



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

TESIS

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE
AuAg Y AuCu CON MORFOLOGÍA CONTROLADA Y
EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA

**Para obtener el grado de
Doctora en Ciencias de los Materiales**

PRESENTA

M. en C. Carmen Betsabe Rodríguez Cisneros

Director

Dr. Jesús García Serrano

Comité tutorial

Dra. Ana María Herrera Gonzáles
Dr. Edgar Cardoso Legorreta
Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

Mineral de la Reforma, Hgo. Enero 2024



Mineral de la Reforma, Hgo., a 6 de diciembre de 2023

Número de control: ICBI-D/1911/2023
Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Síntesis de nanopartículas bimetálicas de AuAg y AuCu con morfología controlada y evaluación de su actividad catalítica”** realizado por la sustentante **Carmen Betsabe Rodríguez Cisneros** con número de cuenta **429393** perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
 “Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

Dr. Jesús García Serrano
 Director de tesis

Dra. Ana María Herrera González
 Titular

Dr. Edgar Cardoso Legorreta
 Titular

Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández
 Suplente



Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
 Director del ICBI

OAAS/IBO

Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
 Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
 México. C.P. 42184
 Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx





El presente trabajo se llevó a cabo en el **Laboratorio de Nanoestructuras** del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales en el Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del **Dr. Jesús García Serrano**.



Dedicatorias

Dedico este presente trabajo a:

A **Daniel** y **Leyla** por su motivación y acompañamiento a lo largo de esta etapa del doctorado. Gracias por siempre estar conmigo. Los amo.

Agradecimientos

A mi director de tesis, el **Dr. Jesús García Serrano**.

Le agradezco por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección para realizar esta tesis de doctorado, agradezco su apoyo, confianza y paciencia a lo largo de estos 4 años para guiarme y acompañarme en la investigación de este proyecto y las clases impartidas, ¡muchas gracias!

A mis sinodales de tesis: **Dra. Ana María Herrera González, Dr. Edgar Cardoso Legorreta y Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernandez**.

Les agradezco por el tiempo invertido en la revisión de la tesis a lo largo de su elaboración en conjunto con los seminarios que me ayudaron a presentar una tesis más completa, ¡muchas gracias!

A **Nancy Vázquez Canales**.

Te agradezco la amistad, la confianza y el tiempo que hemos compartido durante este trayecto, las charlas y el apoyo en la investigación, ¡muchas gracias!

A la **Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**

Quien me dio la bienvenida y me abrió las puertas y me permitió llevar a cabo mi formación académica y el desarrollo de este trabajo de investigación.

A **Conahcyt**

Por la beca otorgada con el numero **635643** la cual me permitió desarrollar el proyecto de investigación durante el periodo agosto 2019-enero 2023.

Contribuciones

- ◆ J. García-Serrano, C. B. Rodríguez-Cisneros, y Y. M. Hernández-Rodríguez, «Green synthesis of polymer stabilized polyhedral Au, Au-Ag and Au-Cu nanoparticles and their catalytic activity for the reduction of 2-nitrophenol», Chem. Pap., vol. 77, n.o 9, pp. 5079-5090, sep. 2023, doi: 10.1007/s11696-023-02845-w.
- ◆ C. B. Rodríguez-Cisneros, N. Vázquez-Canales, and J. García-Serrano. «Catalytic reduction of 4-nitro-o-phenylenediamine in aqueous solution by Au and Au-Ag nanoparticles with different morphologies» [En proceso].

Congresos

- ◆ Preparation and UV-Vis-NIR absorption spectra of gold nanorods (presentación oral) 2do Congreso Internacional de NanoBioIngeniería Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Químicas, 24-30 de octubre 2020•
- ◆ Síntesis verde de nanopartículas de AuAg y AuCu asistida por un polielectrolito ácido soluble en agua, Encuentro de investigación del área académica de ciencias de la tierra y materiales, 9 y 10 de diciembre 2021.
- ◆ Síntesis y caracterización de nanoprismas AgAu y su actividad catalítica en la reducción de 2-nitrofenol, (poster) Primer Congreso Estatal de investigación en Ciencias de los Materiales, 16 y 17 de mayo de 2022•
- ◆ Synthesis and Characterization of AgAu Nanoprisms and their Catalytic Activity in 2-Nitrophenol Reduction (poster) Sociedad Mexicana de Materiales XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials, 14 al 19 de agosto 2022•
- ◆ Síntesis de nanorodillos de Au y AuAg y su actividad catalítica en la reducción de 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenildiamina (presentación oral) XV Encuentro de investigación de Áreas Académicas de Ciencias de la Tierra y Materiales, 28-30 de septiembre 2022•
- ◆ Nanopartículas bimetálicas de Au y Ag núcleo-coraza y su actividad catalítica en la reducción de compuestos nitroaromáticos, Encuentro de Cuerpos Académicos UAEH-BUAP 2022, el 08 de diciembre de 2022.
- ◆ Miembro del Capítulo Estudiantil Sociedad Mexicana de Materiales, 2022
- ◆ Functionalized boron nitride nanosheets as adsorbent for removal of brilliant green dye from water as poster, 31st International Materials Research Congress, 13 a 18 de agosto de 2023.

Contenido

Resumen.....	v
Introducción.....	vi
Objetivo general.....	viii
Objetivos específicos.....	viii
Justificación.....	ix
Capítulo 1.....	2
<hr/>	
Marco	
teórico.....	2
1.1 Nanociencia y nanotecnología.....	2
1.2 Breve historia de las nanopartículas.....	2
1.3 Importancia del Oro.....	5
1.4 Clasificación de nanomateriales.....	6
1.5 Nanopartículas.....	6
1.6 Nanopartículas metálicas.....	7
1.6.1 Nanopartículas monometálicas.....	7
1.6.2 Nanopartículas bimetálicas.....	7
1.7 Síntesis de nanopartículas.....	7
1.8 Efectos de tamaño en nanoestructuras.....	8
1.8.1 Efectos clásicos.....	9
1.8.2 Efectos cuánticos.....	9
1.9 Formación de nanoestructuras.....	9
1.9.1 Formación de cúmulos.....	9
1.9.2 Nucleación.....	10
1.9.3 Crecimiento.....	10
1.9.4 Modelo clásico.....	11
1.9.5 Forma de las nanoestructuras.....	11
1.9.6 Número Mágico.....	13
1.10 Estabilización de nanopartículas.....	14
1.10.1 Movimiento Browniano.....	14
1.10.2 Tipos de Estabilización de nanopartículas.....	15
1.10.3 Estabilización electrostática.....	15
1.10.4 Estabilización estérica.....	16
1.10.5 Estabilización electroestérica.....	16
1.11 Métodos de síntesis de nanopartículas.....	16
1.11.1 Método coloidal.....	17
1.11.2 Método micelar.....	18
1.11.3 Tipos de micelas.....	18

1.12	Método de síntesis de nanopartículas bimetálicas	19
1.12.1	Tipos de nanopartículas bimetálicas.....	19
1.13	Técnicas de caracterización de nanopartículas.....	20
1.13.1	Espectroscopia UV-Visible (UV-vis)	21
1.13.2	Resonancia de Plasmón Superficial (SPR).....	21
1.13.3	Difracción de Rayos X (DRX)	23
1.13.4	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	24
1.13.5	Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)	25
1.14	Evaluación de la actividad catalítica de las nanopartículas bimetálicas.....	26
1.14.1	Fotocatálisis heterogénea	26
1.14.2	Fotocatálisis homogénea	27
1.14.3	Compuestos Nitroaromáticos	27
Capítulo 2.....		32
<hr/>		
2	Nanopartículas bimetálicas con morfología poliédrica de Au, AuAg y AuCu	32
2.1	Introducción.....	32
2.2	Metodología	35
2.2.1	Reactivos químicos y materiales.....	35
2.2.2	Síntesis de nanopartículas poliédricas de Au, AuAg y AuCu.....	35
2.2.3	Preparación de las soluciones para el estudio catalítico.....	36
2.2.4	Caracterización por espectroscopia de absorción atómica	37
2.2.5	Técnicas de caracterización	37
2.3	Resultados y discusión.....	39
2.3.1	Formación y caracterización de nanopartículas poliédricas de Au, AuAg y AuCu estabilizadas con el polielectrolito poli(<i>p</i> -AAFA)	39
2.3.2	Caracterización por Espectroscopia Ultravioleta Visible	40
2.3.2.1	Nanopartículas poliédricas de Au	40
2.3.2.2	Nanopartículas poliédricas de AuAg	42
2.3.2.3	Nanopartículas de AuCu	44
2.3.3	Determinación de la morfología de las nanopartículas de Au, AuAg y AuCu por microscopía electrónica de transmisión	46
2.3.4	Distribución de tamaño.....	49
2.3.5	Caracterización por Espectroscopia Absorción Atómica	50
2.3.6	Actividad catalítica de las nanopartículas poliédricas	51
2.3.6.1	Reducción del 2-nitrofenol en función de la cantidad de nanopartículas	52
2.3.6.2	Actividad catalítica de las NPs poliédricas en la reducción del 2-nitrofenol en función del tiempo de reacción.....	55
2.3.6.3	Estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas poliédricas en la reducción de 4-nitro- <i>o</i> -fenilendiamina.....	58
2.4	Conclusión	60

Capítulo 3	62
3. Nanopartículas bimetálicas con morfología de prisma de AuAg.....	62
3.1 Introducción.....	62
3.2 Metodología.....	65
3.2.1 Reactivos.....	65
3.2.2 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Ag-Au y preparación de soluciones para la actividad catalítica.	65
3.2.2.1 Síntesis de semillas de Ag.....	66
3.2.2.2 Síntesis de AgNPrs mediante el crecimiento de semillas.....	66
3.2.2.3 Síntesis de nanoprismas de Ag con recubrimiento de Au	67
3.2.3 Preparación de las soluciones para las pruebas de la actividad catalítica de los nanoprismas	68
3.2.3.1 Reducción de 2-nitrofenol variando la cantidad de AgAuNPrs	68
3.2.3.2 Reducción de 2-nitrofenol y 4-nitro- <i>o</i> -fenilendiamina en función del tiempo de contacto	68
3.2.3.3 Preparación de muestras para la caracterización por espectroscopia de absorción atómica	69
3.2.4 Técnicas de caracterización	69
3.3 Resultados y discusiones.....	70
3.3.1 Formación y caracterización de NPrs de Ag y AgAu.....	70
3.3.1.1 Optimización de la semilla de Ag.....	70
3.3.1.2 Formación de nanoprismas de Ag (AgNPrs).....	71
3.3.1.3 Formación de nanoprismas bimetálicos de AgAu tipo núcleo-coraza (AgAuNPrs).....	73
3.3.2 Determinación de la morfología de los AgNPrs y AgAuNPrs por medio de Microscopia Electrónica de Transmisión.....	76
3.3.3 Patrón de difracción de electrones transmitidos.....	79
3.3.4 Identificación de la estructura cristalina de los nanoprismas de Ag y AgAu mediante DRX	80
3.3.5 Caracterización de nanoprismas por espectroscopia de absorción atómica.....	82
3.3.6 Aplicación y evaluación de los NPrs como agentes catalizadores.....	83
3.3.6.1 Evaluación de la actividad catalítica de los AgAuNPrs en la reducción del 2-nitrofenol con relación al volumen del catalizador	84
3.3.6.2 Evaluación de la actividad catalítica de los AgAuNPrs para la reducción de 2-nitrofenol en relación con el tiempo	88
3.3.6.3 Evaluación de la actividad catalítica de los AgAuNPrs para la reducción del 4-nitro- <i>o</i> -fenilediamino	92
3.4 Conclusiones	96

Capítulo 4.....	98
4 Nanopartículas bimetálicas con morfología de rodillo de AuAg.....	98
4.1 Introducción.....	98
4.2 Metodología	100
4.2.1 Reactivos	100
4.2.2 Síntesis de AuNRs mediante el método de la semilla.....	100
4.2.2.1 Formación de las semillas de Au	100
4.2.2.2 Síntesis de AuNRs	101
4.2.2.3 Síntesis de AuAgNRs.....	102
4.2.2.4 Actividad catalítica	102
4.2.3 Técnicas de Caracterización	103
4.3 Resultados y discusión.....	104
4.3.1 Formación y Caracterización de nanorodillos de Au.....	104
4.3.1.1 Estudio de los AuNRs mediante Espectroscopia Ultravioleta Visible	104
4.3.1.2 Estudio de los AuAgNRs núcleo-coraza por Espectroscopia UV-Vis	106
4.3.2 Comprobación de la morfología de los nanorodillos por medio de TEM	107
4.3.2.1 Análisis de la morfología de AuNRs recubiertos de Ag	108
4.3.3 Estudio catalítico de la reducción de sustancias nitro-aromáticas empleando nanorodillos de Au y AuAg.	109
4.3.3.1 Evaluación de la reducción del 2-NF empleando AuNRs y AuAgNRs	109
4.3.3.2 Evaluación de la actividad catalítica para la reducción del 4-n-o-FDA mediante los nanorodillos de Au y AuAg.	111
4.4 Conclusiones.....	114
Referencias.....	115

Resumen

Las nanopartículas monometálicas y bimetálicas son de gran interés científico, ya que debido a su tamaño nanométrico poseen propiedades distintas a los metales en bulto. En especial, las nanopartículas de metales nobles como Au y Ag exhiben excelentes propiedades catalíticas, por lo que son útiles como agentes catalizadores de una amplia variedad de reacciones químicas. Además, la morfología, tamaño y composición de las nanopartículas bimetálicas juega un rol importante en el desempeño catalítico, de manera que, el desarrollo de métodos de síntesis de nanopartículas metálicas con características controladas es un tema de gran importancia. En este sentido, recientemente se busca que la síntesis de nanopartículas metálicas se realice mediante métodos de química verde, que sean respetuosos con el medio ambiente, minimizando el uso de reactivos agresivos para el ambiente y utilizando agua como medio de reacción y baja temperatura.

En este trabajo se utilizaron métodos de química verde para sintetizar nanopartículas monometálicas (Au, Ag y Cu) y bimetálicas (AuAg y AuCu) en solución coloidal, controlando su tamaño, forma, y composición. Se obtuvieron nanopartículas de Au, AuAg y AuCu con formas poliédricas: prismas triangulares de Ag y AgAu núcleo-coraza y rodillos de Au y AuAg núcleo-coraza, con tamaños en el rango de 15 a 80 nm. Las nanopartículas fueron caracterizadas por las técnicas de espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), microscopia electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de absorción atómica (EAA). Finalmente, se evaluó la actividad catalítica de las nanopartículas en la reducción de 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenildimetilamina, estudiando el efecto de la morfología y composición elemental en la eficiencia catalítica de las nanopartículas.

Introducción

La ciencia de los materiales estudia las relaciones que existen entre la estructura, síntesis o procesamiento, propiedades y aplicaciones de los diferentes tipos de materiales. Los nanomateriales, son una clase de material que se caracteriza por tener al menos una de sus dimensiones en tamaño nanométrico (10^{-9} m), generalmente se considera entre 1 y 100 nm. Al tener dimensiones nanométricas sus propiedades físicas y químicas son muy diferentes tanto a las de los átomos o moléculas individuales, como a la de los materiales en bulto o tamaño macroscópico. Esto hace interesante el estudio de los fenómenos que presentan los nanomateriales, a esta parte de la ciencia se le conoce como nanociencia.

Los nanomateriales se pueden clasificar de acuerdo con el número de dimensiones que tienen tamaño nanométrico, estas pueden ser 2D (con una dimensión en tamaño nanométrico), como las películas o nanohojas, 1D (2 dimensiones en tamaño nanométrico) como por ejemplo nanotubos, nanohilos, nanoalambres y OD (sus 3 dimensiones en tamaño nanométrico) como son las nanopartículas y los puntos cuánticos.

El control del tamaño, morfología y composición de las nanopartículas juega un papel muy importante en la mejora de sus propiedades, es por eso que, actualmente los científicos han buscado sintetizar nanopartículas con tamaño menor a los 100 nm, con morfología distinta a la esférica como son poliédricas, triangulares y rodillos entre otras, compuestas de más de 2 elementos diferentes. Las más comunes son las nanopartículas formadas por dos diferentes elementos metálicos, que al combinarse puedan mejorar el desempeño de las nanopartículas en diversas aplicaciones, como por ejemplo en la catálisis. Además, mediante la variación en la proporción y distribución de los metales involucrados, es posible obtener estructuras bimetálicas núcleo-coraza, aleación homogénea, cúmulos segregados, etc., que son más complejas que las nanopartículas monometálicas.

Por otro lado, una característica importante de las nanopartículas en solución coloidal es que presentan movimiento browniano y por ello tienden a agregarse, modificando su estabilidad, es decir, las nanopartículas pueden crecer debido a procesos como la coalescencia y aglomeración, cambiando su tamaño y forma. Para controlar el tamaño y morfología de las nanopartículas en solución coloidal se utilizan agentes estabilizadores, por ejemplo, los polímeros, que en general son buenos estabilizadores y permiten conservar por largo tiempo la forma y tamaño de las nanopartículas.

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis, caracterización y aplicación catalítica de nanopartículas bimetálicas de AuAg y AuCu en solución coloidal, controlando la morfología, tamaño y composición de éstas mediante métodos de química verde. Las principales técnicas de caracterización empleadas fueron: espectroscopia ultravioleta visible, microscopia electrónica de transmisión, difracción de rayos x y espectroscopia de absorción atómica. Las nanopartículas monometálicas y bimetálicas fueron evaluadas como catalizador de la reacción de reducción de sustancias nitroaromáticas. La tesis está estructurada en 4 capítulos, el capítulo 1 está dedicado al marco teórico y en él se describen los conceptos más importantes de la nanociencia, los métodos de síntesis de nanopartículas monometálicas y bimetálicas, así como los principios básicos de las técnicas de caracterización de materiales. En el Capítulo 2, se presenta la síntesis de nanopartículas de Au, AuAg y AuCu con morfología poliédrica utilizando el polielectrolito ácido poli(*p*-acriloilaminofenilarsónico) (poli(*p*-AAPHA)), su caracterización y la evaluación de la actividad catalítica en la reducción del 2-nitrofenol y el 4-nitro-*o*-fenildiamina. El Capítulo 3 está centrado en la síntesis de nanopartículas de Ag y AgAu con morfología de prisma triangular y su aplicación catalítica en la reducción de los compuestos nitroaromáticos 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenildiamina. Finalmente, en el Capítulo 4, se presenta la síntesis y caracterización de nanorodillos de Au y AuAg obtenidos mediante el crecimiento mediado por semillas en presencia de un aditivo, así como su aplicación como catalizador de la reducción de las mismas sustancias nitroaromáticas.

Objetivo general

Sintetizar nanopartículas bimetálicas de AuAg y AuCu con composición, morfología y tamaño controlado, estables en solución coloidal utilizando los principios de química verde, para su aplicación en la degradación de compuestos nitroaromáticos.

Objetivos específicos

- ◆ Sintetizar nanopartículas bimetálicas de AuAg y AuCu utilizando métodos de química verde para controlar la composición, la forma y el tamaño.
- ◆ Caracterizar las nanopartículas bimetálicas mediante las técnicas de espectroscopia UV-vis (UV-Vis), microscopia electrónica transmisión (TEM), difracción de rayos x (XRD), espectroscopia infrarroja y espectroscopia de absorción atómica (EAA), para determinar la composición química, la morfología, el tamaño y las propiedades ópticas y estructurales.
- ◆ Evaluar las propiedades catalíticas de las nanopartículas bimetálicas en la degradación de sustancias orgánicas nitroaromáticas.

Justificación

Debido a sus excelentes propiedades catalíticas, las nanopartículas de Au se han utilizado tanto en catálisis homogénea como heterogénea. Sin embargo, en el campo de la catálisis, la influencia mutua de diferentes átomos metálicos vecinos en una nanopartícula da lugar a un comportamiento catalítico diferente, mejorando la propiedad catalítica con respecto a las nanopartículas monometálicas. Además, el tamaño y forma de las nanopartículas determina en gran medida su comportamiento y propiedades. De manera que, la formación de nanopartículas bimetálicas de AuAg y AuCu con composición, tamaño y forma controlada permite obtener sistemas con diferente comportamiento catalítico.

Debido a su tamaño nanométrico, las nanoestructuras tienen una alta energía superficial, por lo que son extremadamente inestables, de manera que es necesario usar especies químicas que cubran la superficie y eviten que interaccionen con el medio o entre ellas, manteniéndolas estables. Estudios recientes ha impulsado el desarrollo de agentes capaces de ejercer un doble papel, es decir, que actúen como agentes reductores de iones metálicos y a la vez como estabilizadores de las nanoestructuras. Proponiendo la síntesis de nuevos polímeros que sean solubles en agua y posean la capacidad de reducir iones metálicos y estabilizar nanopartículas metálicas, sin el uso de sustancias tóxicas y proporcionando una excelente protección contra la aglomeración en diversas condiciones extremas (basicidad, acidez, y alta temperatura) y en ciertos casos conduciendo al auto ensamble de las nanoestructuras actuando como directores de la estructura durante el crecimiento.

Capítulo 1

Marco Teórico

Yo solo sé, que no se nada

Sócrates

Capítulo 1

En este capítulo se presenta la descripción de los fundamentos teóricos y la importancia de la síntesis, caracterización y aplicaciones de las nanopartículas metálicas.

1. Marco teórico

1.1 Nanociencia y nanotecnología

La nanociencia y la nanotecnología son conceptos recientes que datan del siglo pasado. La nanociencia estudia los principios fundamentales de estructuras que tienen al menos una de sus dimensiones en tamaño nanométrico. Estas estructuras son especiales por muchos motivos, el principal es su tamaño, que puede ser hasta 10000 veces más pequeño que el grosor del cabello humano, como se ilustra en la [Figura 1.1](#).

