naresh Reddy, G & Giri, Santanab & Dash, Priyabrat. *Bimetallic Au-Cu Alloy Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide Support: Synthesis, Catalytic Activity and Investigation of Synergistic Effect by DFT Analysis*. *Applied Catalysis A: General*. (2017), 538. 10.1016/j.apcata.2017.03.017.
- ³³ S- Kumar-Krishnan, R. Esparza, U. Pal. *Controlled Fabrication of Flower-Shaped Au-Cu Nanostructures Using a Deep Eutectic Solvent and Their Performance in Surface- Enhanced Raman Scattering-Based Molecular Sensing*, *ACS Omega* 2020, 5, 3699–3708 DOI: 10.1021/acsomega.9b04355.
- ³⁴ Bright Ankudze, Tuula T. Pakkanen, *Gold nanoparticle decorated Au-Ag alloy tubes: A bifunctional substrate for label-free and in situ surface-enhanced Raman scattering based reaction monitoring*, *Applied Surface Science*, Volume 453, 2018, 341-349, 0169-4332 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.041>.

-
- ³⁵ Kariper, İ.A., Çağlayan, M.O. & Üstündağ, Z. *Heterogeneous Au/Ru hybrid nanoparticle decorated graphene oxide nanosheet catalyst for the catalytic reduction of nitroaromatics*. Res Chem Intermed (2019) 45, 801–813. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3644-1>
- ³⁶ S. García, R.M. Anderson, H. Celio, N. Dahal, *Microwave synthesis of Au–Rh core–shell nanoparticles and implications of the shell thickness in hydrogenation catalysis* Chem. Commun., 2013,49, 4241-4243. <https://doi.org/10.1039/C3CC40387D>
- ³⁷ Pretzer, L., Song, H., Fang, Y.-L., Zhao, Z., Guo, N., Wu, T., Wong, M. *Hydrodechlorination catalysis of Pd-on-Au nanoparticles varies with particle size*. J. Catal., (2013) 264, 298, 206-217. doi:10.1016/j.jcat.2012.11.005
- ³⁸ L.A. Pretzer, et al., *Improving gold catalysis of nitroarene reduction with surface Pd*, Catal. Today (2015) 31-36,0920-5861, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.040>
- ³⁹ V. Evangelista et al. / *Highly active Au-CeO₂@ZrO₂ yolk–shell nanoreactors for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol* Applied Catalysis B: Environmental 166–167 (2015) 518–528
- ⁴⁰ Lu, Yan & Yuan, Jiayin & Polzer, Frank & Drechsler, Markus & Preussner, Johannes. *In Situ Growth of Catalytic Active Au - Pt Bimetallic Nanorods in Thermoresponsive Core - Shell Microgels*. ACS nano (2010). 4. 7078-86. 10.1021/nn102622d.
- ⁴¹ Kang, Y., Xue, Q., Peng, R. et al. *Bimetallic AuRh nanodendrites consisting of Au icosahedron cores and atomically ultrathin Rh nanoplate shells: synthesis and light-enhanced catalytic activity*. NPG Asia Mater 9, e407 (2017). <https://doi.org/10.1038/am.2017.114>
- ⁴² Liu, Jinze; Wang, Yating; Jiang, Hao; Jiang, Haibo; Zhou, Xiaodong; Li, Yuhang; Li, Chunzhong. *Ag@Au Core-Shell Nanowires for Nearly 100% CO₂-to-CO Electroreduction*. Chemistry – An Asian Journal, (2019), asia.201901550–. doi:10.1002/asia.201901550
- ⁴³ Wang, Ai-Qin; Chang, Chun-Ming; Mou, Chung-Yuan (2005). *Evolution of Catalytic Activity of Au–Ag Bimetallic Nanoparticles on Mesoporous Support for CO Oxidation*. The Journal of Physical Chemistry B, 109(40), 18860–18867. doi:10.1021/jp051530q
- ⁴⁴ Cheng, ZQ., Li, ZW., Yao, R. et al. *Improved SERS Performance and Catalytic Activity of Dendritic Au/Ag Bimetallic Nanostructures Based on Ag Dendrites*. Nanoscale Res Lett 15, 117 (2020). <https://doi.org/10.1186/s11671-020-03347-4>