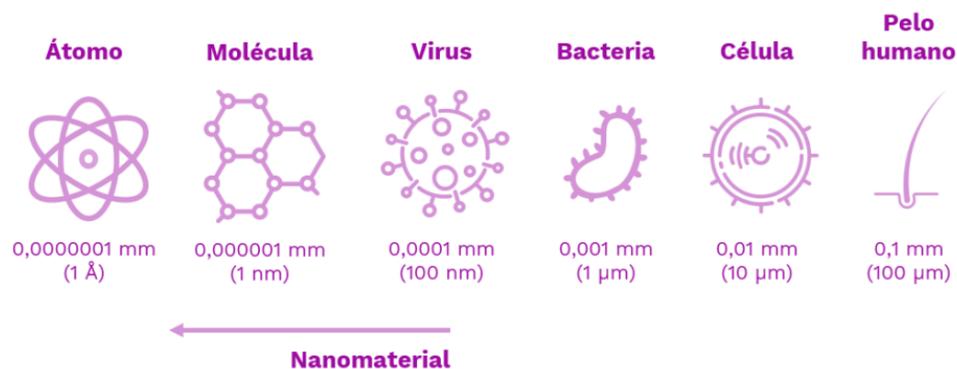


Figura 1.1 Comparación del tamaño en la escala nanométrica [1].

En cambio, la nanotecnología se define como el diseño, caracterización, producción y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas con tamaño en el rango nanométrico. La nanotecnología tiene un potencial impacto en la genómica, la ingeniería, la electrónica, la medicina y la catálisis. Algunos de los nanomateriales producidos con nanotecnología, son partículas, tubos, fibras y películas delgadas a nanoescala, siendo las nanopartículas las más empleadas hoy en día.

1.2 Breve historia de las nanopartículas

Las nanopartículas han existido desde hace mucho tiempo, uno de los primeros reportes de síntesis coloidal data de hace cientos de años, empleada por artesanos para dar coloración a los cristales usados como vitrales, hoy en día muchos de los vitrales de

catedrales de la edad media aún conservan sus colores vistosos gracias a la presencia de nanopartículas de oro y plata. Un claro ejemplo es el vitral de la [Figura 1.2](#), el cual presenta diferentes colores y tonalidades, que ahora se sabe son el resultado de la reflexión de la luz por parte de nanopartículas metálicas con diferentes tamaños y formas [\[2\]](#).



[Figura 1.2](#). Vitral con pigmentos de nanopartículas metálicas [\[3\]](#).

Un método científico para la síntesis de nanopartículas metálicas fue reportado en 1857 por el físico británico Michael Faraday [\[4\]](#), él preparó la primera solución de oro coloidal usando fósforo en disulfuro de carbono para reducir a los iones de oro de una solución de NaAuCl_4 . Faraday fue el primero en utilizar el método químico de síntesis húmeda y reconocer que el color de las soluciones se debe al tamaño de las nanopartículas, indicando que cuando el tamaño es menor a 20 nm la solución presenta un color rojo intenso y para tamaños mayores suele presentar coloración azul. Las soluciones de Faraday se muestran en la [Figura 1.3](#) y hasta hoy se conservan estables y son expuestas en el museo *The Royal Institution of Great Britain* en el Reino Unido.

En los últimos años, la nanotecnología se ha convertido en una tecnología de vanguardia interdisciplinaria con la física, la biología, la química, la medicina y la ciencia de los materiales. El prefijo nano proviene de la palabra griega “nanos” que significa “enano”, este prefijo que acompaña a una unidad de medida, indica una billonésima parte de la unidad. Por ejemplo, 1 nanómetro (nm) equivale a una billonésima parte de 1 metro (m).



[Figura 1.3](#). Fotografía de las soluciones coloidales de Michael Faraday sintetizadas en 1856 [\[5\]](#).

Fue a mediados del siglo XX cuando se presentó el concepto básico de nanotecnología, por Richard Feynman [6], un físico estadounidense conocido como el "Padre de la nanotecnología" (Figura 1.4), durante la conferencia "There's plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics" (*Hay mucho espacio abajo: Una invitación a entrar en un nuevo campo de la física*) impartida en 1959, explicó una de las fronteras de la ciencia y describió los beneficios que la sociedad tendría al manipular y controlar cosas en escala pequeña. Feynman mencionó que ninguna ley física evitaba la miniaturización y es recordado por la frase: "A mi modo de ver, los principios de la Física no se pronuncian en contra de la posibilidad de maniobrar las cosas átomo por átomo".

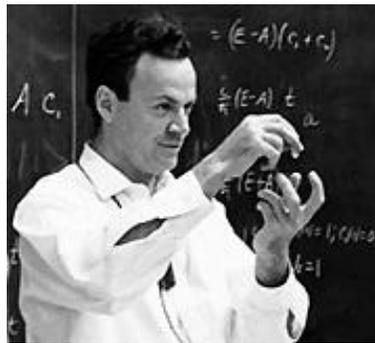


Figura 1.4. Richard Feynman, el padre de la nanotecnología [7].

La palabra nanotecnología fue acuñada en 1974 por Norio Taniguchi [8] (Figura 1.5) un profesor de la Universidad de Ciencias de Tokio, él explicó que la nanotecnología se puede definir como la capacidad de controlar las propiedades de la materia a nivel molecular. La palabra "nanotecnología" la utilizó el profesor para diferenciar la escala nanométrica de la micrométrica al explicar los procesos de los semiconductores y lo describió indicando que: "la nanotecnología se define como el procesamiento, separación y manipulación de materiales átomo por átomo".

La nanotecnología juega un papel importante en muchos campos tecnológicos y ofrece el poder de manipular los átomos o moléculas y transformarlos en estructuras con la geometría y las propiedades deseadas para distintas aplicaciones ya sean ambientales y de salud [9], de energías renovables, en ayuda a la reducción del uso de productos químicos industriales y hacer que el medio ambiente sea más saludable, seguro y valioso.



Figura 1.5. Profesor Norio Taniguchi [10].

1.3 Importancia del Oro

Un material que desde su descubrimiento se consideró valioso es el oro, que además es reconocido como símbolo de pureza y valor, debido a su brillo y color amarillo. El oro presenta propiedades físicas y químicas tales como, buena conducción eléctrica y resistencia a la corrosión. En la **Tabla 1.1** se presentan algunas de sus principales características y propiedades. El oro es un material cristalino y presenta una estructura cristalina Cubica Centrada en las Caras (FCC, por sus siglas en inglés) como se muestra en la **Figura 1.6**. Pero en tamaño nanométrico presenta propiedades físicas y químicas diferentes a las del bulto, principalmente por efecto de tamaño y forma.

Tabla 1.1 Datos importantes del elemento oro y propiedades de oro en bulto.

	Propiedades	Valor
Au símbolo	Número atómico	79
	Radio atómico	1,44 Å
	Masa atómica	196,96657 g/mol
	Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
	Densidad	19,3 g/cm ³
	Punto de fusión	1064 °C
	Punto de ebullición	2700 °C

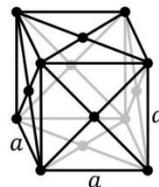


Figura 1.6. Arreglo de átomos y celda unitaria de una estructura cristalina FCC.

1.4 Clasificación de nanomateriales

Los nanomateriales son aquellos materiales que tienen un tamaño de 1 a 100 nm, en al menos en una de sus dimensiones (Figura 1.7) y se clasifican en:

- ◆ De dos dimensiones (2D): los cuales tienen dos de sus dimensiones de tamaño variable y la tercera se encuentra dentro del rango nanométrico, manteniendo por lo regular un espesor de 1 a 100 nm. Ejemplos: películas delgadas, grafeno y nanorecubrimientos.
- ◆ De una dimensión (1D): presentan dos de sus dimensiones con tamaño menor a 100 nm y la tercera que presenta una longitud variable. Ejemplos: nanotubos, nanoalambres y nanorrodillos.
- ◆ De dimensión cero (0D): son sólidos que tienen menos de 100 nm en sus tres dimensiones, son conocidas como nanopartículas, puntos cuánticos y nanocristales.

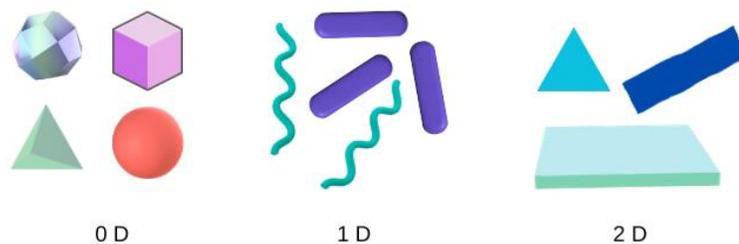


Figura 1.7 Ejemplo de Nanoestructuras 0D, 1D y 2D.

1.5 Nanopartículas

Las nanopartículas se definen como un agregado de átomos que tiene todas sus dimensiones entre 1 y 100 nm. Las nanopartículas tienen como objetivo innovar y desarrollar nuevas herramientas y materiales en distintas áreas, como la medicina [11], la electrónica [12], la cosmética [13] y la catálisis [14]. De acuerdo a su composición, las nanopartículas se pueden clasificar de la siguiente manera [15]:

- ◆ Nanopartículas orgánicas: estas son biodegradables, no tóxicas, sensibles a la radiación térmica y electromagnética, por ejemplo, los dendrímeros, liposomas y ferritina.
- ◆ Nanopartículas inorgánicas. Son nanopartículas basadas en metales tales como Au, Ag, Fe, entre otros y óxidos metálicos como por ejemplo Fe_2O_3 , ZnO y TiO_2
- ◆ Nanopartículas base carbón: son hechas completamente de carbono y se clasifican en fullerenos, grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono y carbono negro.

1.6 Nanopartículas metálicas

1.6.1 Nanopartículas monometálicas

Las nanopartículas metálicas están constituidas por una agregación de átomos metálicos, principalmente metales nobles como son el Au, Ag, Pt, Pd, etc. Las nanopartículas monometálicas, como su nombre indica, consisten en un solo metal. Estas presentan propiedades físicas y químicas que difieren a las de los materiales convencionales, debido a efectos de tamaño y efectos cuánticos.

1.6.2 Nanopartículas bimetálicas

Las nanopartículas bimetálicas están compuestas por dos elementos metálicos. Al combinar 2 metales diferentes en el nanomaterial como AuAg [16] y AuCu [17], sus propiedades fisicoquímicas son diferentes a las de las nanopartículas metálicas por separado, así mismo la estructura cristalina es más compleja que en las monometálicas. Debido a esto actualmente ha crecido el interés en la investigación y sus aplicaciones industriales [18].

1.7 Síntesis de nanopartículas

Las nanoestructuras se obtienen a través de 2 grupos de métodos: Los métodos conocidos como de arriba hacia abajo (Top down), que suelen ser métodos físicos y los métodos de abajo hacia arriba (Bottom up) que son comúnmente químicos. Como se describe en la [Figura 1.8](#), los métodos de arriba hacia abajo consisten en la subdivisión del material macroscópico, mediante la fragmentación en porciones cada vez más pequeñas hasta obtener partículas de tamaño nanométrico. Por otra parte, en los métodos de abajo hacia arriba, se parte de átomos y/o moléculas, que, mediante una agregación controlada, pasan por el proceso de nucleación y posterior crecimiento para formar nanopartículas [19].

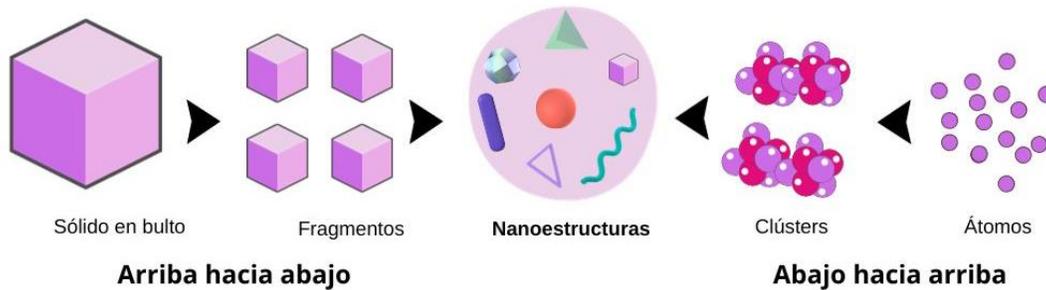


Figura 1.8. Representación de los métodos de síntesis de nanoestructuras.

En los métodos físicos el principal problema al que se enfrentan es la imperfección de la estructura superficial, dichas imperfecciones tienen un impacto significativo en las propiedades físicas y químicas de la superficie del nanomaterial. Otro inconveniente es que varios de los métodos que se utilizan, a excepción de la molienda, requieren de equipo complejo y complicado, lo cual los hace costosos. Los métodos químicos tienen muchas variaciones en las rutas de síntesis que dan diferencias en la composición química, cristalinidad y estructura de las nanopartículas. Estos métodos brindan una mejor oportunidad de obtener nanoestructuras con menos defectos y composición química más homogénea, porque son impulsado por la reducción de la energía libre de Gibbs, así, las nanoestructuras producidas están más cerca de un estado de equilibrio termodinámico. En la [Tabla 1.2](#) se mencionan los principales métodos para la síntesis de nanopartículas. Los métodos químicos son los más utilizados en la preparación de nanomateriales metálicos, por la reducción de iones metálicos se obtienen nanopartículas uniformes mediante el control de la agregación de los átomos [2].

Tabla 1.2 Métodos físicos y químicos para la síntesis de nanopartículas.

Métodos físicos	Métodos químicos
Vaporización térmica	Sol gel
Depósito químico en fase vapor	Coloidal
Preparación de clúster gaseosa	Micelar
Implementación de iones	Precipitación química
Molienda	Hidrotérmico
Litografía	Pirólisis
Mecanizado ultra preciso	Deposición química
	Epitaxial

1.8 Efectos de tamaño en nanoestructuras

Las nanopartículas debido a su tamaño nanométrico presentan propiedades diferentes a las del material en bulto, lo cual se debe a efectos clásicos y efectos cuánticos, como los que se mencionan a continuación [20].

1.8.1 Efectos clásicos

- ◆ Activación de la superficie: en una partícula con tamaño nanométrico, un alto porcentaje de átomos que la forman se encuentran en la superficie, lo que a su vez aumenta la energía superficial gracias a los electrones de valencia.
- ◆ Aumento en el área superficial: El área superficial de una partícula en bulto es más pequeña que el área superficial de un conjunto de nanopartículas que suman el mismo volumen. El área superficial aumenta entre más pequeñas sean las partículas.
- ◆ Aumento en la razón superficie/volumen: hace referencia a que entre más pequeñas sean las nanopartículas, mayor es el área superficial total con respecto al volumen, dando lugar a que la razón superficie/volumen aumenta conforme el tamaño disminuye.

1.8.2 Efectos cuánticos

- ◆ Tunelamiento cuántico: Es un fenómeno que presentan una partícula, como el electrón, cuando viola los principios de la mecánica clásica, penetrando una barrera de potencial o impedancia mayor que su propia energía cinética. Este efecto tiene que ver con la dualidad onda-partícula.
- ◆ Cuantización de la energía: Es un principio donde los electrones pueden existir en un nivel discreto de energía, se presenta principalmente en los puntos cuánticos.
- ◆ Confinamiento cuántico: es un fenómeno que presenta un nanomaterial cuando los electrones se encuentran restringidos al movimiento dentro de un espacio pequeño se dice que están confinados en una región de 1 nm a 100 nm.

1.9 Formación de nanoestructuras

Los métodos químicos consisten en general en una serie de etapas para la formación de las nanoestructuras, las principales etapas se presentan a continuación:

1.9.1 Formación de cúmulos

Un cúmulo es un agregado de átomos que contiene desde 3 hasta 3×10^7 átomos. En esta especie, los procesos de absorción y desorción de átomos o moléculas se presentan a diferentes velocidades, es así como un cúmulo va creciendo hasta alcanzar un tamaño crítico.

1.9.2 Nucleación

La etapa de nucleación es la formación de una nueva fase, cuando los cúmulos se aglomeran más allá del tamaño crítico y forman un pequeño cristal. Esta etapa es muy importante ya que determina la formación de cristales, su distribución de tamaño y la pureza. La etapa de nucleación se puede dar de 2 formas que se describen en la [Tabla 1.3](#).

Tabla 1.3 Tipos de nucleación.

Nucleación	Definición	Condiciones
Homogénea	Ocurre en el seno de la fase de crecimiento, siendo el soluto quien proporciona los átomos para la formación del núcleo.	Requiere una sobresaturación de la solución. El cúmulo alcance su tamaño crítico para que sea estable.
Heterogénea	Ocurre sobre la superficie de estructuras atómicas o moleculares preexistentes (semillas) o sobre la superficie de impurezas (insolubles) o irregularidades en la pared del recipiente de reacción.	Requiere de agentes de nucleación.

1.9.3 Crecimiento

En la etapa de crecimiento de las nanopartículas existen diferentes modelos:

- ◆ Modelo clásico: Mecanismo de crecimiento de LaMer: se describe como un proceso espontáneo ya que se limita a un periodo muy breve.
- ◆ Maduración de Ostwald: Se describe como el crecimiento de los nanocristales o nanopartículas a expensas de que las más pequeñas se disuelvan progresivamente y se incorporen a las partículas más grandes.
- ◆ Modelo de agregación y coalescencia: Se define como la agregación de partículas para formar un aglomerado de mayor tamaño (el proceso se puede revertir) y la coalescencia que es la fusión de partículas para formar una sola nanopartícula de mayor tamaño (no es reversible).
- ◆ Crecimiento auto catalítico: Sucede cuando una especie se reduce a expensas de otra en un proceso de óxido-reducción.

1.9.4 Modelo clásico

Para la formación de nanopartículas con tamaño y forma controlada existe un modelo clásico propuesto por LaMer [21] el cual se representa por la **Figura 1.9**, este modelo consiste en una serie de pasos que se enlistan a continuación:

- ◆ Etapa I (inducción); Formación de cúmulos hasta llegar a la concentración mínima de la nucleación
- ◆ Etapa II (nucleación); cuando la concentración de soluto sobrepasa la concentración mínima formando las primeras entidades llamados núcleos.
- ◆ Etapa III (crecimiento); los núcleos comienzan a crecer por la incorporación en su superficie de átomos o moléculas de la misma especie o distinta.

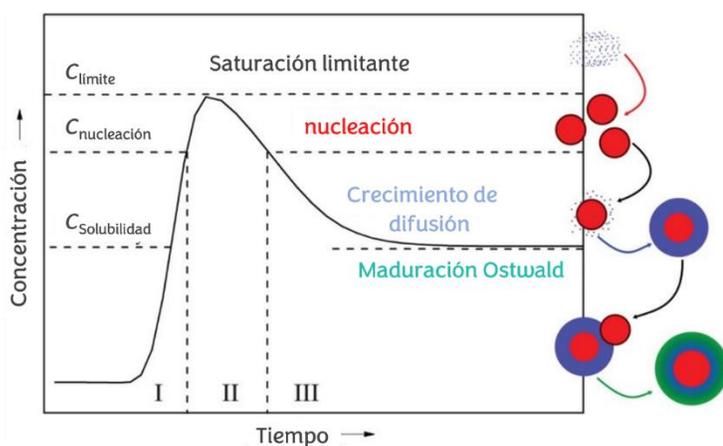


Figura 1.9 Modelo de nucleación y crecimiento de LaMer [22].

De acuerdo con este modelo se puede deducir que, para conseguir partículas homogéneas en forma y tamaño, es necesario que la etapa de nucleación sea única y corta, ya que la aparición de nucleaciones sucesivas da lugar a un sistema de tamaño heterogéneo. La nucleación rápida y espontánea, requiere de sobresaturación o bien verse favorecida por la presencia de partículas sólidas o paredes u otros elementos del cristalizador.

1.9.5 Forma de las nanoestructuras

La relación de la forma de una partícula y su estructura superficial es un tema interesante, principalmente por la propiedad del área superficial. La cual no depende únicamente de la cinética de los procesos de reducción de los iones metálicos, también es influenciada por la nucleación y crecimiento de las nanopartículas, así como por los precursores, los agentes estabilizantes y la temperatura, entre otros [23].

La morfología de nanopartículas metálicas está determinada por la contribución de la energía libre superficial a la energía total. Las leyes termodinámicas establecen que

un material o sistema es estable cuando alcanza el estado de mínima energía libre de Gibbs.

Existe varios mecanismos para reducir la energía superficial, tales como la adsorción física o química de especies, la composición segregada o el enriquecimiento de impurezas. Para sólidos isotrópicos, adoptando una forma esférica y para el caso de sólidos anisotrópicos, al adoptar diferentes facetas cristalinas con distinta energía superficial.

El poliedro se considera la forma de equilibrio de los cristales de Wulff [24], quien demostró que el mínimo de energía se obtiene cuando la energía superficial de una cara dada (σ_i) dividida por la distancia central hacia esa cara (h_i) es una constante como se expresa en la ecuación 1:

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = cte \quad (1.1)$$

La estructura cristalina de la nanopartícula de Au es una cúbica centrada en las caras (FCC), la faceta (111) la más densamente empaquetada es la más estable, esto es, la de menor energía superficial, seguida de las facetas (110) y (100) (Figura 1.10). En general, se demuestra que las superficies cristalinas con bajos índices de Miller tienen menor energía superficial que aquellas con índices elevados. Esto explica el hecho de que los cristales estén a menudo delimitados por superficies de bajos índices de Miller.

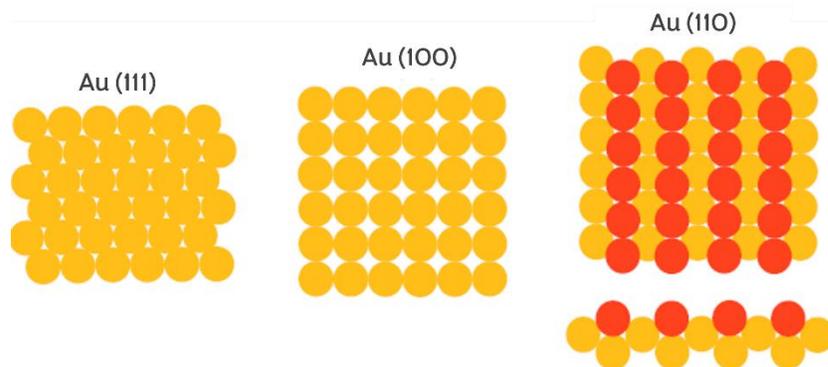


Figura 1.10 Ordenamiento de los átomos sobre superficies (111), (100) y (110).

Siguiendo el criterio de Wulff, se tiene que la forma de equilibrio para un cristal FCC, como es el caso del oro, es la de un octaedro truncado (Figura 1.11), que generalmente se llama poliedro de Wulff. La morfología de los cristales también está determinada por factores cinéticos (procesos de crecimiento), no todos los cristales crecen en equilibrio, existe la transición de rugosidad por efecto de la temperatura: por debajo de una temperatura el cristal es polifacético, por encima el movimiento térmico predomina y la energía superficial se vuelve despreciable y se forman esferas.

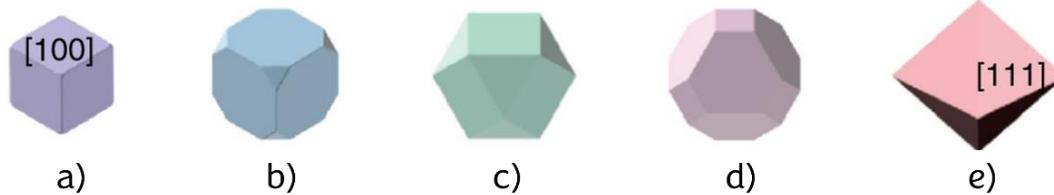


Figura 1.11 Los poliedros de Wulff a) cubo, b) cubo truncado, c) cubo octaedro, d) octaedro truncado y e) octaedro [25].

1.9.6 Número Mágico

Los cúmulos metálicos que tienen una geometría regular de capa completa son construidos por capas de empaquetamiento sucesivas, es decir, capas de átomos alrededor de un solo átomo metálico. El número total de átomos (v) para una n -ésima capa (n) se encuentra dado por la ecuación 2:

$$v = 10n^2 + 2; n > 0 \quad (1.2)$$

El crecimiento capa por capa lleva al número mágico del cúmulo formando la estructura icosaédrica que es la más estable, resultando la más completa y la forma próxima a la esfera. Se le llama número mágico estructural o simplemente número mágico, al número de átomos que se agregan en cada capa durante el crecimiento de las partículas, formando nanopartículas de mínimo volumen y mínima densidad que se aproximan a la forma esférica y que presentan estructuras compactas, características de un sólido voluminoso.

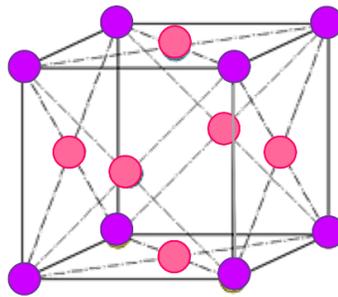
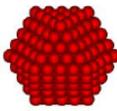
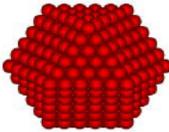
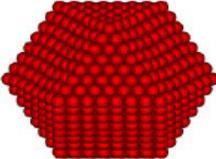


Figura 1.12 Nanopartícula más pequeña con tan solo 13 átomos siendo una estructura FCC.

Estos números mágicos comienzan con la nanopartícula más pequeña, la cual solo tiene 13 átomos. La Figura 1.12 muestra los 12 átomos contiguos que rodean un átomo dado, siendo estos 13 átomos los que forman la nanopartícula más pequeña de una red cúbica centrada en las caras. Cuando se conectan estos átomos mediante caras planas forman un poliedro de 14 caras denominado cubo octaedro.

En la Tabla 1.4 se presentan el número total de átomos por cada capa (números mágicos) y el porcentaje de átomos en la superficie para partículas con diferente tamaño, pero misma forma.

Tabla 1.4 Número de átomos por cada capa que permiten mantener una estructura FCC en las nanopartículas y porcentaje de átomos en la superficie.

Número de capas atómicas alrededor de un átomo central	1	2	3	4	5	6
Número total de átomos	13	55	147	309	561	1415
Modelo esquemático de la nanopartícula						
Porcentaje de átomos en la superficie	92	76	63	52	45	35

1.10 Estabilización de nanopartículas

Las nanopartículas tienen una relación área superficial / volumen muy grande, por lo que tienen alta energía libre superficial, haciéndolas termodinámicamente inestables. Es por ello, que la etapa de estabilización de las nanopartículas es sumamente importante.

1.10.1 Movimiento Browniano

El movimiento Browniano se rige por el movimiento aleatorio de partículas microscópicas en un medio fluido. En 1827 Robert Brown, biólogo y botánico escocés descubrió este fenómeno. El movimiento Browniano se debe a que la superficie de las partículas está sometida a fuerzas ejercidas por las pequeñas moléculas del medio que la rodean; este bombardeo de fuerzas a escala atómica no es uniforme en toda la superficie, sino que existen diferentes variaciones como se observa en la [Figura 1.13](#), la presión ejercida sobre los lados puede variar ligeramente con el paso del tiempo y así generar el movimiento observado, que también es debido a la agitación térmica. Este movimiento se caracteriza por ser continuo y muy irregular, teniendo una trayectoria en zigzag [26].

Debido a la corta distancia entre partículas, ellas se atraen unas con otras mediante fuerzas de Van der Waals y así fácilmente coagulan en ausencia de fuerzas repulsivas.

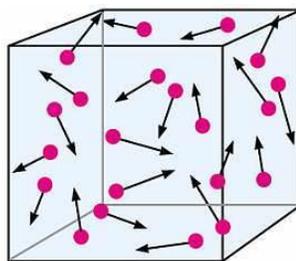


Figura 1.13 Movimiento Browniano de nanopartículas en un medio fluido.

1.10.2 Tipos de Estabilización de nanopartículas

Un aspecto decisivo en la formación de nanopartículas en soluciones sobresaturadas es su estabilización en el medio dispersor. Debido a que las nanopartículas presentan un área superficial grande con respecto a su masa, tienen un exceso de energía, y existen varios tipos de interacciones atractivas entre las partículas, por tal motivo deben ser estabilizadas tanto cinéticamente como termodinámicamente por agentes protectores, los cuales sean capaces de superar las fuerzas atractivas de Van der Waals que existen entre las partículas a través de fuerzas repulsivas electrostáticas y/o estéricas [27].

La estabilización de las nanopartículas en una solución coloidal consiste en el recubrimiento o encapsulamiento de cada nanopartícula por medio de la adsorción de iones o moléculas, estos controlan el proceso de agregación de los átomos o moléculas [28]. Para la estabilización de las nanopartículas existen 2 diferentes métodos; la estabilización electrostática y la estabilización estérica [29].

1.10.3 Estabilización electrostática

La estabilización electrostática o también llamada inorgánica, se da cuando las nanopartículas en solución coloidal en un disolvente polar, presentan una combinación de fuerzas de Van der Waals y fuerzas electrostáticas, para ello se emplea la absorción de iones en la nanopartícula, que proporcionan una carga eléctrica a la superficie, generando un potencial de Coulomb tan intenso que evita la aglomeración de las nanopartículas, como se ilustra en la Figura 1.14, cuando las nanopartículas se encuentran a una distancia pequeña no existe interacción entre ellas ya que se generan fuerzas de repulsión.

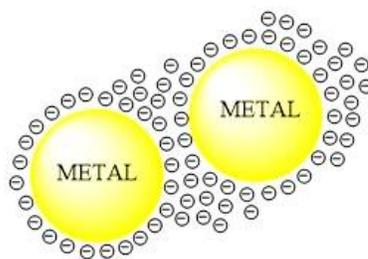


Figura 1.14 Representación de la estabilización electrostática de nanopartículas metálicas.

1.10.4 Estabilización estérica

La estabilización estérica ocurre cuando las nanopartículas se encuentran en un disolvente no polar, la aglomeración y coalescencia de las nanopartículas puede evitarse con la absorción de moléculas largas de ácidos orgánicos, tioles, polímeros, etc. Estos estabilizadores reducen la alta tensión superficial de las nanopartículas y las proveen de una barrera estérica que las separa entre sí y permiten su estabilización.

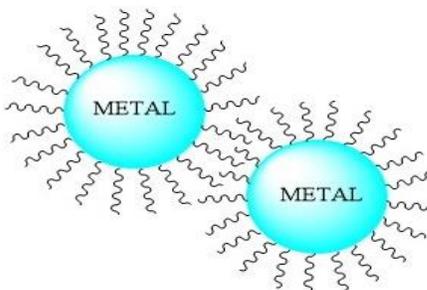


Figura 1.15 Representación de la estabilización estérica de nanopartículas metálicas.

1.10.5 Estabilización electroestérica

Este tipo de estabilización es la combinación de la estabilización estérica y electrostática, usando agentes químicos que generan una doble capa eléctrica y al mismo tiempo recubren a las nanopartículas.

1.11 Métodos de síntesis de nanopartículas

La síntesis de nanopartículas de Au se basa, al igual que la síntesis de otros muchos tipos de nanopartículas inorgánicas, en la reducción de una molécula precursora que sea fuente de átomos de oro. Estos átomos forman cúmulos y posteriormente núcleos, que crecen para formar nanopartículas. Para evitar un crecimiento excesivo y la posible desestabilización o agregación irreversible de las nanopartículas, se añade a la reacción un agente estabilizante, que ayuda a definir el tamaño final de la partícula.

1.11.1 Método coloidal

El método coloidal [30] es el más importante en la formación de nanoestructuras por medio de química suave, debido a que previene la coalescencia al pasivar las nanopartículas. La palabra “coloide” fue introducida por Graham en 1861 para describir una sedimentación muy lenta y un estado no cristalino. Los coloides están compuestos de suspensiones de una fase líquida o sólida en una segunda fase líquida, donde el tamaño de las partículas oscila en un intervalo de 10 nm a 10 μm , si su tamaño es menor a 50 nm permanecen estables en el sistema como consecuencia de las colisiones moleculares del medio que las rodeo (efecto movimiento Browniano). En cambio, si son suficientemente grandes >50 nm, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se rige por la fuerza de gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación [29].

El método coloidal consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido) (Figura 1.16). El estabilizante puede jugar el papel de reductor, estabilizante o ambos [31].

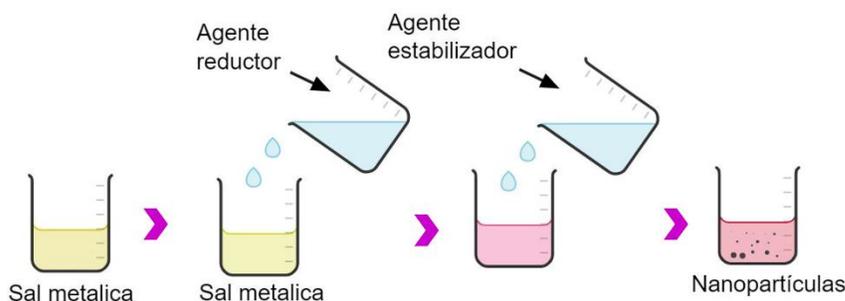


Figura 1.16 Esquema del proceso del método coloidal.

El método coloidal es quizá el método químico más importante en la preparación de nanopartículas con dimensiones uniformes en el rango de 3 a 50 nm, en metales nobles (Au, Ag, Pt, Pd y Cu), semiconductores (Si, Ge, y óxidos metal), aislantes (mica, sílica, polímeros, cerámicos) y materiales magnéticos (Fe_2O_3 , Ni, Co y Fe). El tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante, así como la naturaleza del medio dispersante. Este método permite que las nanopartículas se mantengan estables por mucho tiempo, tal es el caso de las soluciones coloidales de Faraday. El primer método reportado estándar y reproducible para la solución de colides fue el método reportado por Turkevitch, quien en 1970 hizo nanopartículas de oro con citrato de sodio, además fue el primero en proponer un mecanismo paso a paso de la formación de las nanopartículas [32].

1.11.2 Método micelar

El método micelar [23] consiste en la adición de un surfactante que favorece la formación de pequeñas micelas y resulta un modo efectivo para controlar el tamaño de las nanoestructuras en solución. Las micelas se pueden considerar como nanoreactores en los que se puede llevar a cabo la reacción de reducción de la sal metálica en presencia de un agente reductor como ácido ascórbico, NaBH_4 o N_2H_2 . Durante el proceso de crecimiento el surfactante se absorbe reversiblemente en la superficie de las nanopartículas y las estabiliza controlando su crecimiento. Los surfactantes que se enlazan fuertemente a la superficie ocasionan una lenta adición del material resultando en la formación de nanoestructuras de tamaño menor. Los surfactantes más empleados en este método es el CTAB (Bromuro de cetiltrimetilamonio) y el AOT (bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio), entre otros [33].

Los surfactantes son moléculas de bajo peso molecular que comúnmente tienen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica, estas sustancias presentan actividad en la superficie, reduciendo la tensión superficial del líquido en el que está disuelta o bien la tensión superficial de la interfase si hubiera otra fase presente [34]. Cuando la concentración del surfactante excede un valor crítico (concentración crítica micelar, CCM), su estado físico cambia y el exceso de moléculas del surfactante se agregan formando micelas.

1.11.3 Tipos de micelas

Existen dos tipos de micelas (ver Figura 1.17), la **micela normal** es aquella en donde la parte hidrofóbica (cadenas hidrocarbonadas) del surfactante se orienta hacia el interior de la micela, mientras que la parte hidrofílica está en contacto con el medio acuoso. La micela normal se forma por surfactantes iónicos como el dietilsulfosuccinato de sodio o por la mezcla de surfactantes iónico y no-iónico disueltos en solventes orgánicos.

La **micela inversa** se forma en medio no acuoso, donde la parte hidrofílica del surfactante está dirigida al núcleo de la micela y la hidrofóbica hacia afuera. En esta micela no hay una obvia CCM ya que el número de agregados es usualmente pequeño y por tanto no son sensibles a la concentración del surfactante. Esta micela resulta de la mezcla de surfactantes, co-surfactantes, solvente orgánico y agua. Los surfactantes más usados son el dodecilsulfato de sodio (SDS), el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y el polioxietilen octilfenil éter (triton-X). Los co-surfactantes usados por lo general son: alcoholes alifáticos con grandes cadenas carbonadas. Los solventes orgánicos pueden ser alcanos o cicloalcanos con 6-8 átomos de carbono.

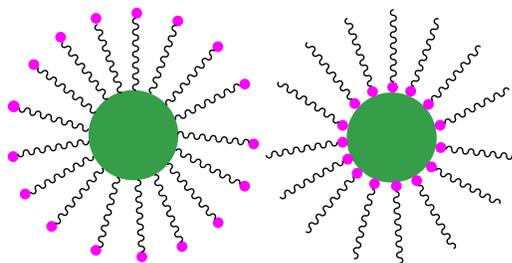


Figura 1.17 Estructura de micelas: a) Micela normal, b) Micela inversa.

El método micelar más empleado fue reportado por el grupo de Murphy, el cual consiste en 2 pasos y es denominado “método de crecimiento mediante semillas”. El primer paso es la formación de la solución semilla, en la cual se hace la reducción de la sal metálica con NaBH_4 en presencia de CTAB. Posteriormente, se fabrica la solución de crecimiento empleando la sal metálica, ácido ascórbico o NaOH como agente reductor y el CTAB como plantilla micelar que le permite obtener nanorrodillos o nanocables [35].

1.12 Método de síntesis de nanopartículas bimetálicas

Las nanopartículas bimetálicas son el resultado de la combinación de dos metales diferentes. Estas nanopartículas pueden presentar propiedades nuevas o mejoradas procedentes de la combinación de ambos metales.

Existen dos métodos químicos generales para sintetizar nanopartículas bimetálicas: por reducción simultánea de las 2 sales metálicas o por reducción sucesiva de las sales metálicas. El primer método requiere la reducción conjunta de las dos sales en presencia de un agente estabilizador, lo que origina por lo general, nanopartículas de dos metales aleados. Y el segundo método, es más utilizado para construir nanopartículas núcleo-coraza, la reducción del primer elemento lo posiciona en el núcleo y la reducción del segundo lo posiciona sobre la superficie del núcleo como una coraza (capa).

1.12.1 Tipos de nanopartículas bimetálicas

El arreglo atómico de las nanopartículas bimetálicas se rige por lo siguiente: considerando que A es un metal y B es el segundo metal, dependiendo de la miscibilidad de los metales, será el modo de distribución que presentan los átomos al formar las nanopartículas, las estructuras pueden ser: [36] (Figura 1.18)

- a) Estructuras tipo núcleo-coraza, en donde un núcleo monometálico A es cubierto con una coraza del metal B.
- b) Cúmulos segregados de átomos A que comparten la interfase con cúmulos de átomos B.

- c) Nanoaleaciones de dos tipos de átomos ya sea de manera ordenada o como soluciones sólidas.
- d) Nanopartículas compuestas por multicapas o estructura tipo “cebolla” con capas alternadas.

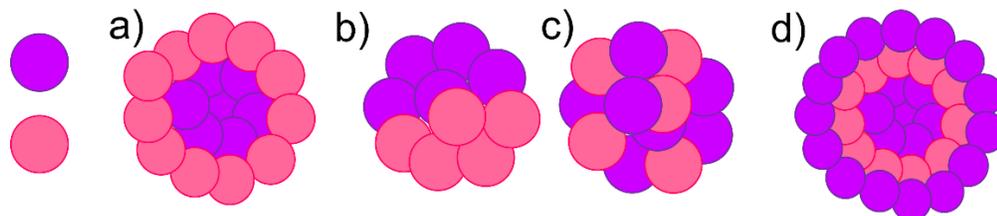


Figura 1.18 Tipos de nanopartículas bimetalicas.

El efecto ligando o electrónico, en general, se refiere a la modificación de la distribución de la densidad electrónica como consecuencia de la formación de enlaces entre 2 elementos. De hecho, no se puede variar la composición de la superficie del material sin afectar tanto la estructura electrónica como el arreglo de los átomos individuales constituyentes en la superficie de la nanopartícula bimetalica.

Al combinar dos metales en un nanomaterial, el desempeño muchas veces supera las propiedades asociadas con sus contrapartes monometalicas, es decir, las propiedades de las partículas bimetalicas son mejores que las propiedades de las nanopartículas de los metales por separado, lo que se explica comúnmente como efecto sinérgico. Cambiando los componentes y morfología se puede modificar con éxito el desempeño físico, eléctrico o químico. Los materiales bimetalicos a escala nanométrica modifican sus propiedades principalmente por efecto geométrico y/o efecto electrónico. El efecto geométrico se refiere a un número finito de átomos de los dos metales en una orientación geométrica específica requerida para mejorar algún proceso, es decir, la existencia y distribución de dos tipos de átomos metálicos en la superficie de la nanopartícula influye en la manera en que está interactúa con el entorno y el efecto electrónico se refiere a la modificación de la distribución de densidad electrónica como consecuencia de la formación de enlaces mezclados. De hecho, no se puede variar la composición de la superficie del material sin afectar la estructura electrónica y la geométrica de los átomos en la superficie de la nanopartícula bimetalica. Aun así, se sugiere que el efecto geométrico, tiene un papel más dominante que el efecto electrónico y estos efectos pueden actuar colectivamente [37].

1.13 Técnicas de caracterización de nanopartículas

Existen diferentes técnicas para caracterizar nanopartículas metálicas, que permiten estudiar y analizar desde la formación de los núcleos, el crecimiento, la

estabilización, así como la composición. A continuación, se describen algunas de las técnicas.

1.13.1 Espectroscopia UV-Visible (UV-vis)

La Espectroscopia Ultravioleta Visible es una técnica que permite identificar y cuantificar compuestos orgánicos e inorgánicos. La espectroscopia UV-Vis consiste en determinar la radiación absorbida a una longitud de onda específica. La técnica opera bajo el principio de la absorción de fotones que promueven a las moléculas a estados excitados. Para que la radiación electromagnética incidente, interaccione con la materia debe tener una longitud de onda del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. El rango de la radiación electromagnética en la región ultravioleta es de $\approx 10 - 380$ nm y de la región visible de $380 - 780$ nm.

Los espectrofotómetros UV-vis [38] operan bajo la ley de Lambert-Beer que establece que para una especie absorbente en una celda de longitud constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración (Figura 1.19):

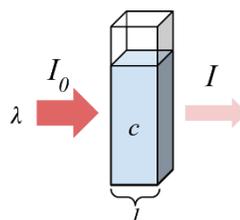
$$A = C l \epsilon \quad (1.3)$$


Figura 1.19 Celda de cuarzo comúnmente utilizada en espectroscopia UV-Vis.

Donde la absorbancia A es igual al producto de la concentración molar del absorbente (C), por el coeficiente de extensión molar (ϵ) por la longitud de la celda (l).