-
- ⁴⁵ Jiang, Hai-Long; Akita, Tomoki; Ishida, Tamao; Haruta, Masatake; Xu, Qiang. *Synergistic Catalysis of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Stabilized on Metal-Organic Framework*. *Journal of the American Chemical Society*, (2011), 133(5), 1304–1306. doi:10.1021/ja1099006
- ⁴⁶ Çıplak, Gökalp, *Catalytic performance of Ag, Au and Ag-Au nanoparticles synthesized by lichen extract* *Green Process Synth* 2018; 7: 433–440.
- ⁴⁷ Krishnan, Esparza et al. *Seed-Mediated Growth of Ag@Au Nanodisks with Improved Chemical Stability and Surface-Enhanced Raman Scattering*, *ACS Omega* 2018, 3, 12600–12608.
- ⁴⁸ Nurafaliana Berahim et al. *Synthesis of Bimetallic Gold-Silver (Au-Ag) Nanoparticles for the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol*, *Catalysts* 2018, 18, 412. <https://doi.org/10.3390/catal8100412>
- ⁴⁹ Monga, Anila; Pal, Bonamali. *Morphological and physicochemical properties of Ag–Au binary nanocomposites prepared using different surfactant capped Ag nanoparticles*. *RSC Adv.* (2015), 5(50), 39954–39963. doi:10.1039/C4RA16940A
- ⁵⁰ Huang, Jianfeng; Vongehr, Sascha; Tang, Shaochun; Lu, Haiming; Shen, Jiancang; Meng, Xiangkang. *Ag Dendrite-Based Au/Ag Bimetallic Nanostructures with Strongly Enhanced Catalytic Activity*. *Langmuir* (2009), 25(19), 11890–11896. doi:10.1021/la9015383
- ⁵¹ Xiaoyan Liu, Aiqin Wang, Lin Li, Tao Zhang, Chung-Yuan Mou, Jyh-Fu Lee, *Synthesis of Au–Ag alloy nanoparticles supported on silica gel via galvanic replacement reaction*, *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol 23, Issue 3, 2013, 317-325, ISSN 1002-0071, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.04.008>.
- ⁵² S.S. Godipurge, S. Yallappa, Naveen J. Biradar, J.S. Biradar, B.L. Dhananjaya, Gajanan Hegde, K. Jagadish, Gurumurthy Hegde, *A facile and green strategy for the synthesis of Au, Ag and Au–Ag alloy nanoparticles using aerial parts of R. hypocrateriformis extract and their biological evaluation*. *Enzyme and Microbial Technology*, Vol 95, 2016, Pages 174-184, 0141-0229, <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2016.08.006>.
- ⁵³ Lu Pei, Yiming Ou, Wansong Yu, Yuxia Fan, Yiqun Huang, Keqiang Lai, "Au-Ag Core-Shell Nanospheres for Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Sudan I and Sudan II in Chili Powder", *Journal of Nanomaterials*, 2015, ID:430925, 8 pages. <https://doi.org/10.1155/2015/430925>
- ⁵⁴ G. Frens, "Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions," *Nature Physical Science*, vol. 241, no. 105, pp. 20–22, 1973.