1.13.2 Resonancia de Plasmón Superficial (SPR)

La técnica de espectroscopia UV-Vis permite estudiar un fenómeno óptico característico de las nanopartículas de Au, Ag y Cu, conocido como Resonancia de Plasmón Superficial (abreviado como SPR, por sus siglas en inglés) [39]. Gran parte del interés de estudiar dicho fenómeno proviene de la información que se obtiene acerca del tamaño, la morfología y la composición de las nanopartículas. La SPR se basa en la oscilación colectiva de electrones de la superficie de la nanopartícula provocada por la interacción con la radiación electromagnética, como se muestra en la Figura 1.20 [40].

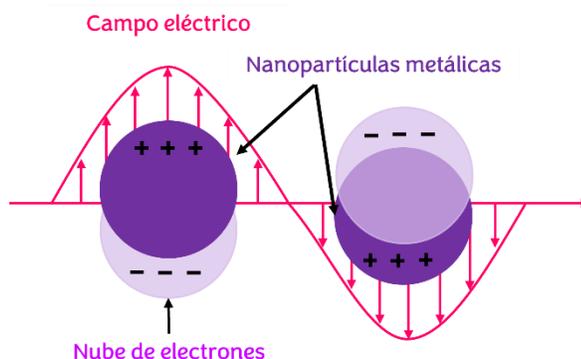


Figura 1.20. Esquema de un plasmón superficial localizado en una nanopartícula esférica.

El análisis del espectro de UV-vis de las nanopartículas metálicas presentan una banda característica de SPR que aparece a una longitud de onda específica, dependiendo de la naturaleza del metal, la forma y el tamaño de las nanopartículas. La longitud de onda a la que aparece la banda SPR en nanopartículas bimetálicas depende principalmente de la composición, la eficiencia del recubrimiento, el grosor de la capa depositada sobre los núcleos y la morfología [41].

Las nanopartículas de Au, Ag y Cu en solución coloidal presentan coloraciones muy intensas. Dependiendo de su tamaño, composición y morfología, la oscilación de los electrones puede producirse de forma diferente. La coloración de la solución se puede observar a simple vista y predecir en que rango se encontrará la banda. En la Tabla 1.5, se indica los rangos de longitud de onda de la radiación visible que es absorbida, mientras que la correspondiente al color complementario indica la porción de radiación que no absorbe la muestra y por lo tanto es transmitida a través de ella y puede ser captada por el ojo humano (color de la disolución). Por ejemplo, cuando la solución coloidal de nanopartículas de oro presenta la banda de SPR en 530 nm, la solución es purpura, en cambio una solución de nanopartículas de plata con una SPR en 400 nm muestra un color amarillo y una solución de nanopartículas de cobre con la banda de SPR en 580 nm mostrará una coloración azul.

Tabla 1.5. Colores de la luz visible de acuerdo con su longitud de onda.

λ (nm)	Color	Color Complementario
380-435	Violeta	Verde-amarillo
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul-verdoso	Anaranjado
490-500	Verdeazulado	Rojo
500-560	Verde	Purpura
560-580	Verde-amarillo	Azul
580-595	Rojo	Azul-verdoso
595-650	Anaranjado	Azul-verdoso
650-780	amarillo	Verdeazulado

La SPR de una nanopartícula esférica, se presenta como en la [Figura 1.20](#), pero cuando la morfología es diferente a la esférica, entonces se presenta más de una banda. Cuando la nanopartícula tiene forma de rodillo, el espectro muestra dos bandas de SPR que corresponden a la oscilación colectiva de los electrones superficiales a lo ancho y largo de la nanoestructura, como se observa en la [Figura 1.21](#) [42]. Tales oscilaciones se conocen como la resonancia de plasmón superficial transversal (TSPR) y la resonancia de plasmón superficial longitudinal (LSPR). Para nanopartículas de Au, la banda de TSPR se encuentra justo por encima de 500 nm, mientras que la banda de LSPR se puede ubicar desde 600 hasta 1100 nm, según la longitud del rodillo o bien la relación longitud/diámetro (l/d) [43].

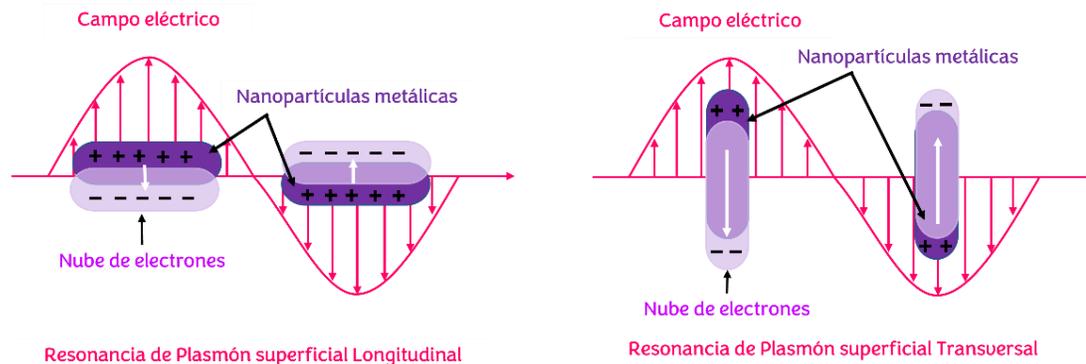


Figura 1.21. Esquema de resonancia de plasmón de nanopartículas en forma de rodillo.

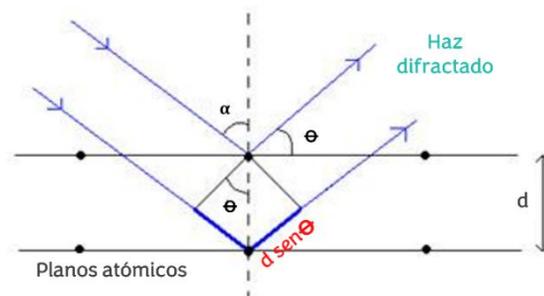
1.13.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Es una técnica utilizada en diversas áreas de la ciencia para caracterizar sólidos cristalinos y determinar su estructura cristalina. La difracción de rayos X se fundamenta en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación incidente [44].

Cuando los rayos X interactúan con una fase cristalina, se genera un patrón de difracción. Cada sólido cristalino tiene una estructura única y, por lo tanto, su patrón de difracción también es único y característico. Una vez que el material es identificado, los patrones obtenidos se pueden utilizar para determinar su estructura cristalina. Cuando los rayos X interactúan con átomos en dos planos y la diferencia de los caminos ópticos entre los rayos es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación, para un ángulo de incidencia determinado, ocurre una interferencia constructiva. La ley de Bragg describe las condiciones para la interferencia constructiva en ciertas direcciones y la producción de rayos X difractados.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (1.4)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos x, d es la distancia de separación entre dos planos atómicos y θ es el ángulo de incidencia. Esta es la relación básica entre la distancia de dos planos atómicos, la longitud de onda y el ángulo de incidencia en un análisis de difracción, conocida como ley de Bragg [Figura 1.22](#).



[Figura 1.22](#). Representación gráfica de la ley de Bragg.

El método analítico del polvo cristalino al azar o de Debye-Scherrer, consiste en irradiar rayos x sobre una muestra formada por una multitud de cristales colocados al azar, es decir, en todas las direcciones posibles donde es aplicable la Ley de Bragg. La difracción de rayos X se aplica principalmente a la identificación de fases cristalinas de una muestra.

Los patrones de difracción de rayos x de las nanopartículas metálicas, por lo general son idénticos a los del material en bulto, aunque a veces pueden presentar picos ligeramente más ensanchados y con un pequeño corrimiento. En el caso de nanopartículas tipo núcleo-coraza, los difractogramas suelen mostrar los picos más intensos de los metales que constituyen las nanopartículas y los corrimientos a veces son más notorios debido a una ligera mezcla de fases (que a su vez es mayor en nanopartículas de tipo aleación), cuya magnitud depende las condiciones específicas de cada proceso sintético.

Además, esta técnica permite realizar un análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de los átomos en los cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal, la asignación de distintas familias de planos y obtención de los parámetros de red cristalina [\[45\]](#).

1.13.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de nanomateriales, ya que permite obtener información sobre su morfología, composición y estructura cristalina [\[46\]](#).

Un microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones de alta energía para analizar la muestra, este se genera en una fuente de emisión, llamado cañón de electrones. El haz de electrones es dirigido hacia las lentes condensadoras, después interacciona con la muestra. Los electrones transmitidos pasan por la apertura objetiva y llegan a la lente objetiva, la cual se encuentra por debajo de la muestra, esta lente es la más importante ya que es responsable de la resolución y el contraste de la imagen del material analizado. Posteriormente, pasa por otras aperturas para llegar a la lente proyectora la cual permite observar la imagen en una pantalla fluorescente.

Cabe mencionar que las muestras deben ser lo suficientemente delgadas para que el haz de electrones logre atravesarlas, ya que estos electrones (transmitidos) son los que brindan información de la muestra. (ver [Figura 1.23](#))^[47]. El microscopio electrónico de transmisión puede proporcionar 2 tipos de imágenes: la imagen de campo brillante o campo claro, este tipo de imagen se forma a través de los electrones transmitidos sin dispersión, mejor dicho, utilizando el haz directo, y la imagen de campo oscuro que es obtenida por los electrones transmitidos dispersados elásticamente, es decir, la lente proyectora atrapa a los electrones del haz directo y deja pasar los electrones difractados. Estas imágenes proporcionan información de la composición y estructura cristalina de las nanoestructuras, así como de su morfología.

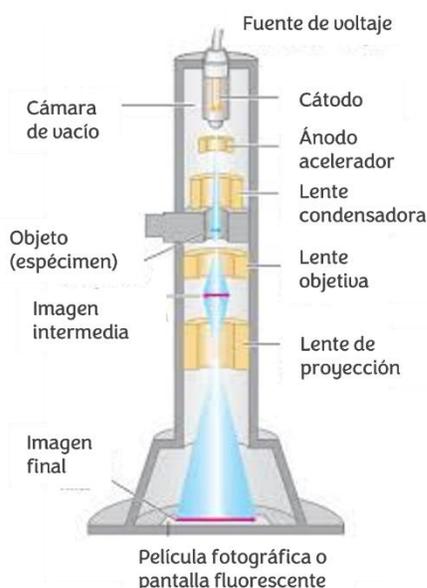


Figura 1.23 Representación esquemática de la columna del equipo TEM ^[48].

1.13.5 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

La espectroscopía de absorción atómica es una técnica que permite determinar la concentración de un elemento metálico en una muestra. Puede utilizarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una solución ^[49].

Se basa de la ley general de Kirchhoff, quien expuso que: “cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda” Aunque la espectroscopía de absorción atómica data del siglo XIX, donde fue utilizada por primera vez por Robert Wilhelm Bunsen y Gustav Robert Kirchhoff, ambos profesores de la Universidad de Heidelberg, Alemania. la forma moderna fue desarrollada en gran medida durante la década de los 50 por un equipo de químicos de Australia, dirigidos por Alan Walsh en la Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) [50].

La técnica hace uso de la absorción para evaluar la concentración de un analito en una muestra, se basa en gran medida en la ley de Beer-Lambert, la cual consiste que los electrones de los átomos pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía, es decir, luz de una determinada longitud de onda. Esta cantidad de energía se refiere específicamente a una transición electrónica en un elemento particular.

Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide.

1.14 Evaluación de la actividad catalítica de las nanopartículas bimetálicas

La aplicación de nanopartículas en la catálisis es un campo de investigación cada vez más importante que contribuye a mejorar procesos que repercuten en la vida cotidiana. Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin consumirse. El catalizador puede reaccionar para formar un intermediario, pero se regenera en un paso subsecuente de la reacción y no altera las condiciones de equilibrio; es decir los catalizadores afectan de igual manera a la reacción directa que a la indirecta [51].

1.14.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es un tipo de catálisis que tiene como característica principal que el catalizador utilizado se encuentra generalmente en estado sólido, ocurriendo la reacción en fase líquida o gaseosa. La fotocatálisis heterogénea se basa en la generación de radicales mediante reacciones de óxido-reducción que ocurren en la superficie de un catalizador por la acción de la luz UV y la presencia de un agente oxidante como el oxígeno presente en el aire o el peróxido de hidrógeno [52].

1.14.2 Fotocatálisis homogénea

La fotocatalisis homogénea se define por ser un sistema catalítico, en el cual los reactivos y los componentes catalíticos se encuentran en la misma fase (generalmente en disolución), en donde se disuelven los reactivos y el catalizador y al cabo de determinado tiempo se obtiene una disolución de productos y catalizador intacto. Este tipo de catálisis es la más eficaz debido a que se asegura el contacto entre el catalizador y las sustancias químicas, además de que las moléculas en disolución se mueven libremente, sin embargo, al momento de separar del catalizador presenta problemas.

1.14.3 Compuestos Nitroaromáticos

La química de compuestos nitroaromáticos es de gran importancia en la industria química debido a que se emplean para preparar aminas aromáticas y sus derivados [53]. El 4-nitrofenol es un compuesto nitroaromático que tiene un grupo nitro en la posición opuesta al grupo hidroxilo en el anillo aromático, llamada posición *para*. El 4-nitrofenol es un sólido entre incoloro y amarillo claro que tiene muy poco olor y es moderadamente soluble en agua fría. Esta sustancia se utiliza en la producción de medicamentos, fungicidas y tintes para oscurecer el cuero. El 4-nitrofenol presenta una banda característica en el espectro de absorción UV-vis en 317 nm, por lo que, su degradación se puede monitorear por la espectroscopía UV-Vis. Existen varios contaminantes nitroaromáticos, además de 4-nitrofenol se tiene el 2-nitrofenol, 4-nitro-*o*-fenildimetilamino, nitro benceno, entre otros.

Para determinar la eficiencia catalítica de las nanopartículas en la fotodegradación de sustancias orgánicas se utiliza la siguiente ecuación:

$$Eficiencia = \frac{C_{inicial} - C_{final}}{C_{inicial}} \cdot 100\% \quad (1.5)$$

Capítulo 2

Síntesis de nanopartículas poliédricas de Au, AuAg y AuCu estabilizadas con polímeros y su actividad catalítica para la reducción de 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamina

Imposible no es, difícil muchas cosas son

Maestro Yoda

Capítulo 2

Síntesis de nanopartículas poliédricas de Au, Au-Ag y Au-Cu estabilizadas con polímeros y su actividad catalítica para la reducción de 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamino.

En este capítulo se expone la síntesis de nanopartículas de Au, AuAg y AuCu con forma de poliédrica en solución coloidal a temperatura ambiente. Además, se presenta la caracterización de las nanopartículas y su evaluación como catalizador para la reducción de los compuestos 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamina.

2 Nanopartículas bimetálicas con morfología poliédrica de Au, AuAg y AuCu

2.1 Introducción

Las nanopartículas metálicas (MNP) han despertado un gran interés en los últimos años debido a sus propiedades y aplicaciones en catálisis [54], plasmónica [55], conversión de energía [56], detección biológica [57] y biomedicina [58]. Sin embargo, las propiedades de una nanopartícula están fuertemente influenciadas por parámetros físicos como la forma, tamaño y composición. Por lo tanto, la síntesis de MNP con características físicas controladas es esencial para una amplia gama de aplicaciones.

Entre las diversas morfologías que se están investigando actualmente, las nanopartículas de metales nobles y aleaciones con formas poliédricas son extremadamente atractivas debido a sus prometedoras aplicaciones [59], [60]. En los últimos años, se ha desarrollado una gran variedad de métodos para la síntesis controlada de MNPs, uno de ellos es la reducción química de sales metálicas en solución coloidal. Este método químico se ha utilizado para producir nanopartículas de Au [61], Ag [62], Pd [63], Pt [64] y Cu [65] con formas bien definidas. La síntesis de MNPs con forma controlada se realiza comúnmente a través de dos rutas: (a) Crecimiento mediado por semillas que consiste en generar semillas con una estructura específica a través de la nucleación homogénea de átomos de metal y luego introducirlas en una nueva solución para obtener nanocristales por el crecimiento de las semillas. (b) Síntesis en un solo paso utilizando agentes modificadores de la superficie, tales como ligandos orgánicos, tensoactivos y polímeros, los cuales se unen selectivamente a los diferentes planos del

cristal alterando las velocidades de crecimiento relativas de las diferentes facetas, lo que permite la formación de nanopartículas con formas específicas.

La síntesis de MNP poliédricas se ha desarrollado de diferentes formas y por distintos métodos. Por ejemplo, se ha reportado la síntesis de nanopartículas poliédricas de Au por el método de la semilla en solución acuosa a una temperatura de 28°C [66]. El procedimiento reportado consiste en formar semillas mediante la reducción de HAuCl_4 utilizando NaBH_4 en presencia de CTAB. Posteriormente para la formación de las nanopartículas poliédricas se empleó HAuCl_4 , CTAC, semillas recién preparadas y ácido ascórbico. De acuerdo con las imágenes de TEM, las nanopartículas tienen un tamaño de 68 hasta 78 nm. En otro procedimiento de síntesis de MNP poliédricas reportado recientemente, primero sintetizaron la semilla de Au reduciendo el HAuCl_4 con NaBH_4 en presencia de polietilenimina (PEI) y, después de 15 minutos utilizaron las semillas junto con HAuCl_4 , PEI y ácido ascórbico para obtener nanopartículas con tamaños de 38 hasta 50 nm, dependiendo la concentración de oro empleada, estas nanopartículas demostraron que son buenos agentes catalizadores para la reducción del 4-nitrotiofenol [67].

En cuanto a la síntesis de MNP poliédricas mediante métodos que cumplen con los principios de química verde [68], es decir, que emplean agentes químicos amigables con el medio ambiente, evitan el alto consumo de energía y reducen los costos de producción. Se ha reportado el uso de extractos de plantas como agentes reductores, por ejemplo, el extracto de plantas de *Lobophora variegata* que a temperatura ambiente actúa como agente reductor y estabilizador, permitiendo obtener nanopartículas de Au con formas poliédricas con tamaño de 11 nm. Estas nanopartículas fueron usadas como catalizadores para la reducción de 2-nitrofenol [69].

Las nanopartículas poliédricas han demostrado que son buenos agentes catalizadores, por ejemplo, se ha informado que la superficie de nanopartículas de oro con morfología poliédrica tiene una alta actividad catalítica en las facetas cristalinas (111), mostrando una mayor actividad catalítica para la oxidación de la glucosa que las nanopartículas de Au con morfología alargada o en forma de cacahuete [70].

El desarrollo de rutas sintéticas para producir MNP con tamaño y forma controlados dispersas en agua es muy importante para aplicaciones farmacéuticas, biomédicas y medioambientales. En este sentido, el uso de polielectrolitos solubles en agua capaces de reducir a los iones metálicos y, al mismo tiempo, estabilizar las nanopartículas en solución coloidal tiene ventajas sobre otros métodos de síntesis. Como los polielectrolitos tienen las propiedades de los electrolitos y de los polímeros, pueden estabilizar las nanoestructuras en medio acuoso mediante los efectos electrostático y

estérico. Se han utilizado varios polielectrolitos que actúan como agentes reductores y estabilizadores en la síntesis verde de nanopartículas metálicas en solución acuosa coloidal [71]. Algunos de los polielectrolitos que pueden cumplir la doble función requerida son: el poli(acrilato de sodio) [72], la poli(imina de etileno) [73], el poli(ácido acrililaminofenilarsónico) [74], el poli(ácido *p*-acrililaminobencilfosfónico) [75] y el poli(4-(1H-tetrazol-5-yl)acrilato de fenilo) [76].

Debido a su notable reactividad, las MNP se han utilizado como catalizadores eficientes para la reducción de nitrofenoles, lo cual es de suma importancia debido a que estos compuestos son contaminantes orgánicos peligrosos difíciles de eliminar de las aguas residuales mediante los procesos convencionales [77]. La hidrogenación catalítica del 4-nitrofenol utilizando NaBH_4 como reductor ha sido la más estudiada para evaluar el potencial catalítico de varias MNP en solución acuosa [78] [79] [80]. Mientras que la reducción catalítica del 2-nitrofenol utilizando nanopartículas coloidales como catalizador ha sido menos estudiada [81] [82].

En este capítulo, se describe un método sencillo y ecológico para la síntesis y estabilización de MNP de Au, AuAg y AuCu con forma poliédrica en agua a temperatura ambiente. En este método, el polielectrolito poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsónico), que contiene grupos funcionales amida ($-\text{CONH}$) y ácido arsónico ($-\text{AsO}_3\text{H}_2$) en cada unidad de repetición, funciona como agente reductor de los iones metálicos (Au^{3+} , Ag^+ y Cu^{2+}), actuando también como agente director de la estructura durante el crecimiento de las nanopartículas. Las MNP estabilizadas con el poli(*p*-AAFA) se caracterizaron mediante espectroscopia ultravioleta-visible y microscopía electrónica de transmisión. Finalmente, se investigó la actividad catalítica de las MNPs de Au, AuAg y AuCu para la reacción de hidrogenación del 2-nitrofenol y el 4-nitro-*o*-fenilendiamina.

2.2 Metodología

En esta sección se presenta el procedimiento de síntesis de las nanopartículas Au y nanopartículas bimetálicas de AuAg y AuCu con forma poliédrica, así como los experimentos de aplicación catalítica y las técnicas de caracterización.

2.2.1 Reactivos químicos y materiales

Todos los reactivos y disolventes utilizados en este trabajo fueron de la marca Sigma-Aldrich. A continuación, se presenta la lista de reactivos con algunas de sus características:

- Polielectrolito ácido poli(*p*-acrililaminofenilarsónico), (poli(*p*-AAFA)), sintetizado en el laboratorio de polímeros de la UAEH, P. M. 32347 g mol⁻¹.
- Ácido tetracloroaurico trihidratado (HAuCl₄·3H₂O, P. M. 393.83 g mol⁻¹, 99.9 %).
- Nitrato de plata (AgNO₃, P.M. = 169.86 g mol⁻¹, 99.9 %).
- Sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄·5H₂O, P.M. 249.69 g mol⁻¹, 99.9 %).
- Borohidruro de sodio (NaBH₄, P.M. 37.83 g mol⁻¹, 96 %).
- 2-nitrofenol (C₆H₅NO₃, P.M. 139.11 g mol⁻¹, 98 %).
- 4-nitro-*o*-fenilendiamina (C₆H₇N₃O₂, P.M. 153.14 g mol⁻¹, 98 %).

Los reactivos se utilizaron tal como se recibieron sin más purificación. Se utilizó agua desionizada (18 MΩ) como disolvente en todos los experimentos de síntesis de nanopartículas. Todo el material de vidrio y las barras de agitación magnéticas se lavaron con agua regia recién preparada, seguida de un enjuague con abundante cantidad de agua destilada, antes de su uso.

2.2.2 Síntesis de nanopartículas poliédricas de Au, AuAg y AuCu

Las nanopartículas monometálicas y bimetálicas se prepararon por el método coloidal utilizando el poli(*p*-AAFA) como agente reductor y estabilizador en medio acuoso. Para ello, todas las soluciones de las sales metálicas (AgNO₃, HAuCl₄ y CuSO₄) se prepararon con una concentración de 1 x 10⁻² M, mientras que la solución acuosa de poli(*p*-AAFA) se preparó con una concentración de 500 ppm. Para la síntesis de las nanopartículas de oro, se añadieron 5 mL de solución acuosa de HAuCl₄ a 5 mL de solución de poli(*p*-AAFA) a temperatura ambiente como se ilustra en la [Figura 2.1](#). La mezcla se agitó durante 5 segundos y luego se mantuvo en reposo. Además, no se añadió ningún otro agente reductor a la mezcla de reacción. En estas condiciones experimentales, la mezcla de reacción inicial presentó un color amarillo claro.

Las nanopartículas bimetálicas de oro-plata y de oro-cobre se prepararon mediante un procedimiento similar al anterior, mezclando 2.5 mL de solución de HAuCl_4 y 2.5 mL de solución de AgNO_3 (o CuSO_4) con 5 mL de solución de poli(*p*-AAFA) a temperatura ambiente, como se observa en la **Figura 2.2**.

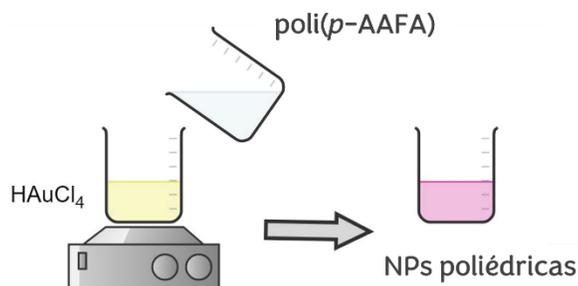


Figura 2.1 Esquema de la síntesis de nanopartículas poliedricas de Au utilizando poli(*p*-AAFA).

En el caso de las nanopartículas de AuCu, se añadieron 0.5 mL de solución de NaOH 0.5 M a la mezcla de reacción. A continuación, las soluciones se agitaron durante 5 segundos, y después, permanecieron en reposo y cubiertas de la luz. La mezcla de reacción inicial fue amarilla e incolora para AuAg y AuCu, respectivamente. La formación y el crecimiento de las NPs de Au, AuAg y AuCu se monitorearon a diferentes intervalos de tiempo mediante espectroscopia de absorción UV-visible.

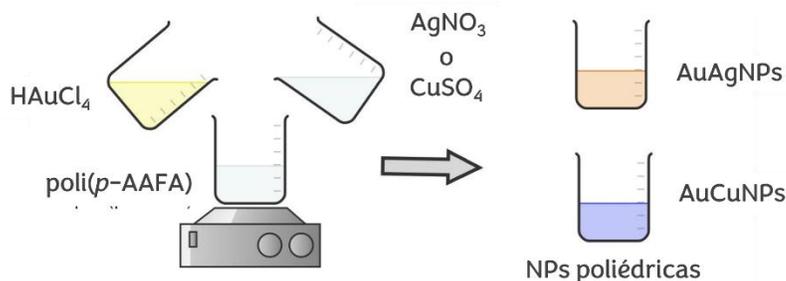


Figura 2.2 Esquema de la síntesis de NP poliedricas de AuAg y AuCu utilizando el poli(*p*-AAFA).

2.2.3 Preparación de las soluciones para el estudio catalítico

Para estudiar la actividad catalítica de las nanopartículas poliedricas en la reducción de sustancias nitroaromáticas, se usaron 2 diferentes sustancias químicas: 2-nitrofenol (2-NF) y 4-nitro-*o*-fenilendiamina (4-N-*o*-FDA), utilizando los procedimientos que se mencionan a continuación.

Reducción de sustancias nitroaromáticas en función del tiempo de reacción. Se prepararon soluciones de 2-NF y 4-N-*o*-FDA con una concentración 2 mM. Luego, en una celda de cuarzo estándar de 4 mL, se mezclaron 1.4 mL de agua desionizada con 0.3 mL de solución de 2-NF o 4-N-*o*-FDA, el color de esta mezcla fue amarillo claro.

Posteriormente, se añadió 1 mL de solución de NaBH_4 10 mM recién preparada, cambiando el color de la solución de amarillo claro a amarillo oscuro. A continuación, se añadieron 50 μL de la correspondiente solución de nanopartículas poliédricas (Au, AuAg o AuCu). La solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y se monitoreó la reducción del 2-NF y 4-N-o-FDA en diferentes periodos de tiempo mediante espectroscopia UV-Vis.

Reducción del 2-nitrofenol variando el volumen de solución de NP poliédricas. Para la evaluación de la actividad catalítica se preparó una solución madre de 2-NF con una concentración 2 mM. Luego, en una celda de cuarzo estándar de 4 mL, se añadió 0.3 mL de solución de 2-NF, el color de la solución fue amarillo claro. Posteriormente, se añadió 3.6 mL de solución de NaBH_4 0.1 mM recién preparada y fría, cambiando el color de la solución de amarillo claro a amarillo oscuro. A continuación, se añadieron diferentes cantidades (25, 50, 100, 150, 200, 250 y 300 μL) de la solución de las NP poliédricas de Au. La solución resultante se mantuvo a temperatura ambiente y se monitoreó la reducción del 2-NF mediante espectroscopia UV-Vis. EL procedimiento se repitió utilizando nanopartículas poliédricas de AuAg y AuCu.

2.2.4 Caracterización por espectroscopia de absorción atómica

El procedimiento para determinar la concentración de Au en las NF poliédricas mediante espectroscopia de absorción atómica consistió en 2 pasos:

Curva de calibración: Para la curva de calibración se requiere tener soluciones dentro del intervalo de respuesta lineal del equipo (entre 0 y 15 ppm), para ello se hizo una solución madre utilizando 0.6 mg de Au con una pureza de 99.999 %, el cual se disolvió con 2 mL de agua regia recién preparada y una vez disuelto se aforo en un matraz de 25 mL. La solución madre a 150 ppm, fue utilizada para preparar las soluciones patrón para la curva de calibración obteniendo las soluciones con concentraciones de 0, 1, 3, 5, 7, 9, 12 y 15 ppm.

Medición de muestras problema: Las soluciones de MNP poliédricas se consideran las muestras problema, las cuales se diluyeron para obtener una concentración entre el rango de la curva de calibración, obteniendo 3 soluciones problema (AuNP, AuAgNP y AuCuNP).

2.2.5 Técnicas de caracterización

Las NPs poliédricas fueron caracterizadas por diferentes técnicas. Los espectros UV-Visible de las NPs, así como de las soluciones de 2-NF y 4-N-o-FDA se registraron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Perkin Elmer (modelo Lambda 2S) con un rango de

medición de 190 a 1100 nm, utilizando una celda de cuarzo de 10 mm de longitud. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las nanopartículas metálicas se tomaron con un microscopio electrónico de transmisión JEOL (modelo JEM 2100) a un voltaje de aceleración de 200 kV. Para las observaciones por TEM, las muestras se dispersaron en rejillas de cobre recubiertas de carbono (malla 200-300) y se secaron al vacío. La concentración de Au en las nanopartículas se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer (modelo 2380) utilizando una longitud de onda de 242.8 nm, con un rango de 0 a 15 ppm.

2.3 Resultados y discusión

En esta sección se presentan y discuten los resultados de la síntesis de NPs poliédricas de Au, AuAg y AuCu, su caracterización por espectroscopia Ultravioleta Visible, Microscopia Electrónica de Transmisión y Espectroscopia de Absorción Atómica, y su evaluación como catalizadores de la reducción de los compuestos nitroaromáticos.

2.3.1 Formación y caracterización de nanopartículas poliédricas de Au, Au-Ag y Au-Cu estabilizadas con el polielectrolito poli(*p*-AAFA)

El polielectrolito poli(*p*-AAFA) utilizado para la síntesis coloidal de nanopartículas poliédricas de Au, AuAg y AuCu ha demostrado ser un buen agente reductor de los iones Au^{3+} y Ag^+ , además de un excelente estabilizador de las nanopartículas monometálicas de oro y plata [74]. La estructura molecular del poli(*p*-AAFA) se muestra en la Figura 2.3a. El poli(*p*-AAFA) es un polielectrolito aniónico que contiene una alta concentración de grupos amida y ácido arsónico a lo largo de la cadena polimérica, estos grupos hidrofílicos están unidos covalentemente en las unidades repetitivas y hacen que el polímero sea soluble en agua. Estos grupos funcionales desempeñan un papel importante en los procesos de reducción y estabilización durante la producción de nanopartículas metálicas. Cuando el poli(*p*-AAFA) se coloca en agua o en un disolvente con un alta constante dieléctrica, se disocia, dejando así una gran cantidad de grupos cargados eléctricamente a lo largo del polímero formando una cadena polimérica cargada negativamente. De acuerdo con lo reportado, el poli(*p*-AAFA) establece interacciones electrostáticas con iones metálicos, como Ag^+ y Au^{3+} , esta interacción hace que el poli(*p*-AAFA) cambie su conformación, pasando de una cadena extendida a una estructura compacta. Después, el grupo amida reduce a los iones Au^{3+} y Ag^+ hasta su estado con valencia cero mediante la transferencia de los electrones libres del átomo de nitrógeno [83].

Las etapas de nucleación y crecimiento de los MNPs en presencia del poli(*p*-AAFA) son influenciadas por la interacción entre las cadenas poliméricas y las especies metálicas (iones, átomos neutros y partículas metálicas). Debido a su elevado peso molecular y a su naturaleza química, el poli(*p*-AAFA) también puede estabilizar a las nanopartículas metálicas a través de una combinación de efectos electrostáticos y estéricos, que se representa en la Figura 2.3b. Como se mencionó en la metodología, las NPs de Au, AuAg y AuCu se sintetizaron por reducción química de las correspondientes

sales metálicas utilizando soluciones acuosas de poli(*p*-AAFA) a temperatura ambiente. La formación y estabilización de las nanopartículas poliédricas de Au, AuAg y AuCu en solución coloidal se determinó mediante espectroscopia UV-Vis. También se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar la forma, el tamaño, la composición y la cristalinidad de las MNP.

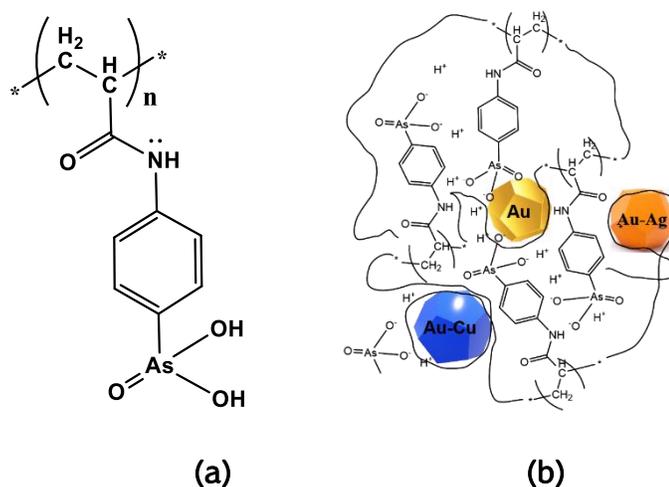


Figura 2.3 (a) Estructura molecular del poli(*p*-AAFA) y (b) representación de la estabilización electrostática de las NPs Au, AuAg y AuCu con el poli(*p*-AAFA) [84].

2.3.2 Caracterización por Espectroscopia Ultravioleta Visible

2.3.2.1 Nanopartículas poliédricas de Au

La síntesis de las AuNPs a temperatura ambiente utilizando únicamente una solución acuosa de poli(*p*-AAFA) se evaluó a partir de la evolución del color de la solución y mediante espectroscopia UV-Vis. Los espectros UV-Vis fueron tomados a diferentes intervalos de tiempo tras mezclar las soluciones acuosas de HAuCl_4 y poli(*p*-AAFA) a temperatura ambiente. La solución de la mezcla que inicialmente era de color amarillo claro adquirió un color gris oscuro durante los primeros 30 minutos de reacción, lo que se asoció al proceso de reducción de los iones Au^{3+} . Sin embargo, durante los primeros 30 minutos de reacción el espectro UV-Vis de la solución no presentó ninguna banda de absorción en el rango espectral de 300 a 800 nm. La formación de las AuNPs fue evidente hasta las 2 h de reacción, cuando el color de la solución cambió de gris a violeta, lo que fue acompañado por la aparición de una banda de absorción en 540 nm. Esta

banda se asignó a la resonancia de plasmón superficial (SPR) de las AuNPs debido a la oscilación colectiva de los electrones en la superficie de las nanopartículas [85] y su presencia en el espectro confirma que el poli(*p*-AAFA) puede reducir a los iones de oro a su estado metálico dando lugar a la formación de AuNPs.

Es importante mencionar que la SPR es un fenómeno óptico que surge de la interacción entre una onda electromagnética y los electrones de conducción superficiales de una nanoestructura, este fenómeno solo se presenta en los metales nobles como son el oro, la plata y el cobre. En virtud de la irradiación de la luz, los electrones de conducción en una nanoestructura de oro son impulsados por el campo eléctrico a oscilar colectivamente a una frecuencia de resonancia con relación a la cantidad de iones positivos. El espectro de absorción al mostrar una sola banda indica que la forma de las partículas es esférica o cuasi-esféricas. Además, la posición y el número de bandas SPR dependen frecuentemente de parámetros como el tamaño, la forma y la composición de la nanopartícula. En la **Figura 2.4** se representa cómo el campo eléctrico de la radiación incidente crea un dipolo eléctrico en la superficie de la partícula esférica de metal debido al desplazamiento y oscilación de los electrones libres.

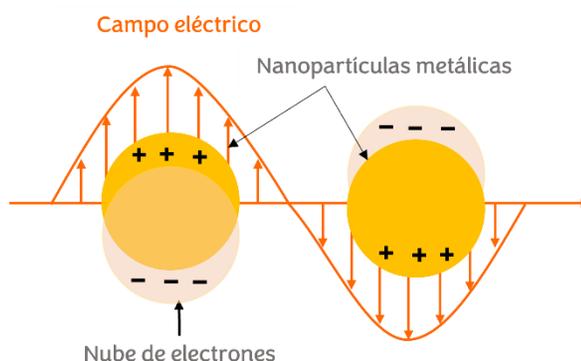


Figura 2.4 Formación de la resonancia de plasmón superficial por la interacción de la luz con la superficie de la nanopartícula esférica.

Con el aumento del tiempo de reacción, la intensidad de la banda SPR fue aumentando como se puede observar en la **Figura 2.5**, acompañada de un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas, desde 540 nm (en el espectro correspondiente a 2 h de reacción) hasta 530 nm (para las 48 h de reacción). La banda de absorción alcanzó su máxima intensidad a las 312 h de reacción y después de ese momento la intensidad prácticamente no cambió. El aumento de la intensidad se debe al incremento progresivo de la concentración de AuNPs en la solución, lo que indica que el proceso de reducción de los iones Au^{3+} por el polímero fue lento. Considerando que el

desplazamiento de la banda está relacionado con el tamaño promedio de las AuNPs formadas, suponemos que durante la primera hora de reacción se forman partículas de diferentes tamaños, pero a mayor tiempo de reacción predomina la formación de partículas de menor tamaño, dando lugar a una banda cuyo máximo se localiza en una longitud de onda más corta. Se comprobó que las AuNPs sintetizadas eran estables en la solución coloidal acuosa durante más de siete meses en condiciones ambientales sin que se produjera ningún cambio en sus propiedades ópticas. Una vez que la intensidad de la banda SPR no cambió, las AuNPs de la solución coloidal fueron examinadas por microscopía electrónica de transmisión.

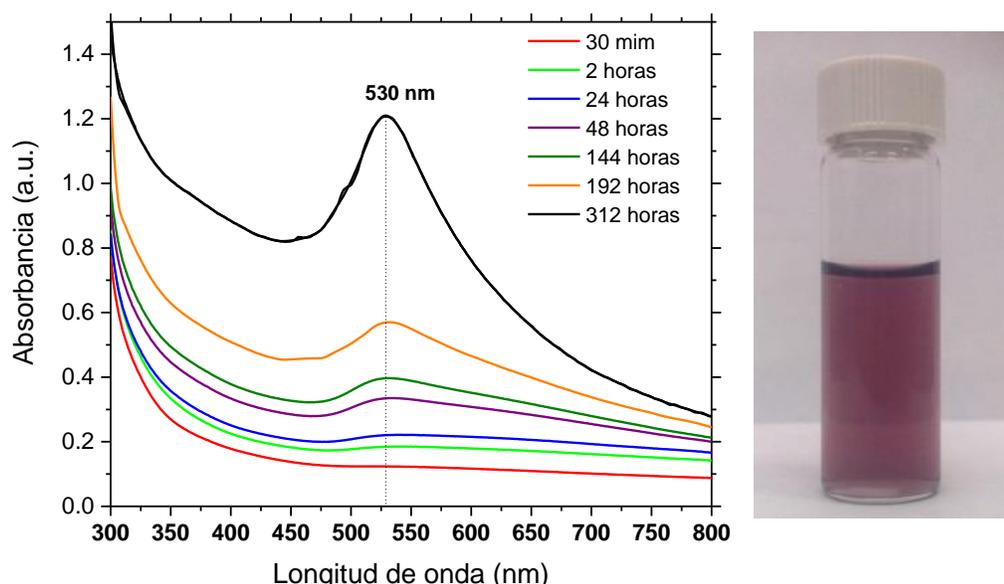
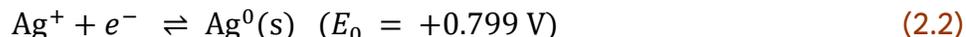
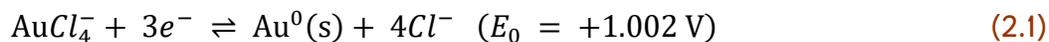


Figura 2.5. Espectros de absorción UV-Vis de la solución coloidal de AuNPs estabilizadas por el polímero poli(*p*-AAFA) y fotografía de la solución tomada tras 48 horas de reacción.

2.3.2.2 Nanopartículas poliédricas de AuAg

Las NPs de AuAg se sintetizaron mediante la co-reducción de HAuCl_4 y AgNO_3 con poli(*p*-AAFA) en agua a temperatura ambiente. La Figura 2.6 muestra la evolución temporal del espectro de absorción UV-Vis de la solución coloidal de Au-AgNPs estabilizadas con poli(*p*-AAFA). Durante la formación de las nanopartículas bimetalicas, se observó que al mezclar las soluciones de HAuCl_4 y AgNO_3 con la solución de poli(*p*-AAFA), la solución resultante se volvió blanca. Esto está relacionado con la formación de AgCl ya que es un problema común cuando se utiliza el método de co-reducción [86]. Sin embargo, después de aproximadamente 2 horas de reacción, la solución comenzó a cambiar a un color púrpura claro como el de las soluciones de AuNPs coloidales. Según el potencial de reducción de las reacciones de acuerdo a la ecuación 2.1 y 2.2 [87].



El potencial de reducción de los iones de oro (III) es mayor que el de los iones de plata (I), por lo que se favorece la formación de AuNPs en el método de co-reducción. Tras 16 horas de reacción, el espectro de absorción de la solución presentó una banda a 532 nm, este valor sugiere la formación de AuNPs y dicha banda puede asignarse al fenómeno de SPR. Posteriormente, la solución cambió gradualmente a un color anaranjado, mientras que la absorbancia de la banda aumentó, al mismo tiempo que presentó un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas, alcanzando los 503 nm a las 330 horas de reacción y a las 520 horas la banda se ubicó alrededor de los 496 nm. La banda de absorción alcanzó la máxima intensidad a las 520 horas de reacción y, a partir de ese momento, el espectro UV-Vis no mostró cambios significativos durante varias semanas. La presencia de una única banda sugiere que las nanopartículas de Au-Ag son del tipo de aleación homogénea. Mientras que la variación en la posición de la banda se atribuye al cambio en la composición de la aleación bimetalica. En este sentido, suponemos que las nanopartículas formadas durante las primeras horas de reacción contienen una cantidad de átomos de Au muy superior a la de átomos de Ag, por esta razón la banda de absorción se sitúa más cerca de la región típica de las NPs Au. Posteriormente, con el aumento del tiempo de reacción, la composición de las NPs de Au-Ag cambia, incorporando cada vez más átomos de Ag en la aleación.