-
- ⁵⁵ Acosta, Brenda & Evangelista, Viridiana & Miridonov, Serguei & Fuentes, Sergio & Simakov, Andrey. *The Decoration of Gold Core in Au@ZrO₂ Nanoreactors with Trace Amounts of Pd for the Effective Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol*. *Catalysis Letters*. (2019) 149. 1621-1632. 10.1007/s10562-019-02758-y.
- ⁵⁶ Turkevich, John; Stevenson, Peter Cooper; Hillier, James. *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. (1951) 11(0), 55–0. doi:10.1039/df9511100055
- ⁵⁷ Al-Johani H, Abou-Hamad E, Jedidi A, Widdifield CM, Viger-Gravel J, Sangaru SS, Gajan D, Anjum DH, Ould-Chikh S, Hedhili MN, Gurinov A, Kelly MJ, El Eter M, Cavallo L, Emsley L, Basset JM. *The structure and binding mode of citrate in the stabilization of gold nanoparticles*. *Nat Chem*. 2017 Sep;9(9):890-895. doi: 10.1038/nchem.2752.
- ⁵⁸ Kuppusamy, P., Ilavenil, S., Srigopalram, S. *et al. Synthesis of Bimetallic Nanoparticles (Au–Ag Alloy) Using Commelina nudiflora L. Plant Extract and Study it's on Oral Pathogenic Bacteria*. *J Inorg Organomet Polym* 27, 562–568 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0498-8>
- ⁵⁹ Isam M. Ibrhim *Synthesis and Characteristics of Ag, Cu/Au Core/Shell Nanoparticles Produced by Pulse Laser Ablation*. *Iraqi Journal of Science*, 2017, Vol. 58, No.3C, pp: 1651-1659 DOI: 10.24996/ijs.2017.58.3C.8
- ⁶⁰ Chinh, Vu Duc; Trung, Nguyen Quoc. *Synthesis and optical properties of colloidal Au-Ag alloy nanoparticles*. *International Journal of Nanotechnology*, (2015) 12(5/6/7), 515–. doi:10.1504/IJNT.2015.067909
- ⁶¹ Monga, Anila; Pal, Bonamali. *Morphological and physicochemical properties of Ag–Au binary nanocomposites prepared using different surfactant capped Ag nanoparticles*. *RSC Adv*. (2015), 5(50), 39954–39963. doi:10.1039/C4RA16940A
- ⁶² Tianyu Zheng, Steven Bott, y Qun Huo *Techniques for Accurate Sizing of Gold Nanoparticles Using Dynamic Light Scattering with Particular Application to Chemical and Biological Sensing Based on Aggregate Formation*. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016 8 (33), 21585-21594 DOI: 10.1021/acsami.6b06903
- ⁶³ Samira Mahmud, Shazia Sharmin Satter, Ajaya Kumar Singh, M. Muhibur Rahman, M. Yousuf A. Mollah, and Md. Abu Bin Hasan Susan, *Tailored Engineering of Bimetallic Plasmonic Au@Ag Core@Shell Nanoparticles* *ACS Omega* 2019 4 (19), 18061-18075 DOI: 10.1021/acsomega.9b01897

-
- ⁶⁴ Torres-Mendieta, R., Ventura-Espinosa, D., Sabater, S. et al. *In situ decoration of graphene sheets with gold nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids*. Sci Rep (2016) 6, 30478. <https://doi.org/10.1038/srep30478>
- ⁶⁵ Serra A, Filippo E, Re M, Palmisano M, Vittori-Antisari M, Buccolieri A, Manno D. *Non-functionalized silver nanoparticles for a localized surface plasmon resonance-based glucose sensor*. Nanotechnology. 2009 Apr 22;20(16):165501. doi: 10.1088/0957-4484/20/16/165501.
- ⁶⁶ Kashchiev, D. and van Rosmalen, G.M. *Review: Nucleation in solutions revisited*. Cryst. Res. Technol., (2003), 38: 555-574. <https://doi.org/10.1002/crat.200310070>
- ⁶⁷ Garcia, M. A. (2011). *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(28), 283001. doi:10.1088/0022-3727/44/28/283001
- ⁶⁸ Luis M. Liz-Marzán *Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles* *Langmuir* (2006) 22 (1), 32-41 DOI: 10.1021/la0513353.
- ⁶⁹ Sampath, Malathi & Ezhilarasu, Tamilarasu & Abiraman, Tamilselvan & Balasubramanian, Sengottuvelan. *One pot green synthesis of Ag, Au and Au-Ag alloy nanoparticles using isonicotinic acid hydrazide and starch*. *Carbohydrate polymers*. (2014) 111C. 734-743. 10.1016/j.carbpol.2014.04.105.
- ⁷⁰ Ribagorda, E. M. *Control over molecular motion using the cis–trans photoisomerization of the azo group*. *Beilstein J. Org. Chem.* (2012), 8, 1071–1090.
- ⁷¹ Fenger R, Fertitta E, Kirmse H, Thünemann AF, Rademann K. *Size dependent catalysis with CTAB-stabilized gold nanoparticles*. *Phys Chem Chem Phys*. 2012 Jul 14;14(26):9343-9. doi: 10.1039/c2cp40792b.
- ⁷² Wu, Tao; Zhang, Lei; Gao, Jianping; Liu, Yu; Gao, Chunjuan; Yan, Jing. *Fabrication of graphene oxide decorated with Au–Ag alloy nanoparticles and its superior catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol*. *Journal of Materials Chemistry A*, (2013), 1(25), 7384–. doi:10.1039/C3TA10684E
- ⁷³ S. Albonetti, M. Blosi, F. Gatti, A. Migliori, L. Ortolani, V. Morandi, G. Baldi, A. Barzanti, M. Dondi, *4-Microwave-assisted synthesis of Au, Ag and Au-Ag nanoparticles and their catalytic activities for the reduction of Nitrophenol*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (2010) 621–624, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75122-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75122-3).