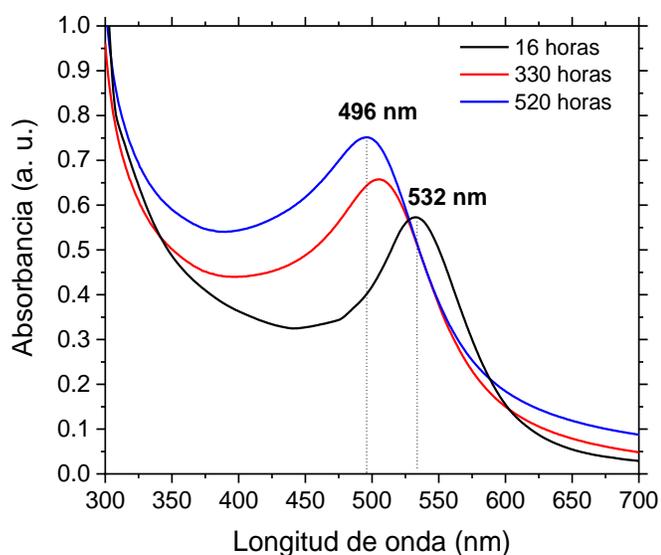


Figura 2.6. Espectros UV-Vis de AuAgNPs estabilizadas por poli(*p*-AAFA) en solución coloidal.

La **Figura 2.7** muestra una comparación de los espectros UV-Vis de las nanopartículas monometálicas (Au y Ag) y bimetálicas (AuAg) estabilizadas con el poli(*p*-AAFA) en solución acuosa. La banda de absorción debida a la SPR de las NPs AuAg se sitúa entre las de las NPs Au (533 nm) y las NPs Ag (464 nm). El espectro UV-Vis es de gran importancia para identificar el tipo de estructura de las nanopartículas bimetálicas. Por ejemplo, cuando la estructura de las partículas bimetálicas es de tipo núcleo-coraza (AuAg o AgAu), el espectro de absorción muestra dos bandas [88], pero cuando la estructura es de tipo aleación homogénea, el espectro muestra una sola banda [89].

En este último caso, la posición de la banda se sitúa entre los máximos de absorción de Ag y Au, además de depender de la fracción de los componentes de la aleación [90]. En nuestro caso, estimamos que las nanopartículas de AuAg tienen una relación Au/Ag muy cercana a 1. La evolución del espectro de absorción de las NPs AuAg sugiere que el proceso de reducción de los iones metálicos fue muy lento, lo que permitió que durante el crecimiento de las nanopartículas los átomos de Au y Ag se dispusieran en forma de una aleación homogénea.

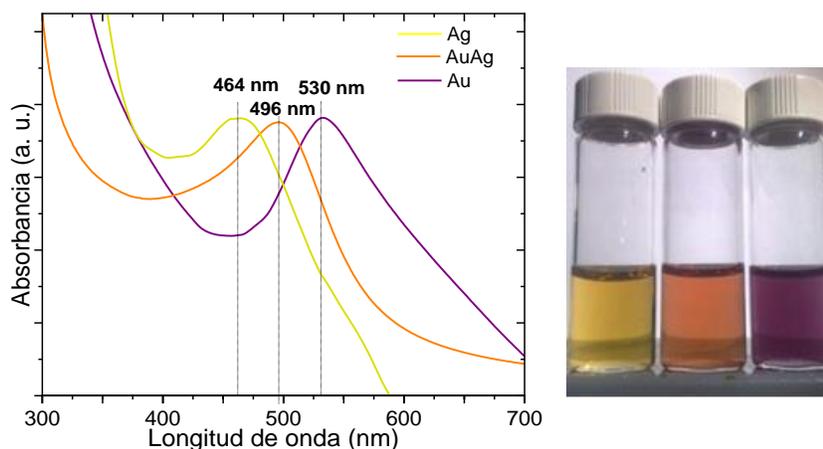


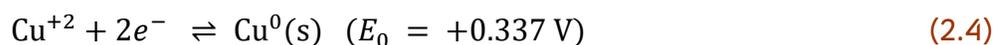
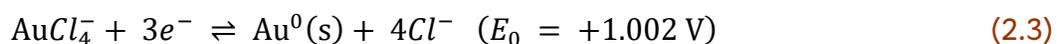
Figura 2.7. Espectro de absorción UV-Vis de NPs de Ag, Au y AuAg sintetizadas con el polielectrolito poli(*p*-AAFA) en medio acuoso y fotografía de las soluciones coloidales de NPs de Ag (izquierda), AuAg (centro) y Au (derecha).

2.3.2.3 Nanopartículas de AuCu

La formación y estabilización de las AuCuNPs en una solución acuosa de poli(*p*-AAFA) a temperatura ambiente se monitoreó mediante espectroscopia UV-vis. La evolución de los espectros de absorción UV-Vis de la solución resultante de la mezcla de HAuCl_4 y CuSO_4 con el poli(*p*-AAFA) se muestra en la **Figura 2.8**, junto con el espectro de las NPs Cu estabilizadas con el mismo polímero, para su comparación. Como se ha mencionado anteriormente, las AuNPs tienen la banda SPR alrededor de 530 nm. Mientras que para las CuNPs la banda SPR se situó en 636 nm, la cual se encuentra

desplazada hacia una mayor longitud de onda en comparación con los valores típicos reportados en la literatura [91], [92]. Sin embargo, se sabe que la posición de la banda SPR depende del tamaño y la forma de las partículas, así como del disolvente y los estabilizadores utilizados. Nosotros atribuimos el desplazamiento de la banda a la presencia del recubrimiento con poli(*p*-AAFA). En este sentido, Pacioni y colaboradores observaron una banda ancha desplazada al rojo centrada en 635 nm y 690 nm para CuNPs estabilizadas con bromuro de trimetilamonio y bromuro de tetrapropilamonio, respectivamente [93]. Por otro lado, la primera evidencia de la formación de AuCuNPs fue el cambio de color observado en la solución de H₂AuCl₄/CuSO₄/poli(*p*-AAFA), de incoloro a azul oscuro tras 24 horas de reacción.

En ese momento, el espectro UV-Vis de la solución reveló una banda ancha con un máximo de absorción alrededor de 570 nm. Dicha banda puede atribuirse a la oscilación colectiva de electrones libres de la superficie de las AuCuNPs. Además, la presencia de una única banda en el rango espectral de 400 a 800 nm sugiere la formación de una aleación homogénea AuCu. Con el aumento del tiempo de reacción, se observó un incremento progresivo de la intensidad de esta banda, como puede verse en los espectros adquiridos a las 24, 48 y 72 horas de reacción, dicho comportamiento se asoció al aumento de la concentración de AuCuNPs en la solución. La banda de absorción alcanzó la máxima intensidad a las 120 horas y, a partir de ese momento, el espectro de la solución no reveló ningún cambio significativo durante más de siete meses en condiciones ambientales, lo que indica que las AuCu NPs son eficientemente estabilizadas por el poli(*p*-AAFA). Según el potencial de reducción de las reacciones de acuerdo con la ecuación 2.3 y 2.4. El potencial de reducción de los iones de oro (III) es mayor que el de los iones de cobre (II), por lo que se favorece la formación de AuNPs en el método de co-reducción.



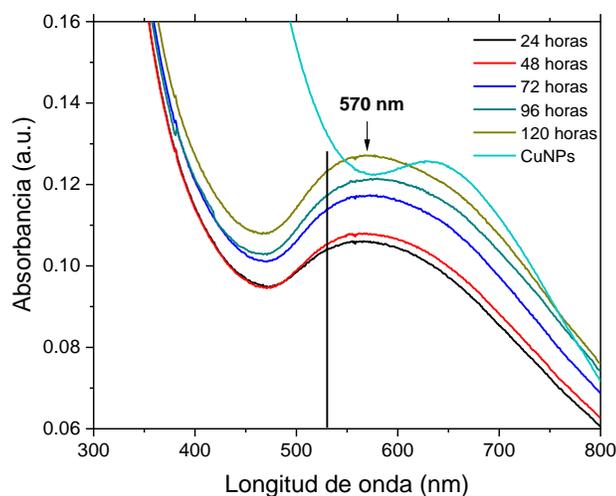


Figura 2.8. Espectro de absorción UV-Vis de AuCuNPs estabilizadas con el poli(*p*-AAFA) obtenidos a diferentes tiempos de reacción y espectro de UV-Vis de CuNPs estabilizadas con el poli(*p*-AAFA).

2.3.3 Determinación de la morfología de las nanopartículas de Au, AuAg y AuCu por microscopía electrónica de transmisión

La Figura 2.9 muestra imágenes de TEM de las AuNPs obtenidas con el poli(*p*-AAFA) tras 312 h de reacción. Las imágenes revelaron que las partículas tienen una forma poliédrica y tamaños desde 12 a 24 nm, siendo el tamaño promedio de 18.2 nm. La Figura 2.9c muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de una AuNP en la que se midió que el espaciado de las franjas es de 2.36 Å, lo que se corresponde con la distancia interplanar de los planos (111) de la red cúbica centrada en la cara de Au. Se considera que el poli(*p*-AAFA) se absorbe selectivamente en la superficie de las facetas cristalinas, lo que conduce a un crecimiento preferencial que favorece la formación de AuNPs poliédricas.

La Figura 2.10 muestra imágenes TEM de AuAgNPs estabilizadas con poli(*p*-AAFA) en solución acuosa. Las nanopartículas bimetálicas obtenidas tras 520 horas de reacción tienen forma poliédrica con un rango de tamaño de 10 a 28 nm, lo que indica que la polidispersidad en el tamaño de las AuAgNPs es menor que la de las AuNPs.

El tamaño promedio de las AuAgNPs determinado a partir de la imagen TEM mediante el software ImageJ fue de 18.4 nm. Como se desprende de la imagen HRTEM (Figura 2.10c), las AuAgNPs no muestran una clara diferencia en el contraste entre las distintas partes de las nanopartículas, lo que indica que la densidad de electrones se

distribuye homogéneamente en la partícula, lo que confirma el resultado obtenido por espectroscopia UV-Vis sobre la formación de AuAgNPs de tipo aleación homogénea. Además, el espaciado de franjas medido en las AuAgNPs poliédricas fue de 0.227 nm, que está muy cerca del valor de la distancia interplanar del plano (111) de Au y Ag.

La

Figura 2.11 muestra imágenes TEM de las AuCuNPs estabilizadas con poli(*p*-AAFA) tras 102 h de reacción. Al igual que las AuNPs y las AuAgNPs, también las AuCuNPs mostraron una morfología poliédrica con un rango de tamaño de 16 a 28 nm. El histograma de distribución de tamaños de las partículas, ajustado con una curva de Gauss, revela un diámetro promedio de 22 nm. La imagen HRTEM (

Figura 2.11c) revela que las AuCuNPs muestran facetas cristalinas con un espaciado de franjas de 2.27 Å y al igual que las AuAgNPs no se muestra ninguna diferencia clara en el contraste de las diferentes partes de las nanopartículas, apoyando la formación de la aleación homogénea AuCu.

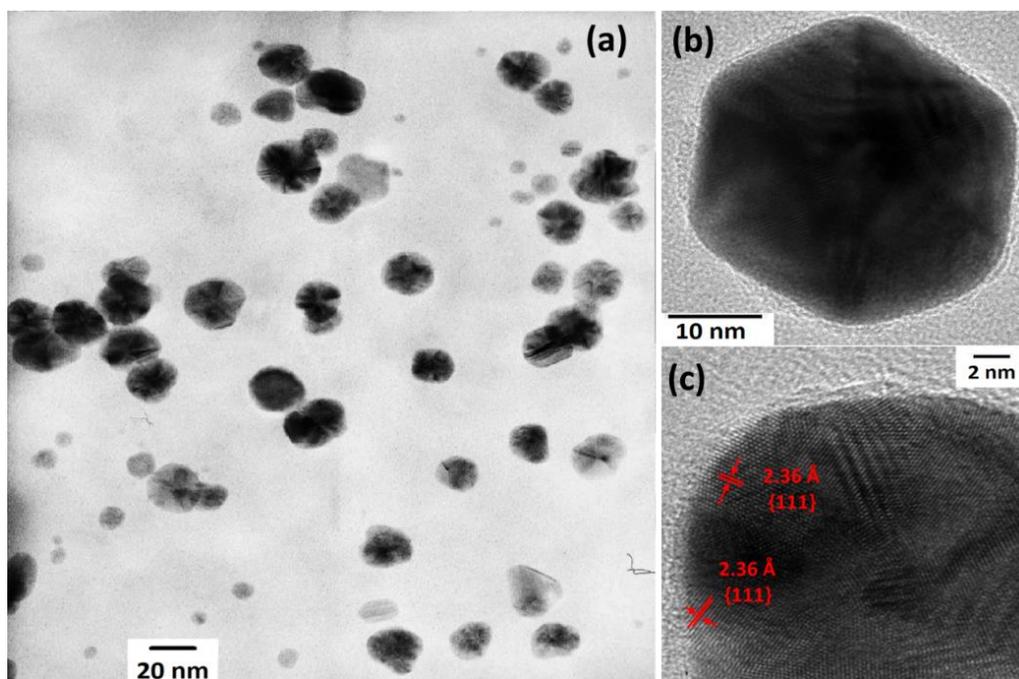


Figura 2.9 (a) Imagen TEM de AuNPs estabilizadas por poli(*p*-AAFA) a temperatura ambiente, tras 312 horas de reacción. (b) Imagen TEM de gran aumento de una AuNP poliédrica individual. (c) Imagen HRTEM de una AuNP típica formada en solución acuosa de poli(*p*-AAFA).

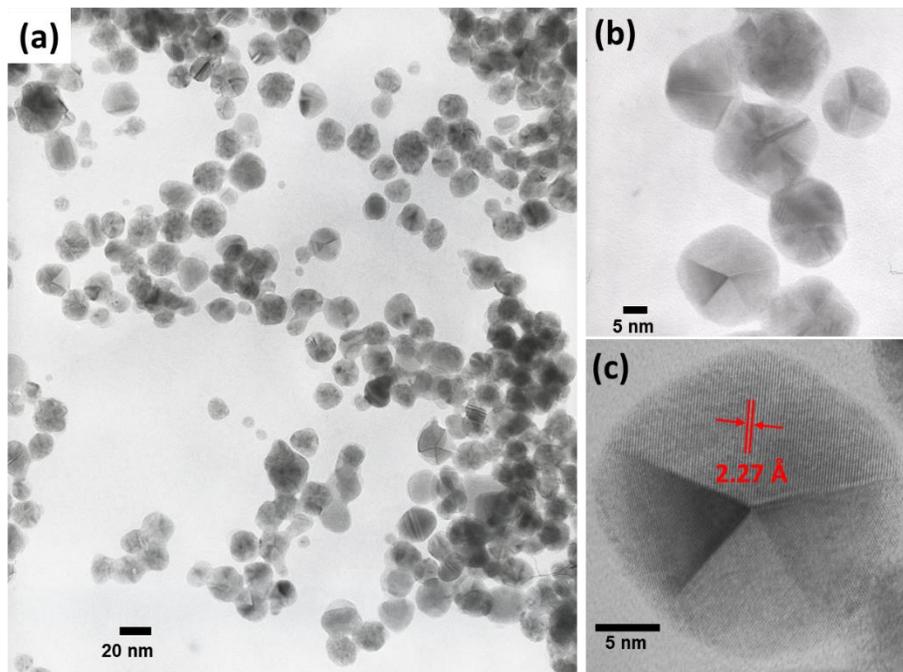


Figura 2.10. (a, b) Imágenes TEM de AuAgNPs estabilizadas por el poli(*p*-AAFA), tras 520 horas de reacción y la distribución del tamaño de las partículas. (c) Imagen HRTEM de una típica AuAgNP poliédrica formada en solución acuosa.

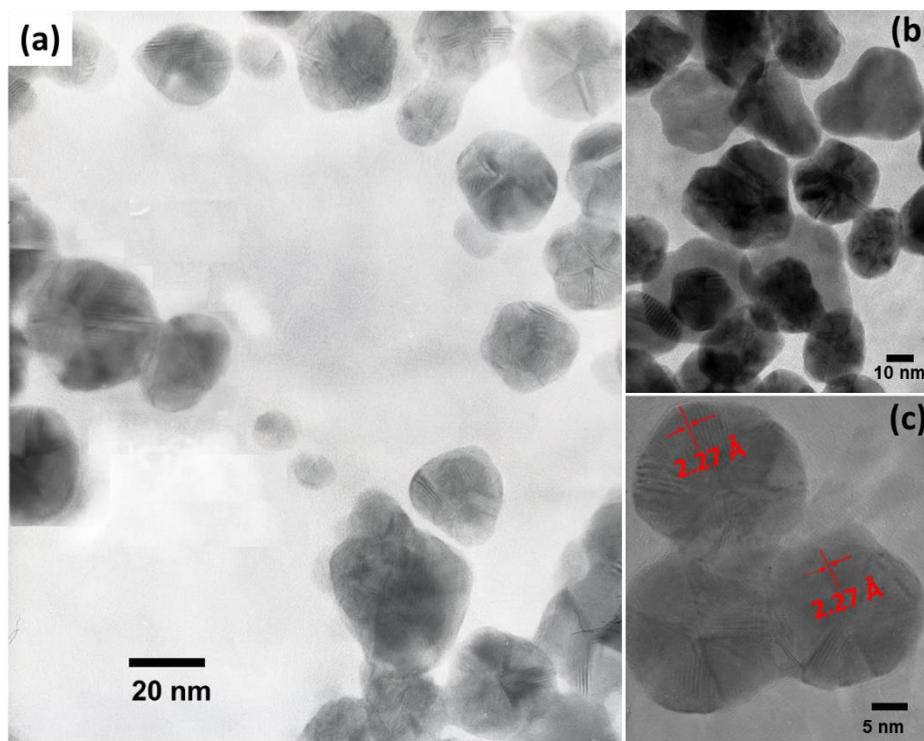


Figura 2.11. (a) Imágenes TEM de AuCuNPs estabilizadas por poli(*p*-AAFA) en solución acuosa, tras 120 horas de reacción. (b) Imagen típica de TEM de alta magnificación de AuCuNPs. (c) Imagen de HRTEM de AuCuNPs poliédricas formadas en solución de poli(*p*-AAFA).

A la vista de los resultados anteriores, el método descrito en este capítulo es una excelente forma de obtener nanopartículas de forma poliédrica de Au, AuAg y AuCu utilizando condiciones de reacción amigables con el medio ambiente, como agua y temperatura ambiente, y un único polímero capaz de actuar como reductor, estabilizador y agente de control de forma. Por otro lado, es importante mencionar que se utilizó el mismo protocolo de síntesis para la formación de nanopartículas monometálicas de Cu y Ag, sin embargo, las morfologías obtenidas (no mostradas en este capítulo) fueron esféricas y cuasi-esféricas, respectivamente. Esto indica que los átomos de oro son necesarios para controlar la forma poliédrica de las nanopartículas, lo cual sugiere que los átomos de Au favorecen la adsorción selectiva de poli(*p*-AAFA) en las caras cristalinas (111) durante el crecimiento de las NPs de Au, AuAg y AuCu, en cambio los átomos de Ag y Cu, por si solos no logran favorecer la adsorción preferencial del polímero.

2.3.4 Distribución de tamaño

Para la distribución de tamaño de las nanopartículas se tomaron medidas de las NPs Au, AuAg y AuCu por medio el software ImageJ, en el cual se hizo un histograma de los diferentes tamaños de partícula. En la **Figura 2.12**, se muestran los diferentes histogramas, donde se puede observar que las AuNPs tienen un tamaño entre 12 y 24 nm con un diámetro promedio de 18.44 nm, las AuAgNPs tienen tamaños de 10 a 28 nm y un promedio de 18.4 nm y las AuCuNPs tienen un rango entre 10 y 24 nm con un promedio de 17.4 nm. Se puede observar que las NPs tienen un tamaño muy similar las cuales las hace comparativas entre ellas.

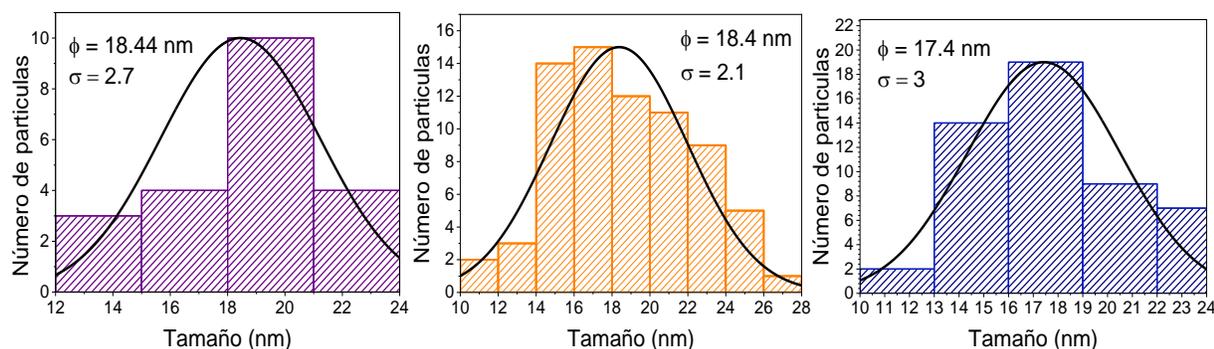


Figura 2.12. Histogramas de distribución de tamaño de Au (izquierda), AuAg (centro) y AuCu (derecha).