⁷⁴ Mali M. *Highly Selective Catalytic Reduction of Nitroarenes over Heterogeneous Transition Metal Catalysts: Nano-Catalysts—the New Challenges*. Synth Catal. 2017, 2:2.

⁷⁵ Liu, li, *A new type of raspberry-like polymer composite sub-microspheres with tunable gold nanoparticles coverage and their enhanced catalytic properties* J. Mater. Chem. A, 2013,1, 930-937
<https://doi.org/10.1039/C2TA00829G>

⁷⁶ Zachary D. Pozun, Stacia E. Rodenbusch, Emily Keller, Kelly Tran, Wenjie Tang, Keith J. Stevenson, y Graeme Henkelman *A Systematic Investigation of p-Nitrophenol Reduction by Bimetallic Dendrimer Encapsulated Nanoparticles* The Journal of Physical Chemistry C 2013 117 (15), 7598-7604 DOI: 10.1021/jp312588u

⁷⁷ Umemoto et. Al. *Pinning effect for photoisomerization of a dicationic azobenzene derivative by anionic sites of the clay surface*, Chem. Commun., 2014, 50, 314.

Anexo A: Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales es ampliamente usado para describir numerosas de variables en un conjunto de combinaciones lineales de factores no correlacionados e independientes entre sí, con la finalidad de reducir su dimensión. Por esta particularidad, a la sabana espectral obtenida de las mediciones catalíticas fue descompuesta con el análisis de sus componentes principales, es decir, los que cambiaron en el tiempo de reacción. Los espectros de las sustancias químicas participantes fueron representados como vectores en este nuevo espacio.

Los cambios en la concentración de las especies 4-nitrofenolato, 4-aminofenol y 4,4-azobisfenolato en el tiempo fueron descritos con las siguientes ecuaciones tomando en cuenta el mecanismo de reacción propuesto por *Simakov* (Figura 51)

$$\frac{dC_{\text{NPt}}}{dt} = -k_1 \cdot C_{\text{NPt}} - k_2 \cdot C_{\text{NPt}}^2 \quad (4)$$

$$\frac{dC_{\text{Azo}_{\text{ads}}}}{dt} = \frac{1}{2}k_2 \cdot C_{\text{NPt}}^2 - k_3 \cdot C_{\text{Azo}_{\text{ads}}} - k_4 \cdot C_{\text{Azo}_{\text{sol}}} + k_5 \cdot C_{\text{Azo}_{\text{sol}}} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{\text{Azo}_{\text{sol}}}}{dt} = k_4 \cdot C_{\text{Azo}_{\text{ads}}} - k_5 \cdot C_{\text{Azo}_{\text{sol}}} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{\text{AP}}}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{NPt}} + 2k_3 \cdot C_{\text{Azo}_{\text{ads}}} \quad (7)$$

Donde NPt es el 4-nitrofenolato, Azo_{ads} es el 4,4-Azobisfenol adsorbido, Azo_{sol} es el 4,4-Azobisfenol en solución y AP es el 4-aminofenol.