2.3.5 Caracterización por Espectroscopia Absorción Atómica

Para la caracterización por espectroscopia de absorción atómica, primero se hizo la curva de calibración analizando las soluciones de oro de 0, 1, 3, 6, 9 12 y 15 ppm y obteniendo las absorbancias de cada una de ellas para forma la curva de calibración que se muestra en la **Figura 2.13** aplicando la ecuación de la línea recta.

$$y = 0.01305x - 0.00518 \quad (2.5)$$

Las muestras problema de NPs poliédricas se analizaron por medio de espectroscopia de absorción atómica las cuales están constituidas por una disolución para obtener ppm de acuerdo con el rango del intervalo de respuesta lineal del equipo (entre 0 y 15 ppm), de la curva de calibración. Se obtuvieron como resultado los valores de la absorbancia. En la **Tabla 2.1** se puede observar los valores teóricos de las concentraciones en la solución utilizando el peso molecular del Au 393.83 g/mol para determinar la cantidad de mol/L en cada solución de acuerdo con las cantidades utilizadas en su síntesis, así mismo con los datos de la curva de calibración, se obtuvieron las concentraciones reales a partir de la absorbancia medida.

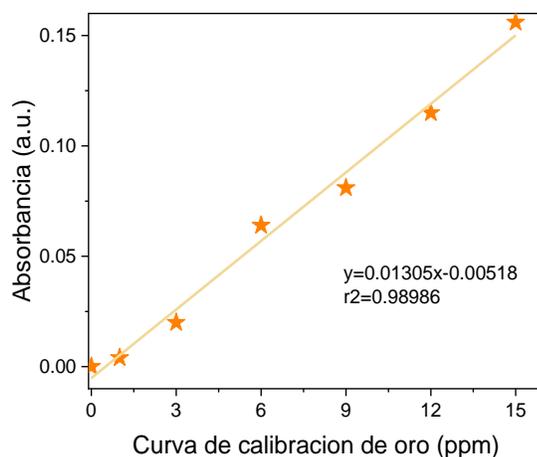


Figura 2.13 Curva de calibración de solución de Oro.

Tabla 2.1 Soluciones problema de NPs poliédricas.

Muestra	Valores teóricos				Valores medidos			
	mol/L mM	mg/mL	ppm	ppm Factor de dilución	Abs medida	ppm diluida	ppm	mg/mL
Au	0.431	0.1697	169.7	3.39	0.004	0.7034	140.69	0.1406
AuAg	0.2155	0.08487	84.877	8.4877	0.051	4.3049	43.05	0.0430
AuCu	0.2155	0.08487	84.877	8.4877	0.039	3.3854	33.85	0.1406

En la ecuación de la recta, la x es el valor de la absorbancia medida en cada solución problema. En la tabla se observa que para la muestra de AuNPs la concentración teórica fue de 169.7 ppm y la real de 140.69 ppm, en el caso de AuAgNPs la teórica fue de 84.87 ppm y la real de 43.05 ppm casi la mitad del valor teórico y para AuCuNPs la teórica fue de 84.87 ppm y la real de 33.85 ppm casi una tercera parte, estas dos últimas se debe a la fracción de Au en las NPs.

2.3.6 Actividad catalítica de las nanopartículas poliédricas

Se estudio la actividad catalítica de las NPs poliédricas de Au, AuAg y AuCu en la reducción del 2-NF y 4-N-o-FDA. En el caso de 2-NF se realizaron 2 procedimientos, en uno se varió la cantidad de NPs y en otro la cantidad de NPs se mantuvo constante y se varió el tiempo de reacción. Mientras que, la reducción de 4-N-o-FDA sólo se evaluó en función del tiempo de reacción.

La **Figura 2.14** muestra el espectro UV-Vis de la solución de 2-NF y de la mezcla de 2-NF/NaBH₄. El espectro del 2-NF presenta 2 bandas de absorción, la primera en 280 nm y la segunda en 350 nm, esta última es característica del grupo nitro. Mientras que, el espectro de la solución del 2-NF a la que se le adicionó la solución de NaBH₄ recién preparada y fría, muestra que la banda del grupo nitro se desplazó hacia mayor longitud de onda, ubicándose en 415 nm, esto es debido a la formación del ion 2-nitrofenolato de sodio (2-NFNa) [94], lo cual también ocasiona que la solución cambie de un color amarillo claro a uno amarillo oscuro. El espectro de la mezcla de 2-NF/NaBH₄ se monitoreó por UV-Vis durante varias horas y no se observó algún cambio significativo en los espectros, indicando que el NaBH₄ por sí solo no es capaz de reducir al 2-NF y necesita de un agente catalizador

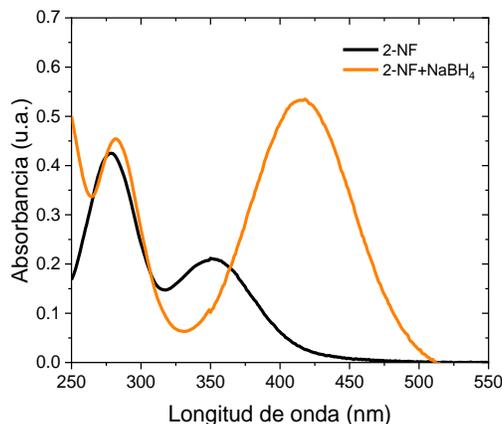


Figura 2.14. Espectro UV-vis de las soluciones de 2-NF y 2-NF/NaBH₄.

2.3.6.1 Reducción del 2-nitrofenol en función de la cantidad de nanopartículas

La solución para el estudio catalítico se preparó mezclando una solución de NaBH₄ (3.6 ml, 0.1 mM) con una solución de 2-NF (0.3 ml a 1.0 mM), obteniéndose una solución de color amarillo intenso. A continuación, se añadió progresivamente diferente volumen (0.025, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200, 0.250, 0.300, 0.350 y 0.400 mL) de la solución de nanopartículas. El proceso de reducción se siguió mediante espectroscopia UV-Vis a temperatura ambiente.

Primeramente, el estudio catalítico se desarrolló utilizando las AuNPs poliédricas. En los espectros UV-Vis de la [Figura 2.15](#) se observa que al agregar 0.025 mL de la solución de AuNPs comienza a disminuir la banda del 2-nitrofenolato de sodio y comienza a aparecer un hombro de una segunda banda perteneciente a 2-aminofenol. Conforme aumenta la cantidad de AuNPs se observa la progresiva disminución de la banda del ion 2-nitrofenolato y el aumento de la banda del 2-aminofenol. Después de 0.2 mL de AuNPs ya no se aprecia la disminución de la banda de 2-NFNa, lo cual podría deberse al efecto aditivo de la banda de SPR de las AuNPs, es decir, debido al traslape de las bandas del 2-NFNa y AuNPs. Al llegar a 0.4 mL de AuNPs, la banda de 2-AF alcanza su mayor intensidad y se encuentra en 344 nm, mientras que la banda del 2-nitrofenolato de sodio se aprecia como un hombro a 413 nm y la banda de las AuNPs poliédricas se localiza en 530 nm.

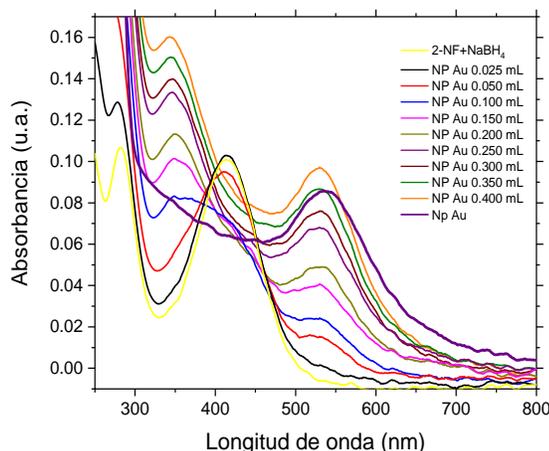


Figura 2.15. Evolución del espectro UV-Vis de la mezcla de 2NF y NaBH_4 en función de la cantidad de AuAgNPs poliédricas.

Por otro lado, para AuAgNPs la evolución del espectro UV-Vis de la solución de 2-NF/ NaBH_4 es mostrado en la Figura 2.15. Se aprecia que las AuAgNPs son buenas catalizadoras inclusive con 0.025 mL se nota como comienza a disminuir la banda de 2-NFNa e inicia aparecer la banda de 2-AF. Conforme se agregó más solución de NPs poliédricas AuAg, la banda de 2-AF crecer al igual que la banda de SPR de AuAgNPs, debido a la mayor concentración de NPs, la banda de 2-AF se ubica en 536 nm y la banda de AuAgNPs en 537 nm.

En el espectro UV-Vis de la Figura 2.16 se evidencia la reducción de 2-NF a 2-AF utilizando como catalizador las AuAgNPs, se observa que cuando la cantidad de NPs aumenta, la banda debida al 2-NF disminuye y la banda de 2-AF ubicada en 346 nm aumenta. Además, en el espectro de absorción se forma una banda en 534 nm cuando se agregaron 0.050 mL de las AuAg NPs a la solución de 2-NF con NaBH_4 .

Conforme se aumentó el volumen de la solución de NPs, la banda comenzó a tener un aumento en la absorción y pequeños desplazamientos hacia menor longitudes de onda, esto indica que la catálisis tiene el efecto de utilizar el área superficial para interaccionar con el 2-NF, por lo tanto cierta cantidad de átomos de Au de la superficie de las NPs comienzan a disolverse, haciendo que el tamaño de las NPs disminuya, motivo por el cual, la banda de SPR se desplaza hacia menor longitudes de onda, la banda mostró un desplazamiento hasta los 529 nm con 0.4 mL de solución de NPs.

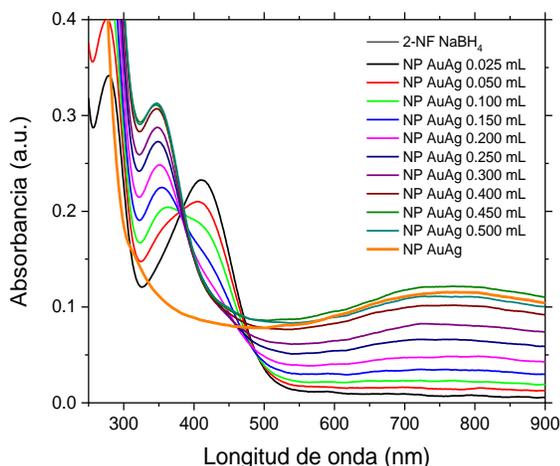


Figura 2.16. Espectro de absorción de UV-Vis para la reducción de 2-NF con AuAgNPs.

Posteriormente se hizo el mismo experimento, pero ahora utilizando las nanopartículas poliédricas AuCu. En el espectro de la [Figura 2.17](#) se muestra que al ir incrementando la solución de nanopartículas AuCu no existió disminución ni crecimiento de la banda de 2-AF ya que las nanopartículas bimetálicas con Cu no fungieron su papel como agente catalizador para la degradación de 2-NF. Esto se puede ver en el espectro ya que, en vez de disminuir, la banda comenzó a aumentar derivado del aumento de absorción de las AuCuNPs poliédricas.

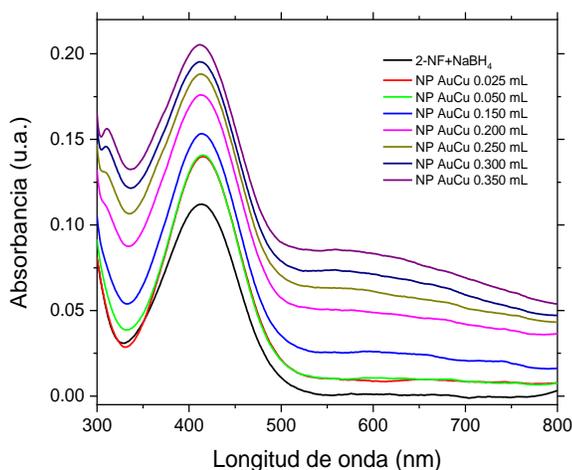


Figura 2.17 Espectro de absorción UV-Vis de 2-nitrofenol en función de la cantidad de AuCuNPs.

2.3.6.2 Actividad catalítica de las NPs poliédricas en la reducción del 2-nitrofenol en función del tiempo de reacción

Las nanopartículas Au, AuAg y AuCu se utilizaron como catalizadores para la reducción del 2-nitrofenol (2-NF) en presencia de una cantidad excesiva de borohidruro sódico. El proceso de reducción catalítica se monitoreó mediante espectroscopia UV-Vis. La [Figura 2.18](#) muestra los espectros UV-Vis de la mezcla de 2-NF y NaBH_4 [10 mM] antes y después de la adición de las NPs poliédricas de Au, AuAg y AuCu como catalizadores. Como se observa en la [Figura 2.14](#), el espectro de la mezcla de 2-NF y NaBH_4 revela una banda de absorción en 415 nm, que se ha asignado a la formación del ion 2-nitrofenolato [94]. En ausencia de catalizador, la intensidad de la banda, así como el color de la solución, permanecieron inalterados durante las dos horas en que ésta fue monitoreada. Mientras que, tras la adición de las NPs poliédricas, la solución inicial de color amarillo oscuro se decoloró gradualmente, evidenciando la reducción del 2-NF. El progreso del proceso de reducción a lo largo del tiempo se siguió por la disminución de la intensidad de la banda a 415 nm y por la presencia de una nueva banda de absorción en el rango de 280 - 295 nm asociada a la formación del compuesto 2-aminofenol (2-AF). Cuando el catalizador fue las AuNPs, la reacción de reducción comenzó inmediatamente, y los espectros UV-Vis mostraron una rápida disminución de la banda a 415 nm. En este caso, la reacción de reducción del 2-NF se completó en 14 minutos, ya que a este tiempo la banda a 415 nm presentó una absorbancia de prácticamente de cero, así como de la ausencia total de color amarillo en la mezcla de reacción. Mientras que con las AuAgNPs y las AuCuNPs, los espectros UV-Vis revelan que la disminución de la intensidad comienza después de 0.5 y 7 minutos, respectivamente. Este periodo se conoce como tiempo de inducción (t_0), que según Wunder y colaboradores [80] consiste en la reestructuración superficial de las nanopartículas metálicas inducida por las especies adsorbidas. Después del tiempo de inducción, se observó claramente una disminución progresiva de la intensidad de la banda de absorción de 2-NF, la reducción de 2-NF a 2-AF se completó en 32 y 122 minutos para AuAgNPs y AuCuNPs, respectivamente.

Como la reacción de reducción se realizó con un exceso de NaBH_4 , se puede considerar que la concentración del agente reductor fue constante durante todo el experimento y la reacción de reducción con el catalizador sigue una cinética de pseudo primer orden [81]. La cinética de la reacción catalítica se puede calcular con la ecuación 3, considerando que de acuerdo con la Ley de Beer-Lambert, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración:

$$\ln (C_t/C_0) = \ln (A_t/A_0) = -kt \quad \text{..... (2.6)}$$

Donde, C_t y C_0 son las concentraciones del ion 2-nitrofenolato en el tiempo de reacción t y al principio, respectivamente, A_t y A_0 son la absorbancia de la banda a 415 nm en el tiempo t y en el estado inicial ($t = 0$), correspondientemente, mientras que k es la constante de velocidad. Considerando los valores de absorbancia a 415 nm, se obtuvieron los gráficos de $\ln (A_t/A_0)$ frente al tiempo de reducción.

La constante de velocidad (k) para cada catalizador se calculó a partir de la pendiente de las secciones lineales ajustadas, como se muestra en la **Figura 2.18**. La constante de velocidad determinada para las AuNPs es de 0.188 min^{-1} que es la más alta entre todas las muestras. Mientras que las constantes de velocidad obtenidas para las AuAgNPs y AuCuNPs son de 0.0729 min^{-1} y 0.016 min^{-1} , respectivamente. Este resultado demuestra una clara dependencia de la actividad catalítica de la composición superficial y el tamaño de las NPs. La mayor actividad catalítica de las AuNPs para la reducción del 2-NF en solución acuosa a temperatura ambiente en comparación con AuAg o AuCu podría atribuirse a las siguientes razones: En primer lugar, los átomos de oro tienen un fuerte efecto electrónico en la superficie de las nanopartículas poliédricas siendo los sitios activos para el proceso catalítico, de manera que cuando la superficie de las NPs tiene un mayor contenido de átomos de oro, el gran número de sitios activos disminuye la energía de activación de la reacción de hidrogenación del 2-NF. En segundo lugar, debido a que los potenciales de reducción de Ag y Cu son menores que los de Au, la superficie de las NPs de AuAg y AuCu es más vulnerable a la oxidación. Así, la menor actividad catalítica de estas nanopartículas podría asignarse al posible envenenamiento de la superficie por la oxidación de los átomos de Ag y Cu, lo que evita que el 2-NF y el BH_4^- se adsorban eficazmente en la superficie. Aparte de estas razones, es bien conocido que la actividad catalítica de las nanopartículas aumenta con la disminución del tamaño, ya que el área superficial de las nanopartículas es inversamente proporcional al tamaño de la partícula, por lo que las AuNPs con un tamaño entre 12 y 24 nm son más activas que las AuCuNPs con tamaño de 16 a 28 nm. Debido a lo anterior, en el caso de las AuNPs poliédricas estabilizadas con poli(*p*-AAFA), la relación superficie-volumen y la disponibilidad de sitios activos (átomos de Au) para la adsorción son mayores que en los casos de AuAg y AuCu, por lo que la transferencia de electrones del BH_4^- al 2-NF en la superficie de las AuNPs es mucho mayor, lo que conduce a una mejor eficiencia catalítica y en un aumento en la velocidad de reacción para la transformación del 2-NF en 2-AF

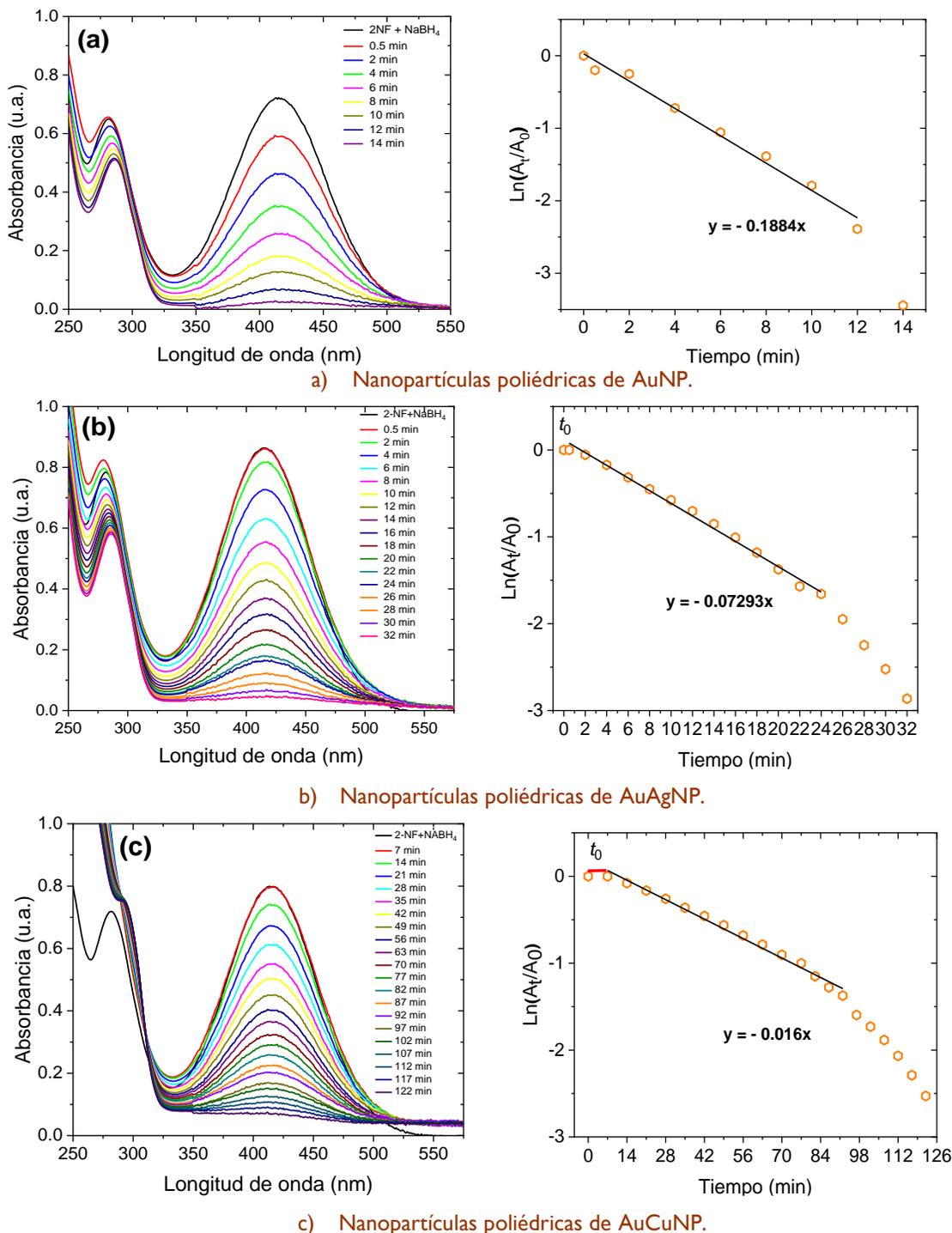
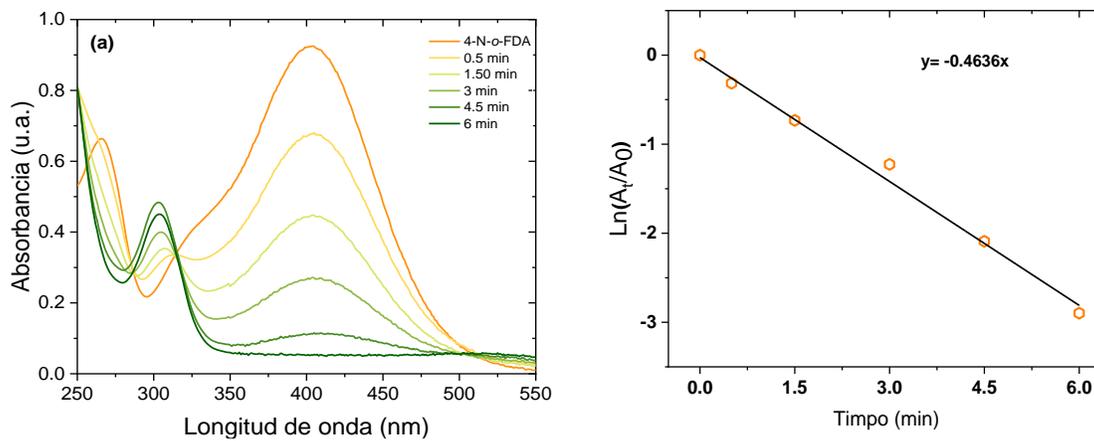


Figura 2.18. Espectros UV-Vis para la reducción de 2-NF a 2-AF por NaBH_4 en presencia de NPs poliédricas a temperatura ambiente y sus correspondientes gráficas de $\ln(A_t/A_0)$ vs tiempo. La sección verde de la línea muestra el segmento lineal del que se tomaron las constantes de velocidad.

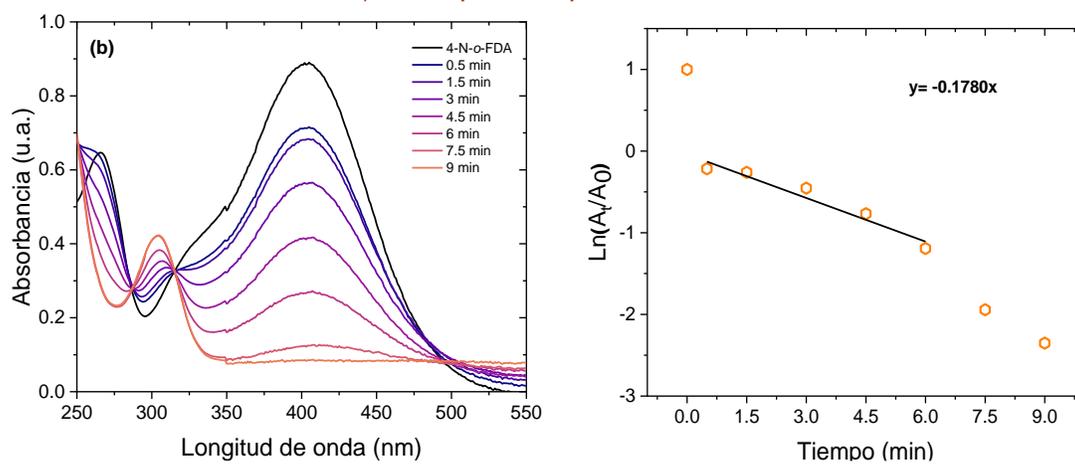
2.3.6.3 Estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas poliédricas en la reducción de 4-nitro-*o*-fenilendiamina

Las nanopartículas poliédricas Au, AuAg y AuCu se utilizaron como catalizadores para la reducción del 4-nitro-*o*-fenildimetilamino (4-N-*o*-FDA) en presencia de una cantidad excesiva de borohidruro sódico. El proceso de reducción catalítica se monitoreo mediante espectroscopia UV-Vis. La **Figura 2.19** muestra los espectros UV-Vis de la mezcla de 4-N-*o*-FDA y NaBH₄ antes y después de la adición de las NPs poliédricas de Au, AuAg y AuCu como catalizadores. El espectro de la mezcla de 4-N-*o*-FDA y NaBH₄ revela una banda de absorción a 405 nm, que puede ser asignada a la formación del ion 4-nitrofenolato-*o*-fenilendiamina de sodio. En ausencia de catalizador, la intensidad de la banda, así como el color de la solución, permanecieron inalterados durante las dos horas en que ésta fue monitoreada. Al añadir los 50 µL del catalizador, la solución de color amarillo oscuro comenzó a disminuir su color paulatinamente. El proceso de reducción a lo largo del tiempo se monitoreo por espectroscopia UV-Vis mediante la disminución de la banda de 405 nm y por la presencia de una nueva banda en 303 nm asociada a la formación del 4-amino-*o*-fenilediamina (4-A-*o*-FDA). Primero se analizó las AuNPs las cuales al agregarlas en la solución la decoloran totalmente en un tiempo de 6 min. En el espectro de la **Figura 2.19a** se puede observar que la banda de 405 nm comienza a disminuir rápidamente, así mismo se comienza a formar una banda del 4-A-*o*-FDA en 303 nm. Mientras que las NPs bimetálicas se puede observar en los espectros que la intensidad comenzó a disminuir muy rápido al poner las NPs AuAg posteriormente comenzó a disminuir de forma gradual hasta concluir en 9 min en cambio con las NPs AuCu tuvo un tiempo de inducción de 10 min para comenzar a reducir hasta completar la reducción en tiempo de 100 min.

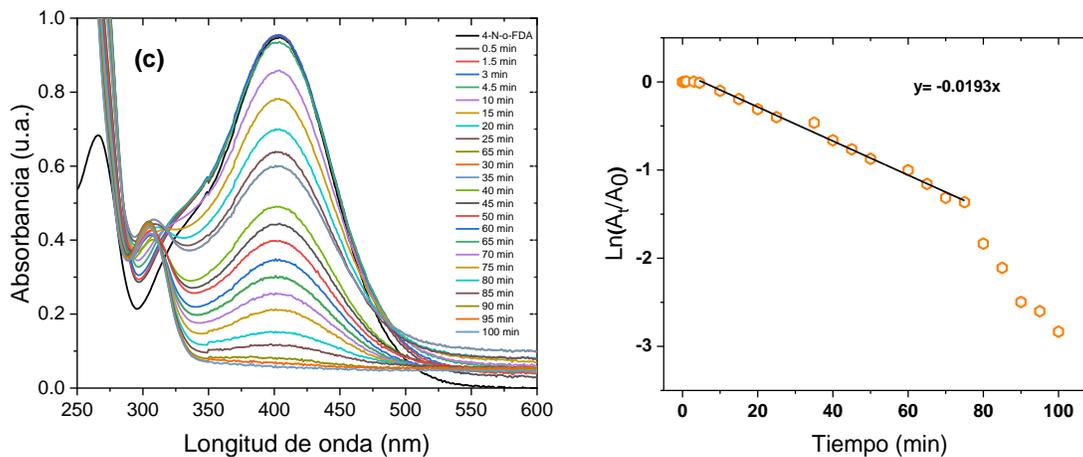
De igual manera que la reducción de 2-NF, se realizó con un exceso de NaBH₄, por lo que se puede considerar que la concentración del agente reductor fue constante durante todo el tiempo de reacción. La cinética de la reacción catalítica se calculó mediante la ecuación 1 como se hizo anteriormente. La constante de velocidad (k) de la reacción de reducción para cada catalizador se calculó a partir de la pendiente de las secciones lineales ajustadas, como se muestra en la **Figura 2.19**. La constante de velocidad determinada para las NP Au es de 0.4636 min⁻¹ que fue la más alta, mientras que las velocidades para AuNP, AuAgNP y AuCuNP fueron de -0.4636 min⁻¹, -0.1780 min⁻¹, -0.019 min⁻¹ respectivamente.



a) Nanopartículas poliédricas de AuNP



b) Nanopartículas poliédricas de AuAgNP.



c) Nanopartículas poliédricas AuCuNP.

Figura 2.19 Espectros UV-Vis para la reducción de 4-N-o-FDA a 4-N-o-FDA por NaBH_4 en presencia de NPs poliédricas a temperatura ambiente y sus correspondientes gráficas de $\ln(A_t/A_0)$ vs tiempo. La sección verde de la línea muestra el segmento lineal del que se tomaron las constantes de velocidad.

2.4 Conclusión

- ❖ Se sintetizaron nanopartículas de Au, AuAg y AuCu con morfología poliédrica mediante un método de química verde y el uso un polielectrolito que contiene los grupos funcionales ácido arsónico y amida. El polielectrolito fue capaz de reducir a los iones metálicos, inducir la formación de nanopartículas con forma poliédrica en tamaños entre 10 a 28 nm.
- ❖ Las nanopartículas poliédricas demostraron ser buenos catalizadores para la reducción de 2-nitrofenol y 4-nitro-o-fenildimetilamino en presencia de borohidruro de sodio. El estudio catalítico reveló que las nanopartículas de Au mostraron la mayor actividad catalítica para la reducción de 2-nitrofenol y para la reducción del 4-N-o-FDA, presentando una constante de velocidad de $K = 0.188 \text{ min}^{-1}$ y $k=0.4636 \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Capítulo 3

Síntesis de nanoprismas de AgAu y su evaluación como catalizador de la reacción de reducción de 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilediamina

Me enseñaron que el camino del progreso
no es ni rápido ni fácil.

Marie Curie

Capítulo 3

Síntesis de nanoprismas de AgAu y su evaluación como catalizador de la reacción de reducción de 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilediamina

En este capítulo se expone la síntesis de nanopartículas de AgAu con forma de prisma triangular (AgAuNPrs) utilizando el método de la semilla en solución coloidal a temperatura ambiente. Además, se presenta la caracterización de las nanopartículas y su evaluación como catalizador para la reducción de los compuestos 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamina.

3. Nanopartículas bimetálicas con morfología de prisma de AuAg

3.1 Introducción

Las nanoestructuras bimetálicas son de gran interés debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas, las cuales dependen de la morfología, tamaño y composición [95] y que les permiten ser utilizadas en diferentes aplicaciones y distintas disciplinas como son la ciencia de los materiales, la física, la química y la ingeniería. Uno de los principales desafíos es controlar la morfología de las nanopartículas. Por tal motivo se han desarrollado diferentes métodos de síntesis que permiten controlar la morfología y crear nanopartículas con formas no esféricas, como son varillas, prismas, cubos y poliedros que tienen diferentes propiedades debido a su forma anisotrópica.

En la literatura se puede encontrar una variedad de métodos de síntesis de nanopartículas, sin embargo, la síntesis de nanopartículas metálicas mediante la reducción química de iones metálicos es el método más utilizado. Por lo general, este método implica el uso de agentes reductores como la *N,N* dimetilformamida, $((\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CHO}$ [96] [97], borohidruro de sodio (NaBH_4) [98] [99] [100], citrato de sodio [101], plantas [102], ácido ascórbico [103], poliacrilamida ($[\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}]_n$), hidracina (N_2H_4) o glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) [17]. Usualmente el método también requiere del suministro de energía [104], ya que se llevan a cabo a alta temperatura [105] o presión. Otro método reportado para sintetizar nanoestructuras metálicas es el método químico húmedo, que ha probado ser el método más relevante, debido a su relativa simplicidad, factibilidad y alto rendimiento. Este método se caracteriza por utilizar agua como medio de reacción y

como estabilizador de las nanopartículas generalmente utiliza polímeros [74] biocompatibles, que además se pueden regenerar [106].

Las nanopartículas bimetálicas han tomado fuerza en la investigación debido a su diferente composición, ya que contienen un elemento A y otro elemento B, que pueden ser Au, Ag, Cu, Pt, etc. Como resultado se pueden obtener aleaciones ordenadas, aleatorias, núcleo-coraza o segregadas, las cuales se han estado investigando cada día más debido a sus inusuales propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas. Las nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza se han hecho más atractivas debido a la aleación de la nanopartícula y el recubrimiento que el segundo elemento realiza y que a su vez permite controlar y/o favorecer algunas de sus propiedades. La síntesis de las nanopartículas bimetálicas se puede desarrollar mediante reducción simultánea y por reducción sucesiva, siendo último el que permite controlar el arreglo tipo núcleo-coraza.

Las nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza se han desarrollado mediante diferentes métodos de síntesis, siendo el más común el método de la semilla en solución coloidal. Por ejemplo: Aherne y colaboradores en 2010 [107] sintetizaron nanoprismas de Ag recubiertos con Au, su método consistió en preparar semillas de Ag utilizando citrato de sodio, poliestirensulfonato de sodio (PSS), AgNO_3 y NaBH_4 . Posteriormente, realizaron el crecimiento de las semillas utilizando agua desionizada, ácido ascórbico y AgNO_3 para obtener prismas triangulares de Ag, que fueron recubiertos de Au formándose nanoprismas de AgAu del tipo núcleo-coraza. En 2015, Calagua y colaboradores sintetizaron nanopartículas bimetálicas de núcleo de oro y coraza de plata mediante una variación del método de Turkevich, agregando citrato de sodio y ácido ascórbico [108]. En 2018 Noda y colaboradores [109] sintetizaron nanoprismas de Au recubiertos con Ag utilizando el método de la semilla. A su vez en el 2019, Blommaerts y colaboradores sintetizaron nanopartículas bimetálicas por el método de Turkevich formando una estructura núcleo-coraza de Au y Ag [110].

Las nanopartículas en forma triangular núcleo-coraza presentan propiedades inherentes únicas por lo que han desempeñado un rol clave en aplicaciones como la catálisis [111], sensores [112] y biosensores [113], aditivos de polímeros, medicina y fármacos, uso terapéutico, transcripción de genes, fotografía, electrónica y películas delgadas, entre otros [114] [115] [116] [117].

Una de las aplicaciones de las nanopartículas es la catálisis [118] que es la aplicación química más importante de las nanopartículas metálicas. La alta actividad y selectividad de las nanopartículas metálicas está en función de su relación superficie/volumen por lo que presentan una alta eficiencia catalítica y pueden ser

empleadas en solución (catálisis homogénea) o absorbidas sobre un sólido como silica o alúmina (catálisis heterogénea) [119]. Las nanopartículas han sido utilizadas para el estudio de la reducción de nitrofenoles como el 4-nitrofenol [120] que es un contaminante del agua.

A continuación, se presenta la síntesis química de nanopartículas de Ag y AuAg con forma de prisma triangular (AgNPrs y AgAuNPrs), su caracterización por las técnicas de espectroscopia ultravioleta visible, microscopia electrónica de transmisión, difracción de rayos X y espectroscopia de adsorción atómica, así como la evaluación de la actividad catalítica de los nanoprismas de AgAu en la reducción de los compuestos 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamina.

3.2 Metodología

En esta sección se presenta el procedimiento de síntesis de las nanopartículas monometálicas de Ag y bimetálicas de AgAu con forma de prisma triangular, así como los experimentos de aplicación catalítica de las nanoprismas y las técnicas de caracterización.

3.2.1 Reactivos

- ◆ Ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, P.M. 393.83 g mol⁻¹, 99.9 %)
- ◆ Nitrato de plata (AgNO_3 , Aldrich, P. M. 169.86 g mol⁻¹, 99.9 %).
- ◆ ácido poli(*p*-acrililaminofenilarsónico) (poli(*p*-AAFA), P. M. 32347 g/mol).
- ◆ Borohidruro de sodio (NaBH_4 , Aldrich, P.M. 37.83 g mol⁻¹, 96 %).
- ◆ Ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Sigma, P. M. 176.12 g mol⁻¹, 99 %).
- ◆ Citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, P.M. 291.1 g mol⁻¹, 99 %).
- ◆ Agua desionizada (H_2O de 17 MΩ con un pH de aproximadamente 7).
- ◆ 2-nitrofenol ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$, Aldrich, P.M. 139.11 g mol⁻¹, 98 %).
- ◆ 4-nitro-*o*-fenilendiamina ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$, Aldrich, P.M. 153.14 g mol⁻¹, 98 %).

3.2.2 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Ag-Au y preparación de soluciones para la actividad catalítica

La síntesis de nanoprismas (NPrs) de AgAu con morfología núcleo-coraza se desarrolló en dos etapas, primero se sintetizaron nanoprismas de plata (AgNPrs) y después estos prisma fueron recubiertos con Au. A su vez, la síntesis de AgNPrs se realizó mediante una variante del método reportado por Aherne y colaboradores [121], utilizando el polielectrolito ácido poli(*p*-acrililaminofenilarsónico) (poli(*p*-AAFA)) en sustitución al poliestirensulfonato de sodio. La formación de AgNPrs consistió en 2 etapas, representadas en las Figuras 3.1 y 3.2.

3.2.2.1 Síntesis de semillas de Ag

En un vaso de precipitado de 5 mL se colocaron 2 mL de solución de citrato de sodio con concentración de 25 mM. Posteriormente, se agregó 80 μ L de solución del poli(*p*-AAFA) con concentración de 5.53 mMn [500ppm] y pH de 5, seguido de 0.150 mL de solución de NaBH_4 con concentración de 10 mM recién preparada y fría. Finalmente, se añadió 2 mL de solución de AgNO_3 con concentración de 0.5 mM a una velocidad de 1 mL/min bajo agitación constante. La solución final presentó un color amarillo brillante.

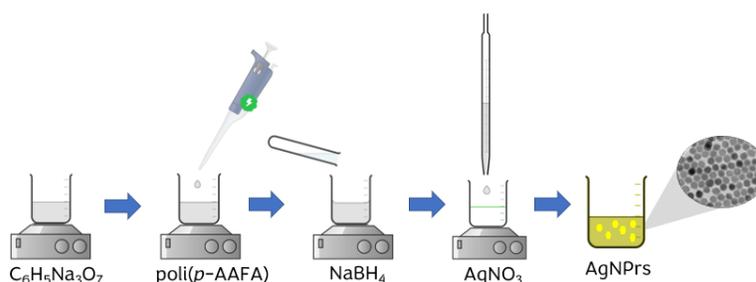


Figura 3.1 Esquema de síntesis de la solución de semillas de Ag.

3.2.2.2 Síntesis de AgNPrs mediante el crecimiento de semillas

En un vaso de precipitado, se añadió 5 mL de agua desionizada, después se agregó 75 μ L de una solución de ácido ascórbico con una concentración 10 mM. Posteriormente, se añadió la semilla a diferentes cantidades: 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150 y 200 μ L. Finalmente, 3 mL de solución de AgNO_3 0.5 mM fueron adicionados gota a gota a una velocidad de 1 mL/min, mientras la solución se mantenía en agitación constante. Después de 2 minutos, la solución adquirió color diferente de acuerdo con la cantidad de semilla, indicando la formación de AgNPrs. Las soluciones fueron monitoreadas por espectroscopia UV-Vis.

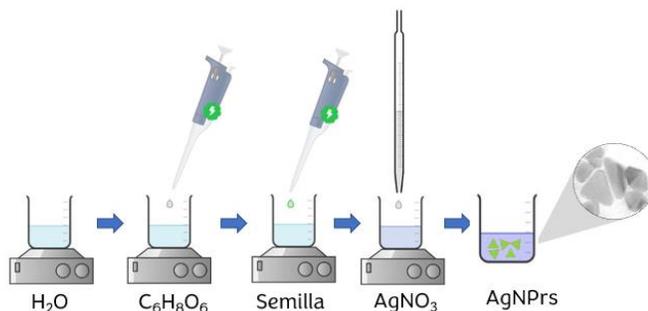


Figura 3.2 Esquema del procedimiento de síntesis de nanoprismas de Ag.

3.2.2.3 Síntesis de nanoprismas de Ag con recubrimiento de Au

Para el recubrimiento de los AgNPrs se implementó una variante del método reportado por Aherne y colaboradores [107], el procedimiento se ilustra en la Figura 3.3. Únicamente se recubrieron los AgNPrs obtenidos con 50 y 100 μ L de semilla. En un vaso de precipitado de 15 mL se añadió 2 mL de la solución de AgNPrs y en seguida se añadió ácido ascórbico (AA). La solución se puso en agitación constante y posteriormente se agregó el HAuCl₄ a una velocidad de 1 mL/min. Las cantidades de AA y HAuCl₄ se agregaron según la Tabla 3.1, obteniendo 4 diferentes soluciones de nanoprismas de Ag recubiertos con Au.

Tabla 3.1 Datos de las soluciones de AgNPrs, AA y HAuCl₄ utilizadas en la formación de AgAuNPrs.

	AgNPrs [μ L]	AA [μ L] 10mM	HAuCl ₄ [mL] 0.5 mM
AgAuNPrs A1	100	60	0.4
AgAuNPrs A2	100	120	1.6
AgAuNPrs B1	50	60	0.4
AgAuNPrs B2	50	120	1.6

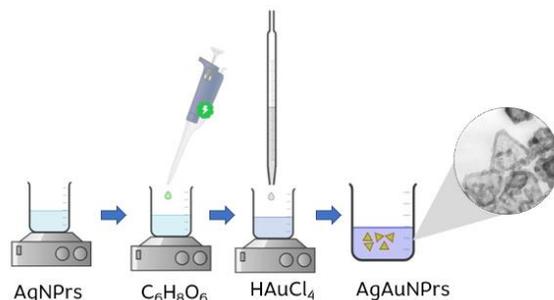


Figura 3.3 Esquema de la síntesis de AgAuNPrs.

3.2.3 Preparación de las soluciones para las pruebas de la actividad catalítica de los nanoprismas

Las condiciones de la actividad catalítica de los NPrs se describen a continuación:

3.2.3.1 Reducción de 2-nitrofenol variando la cantidad de AgAuNPrs

Para la prueba de reducción catalítica del 2-nitrofenol (2-NF) se realizó el siguiente procedimiento: en un vaso de precipitado de 5 mL se añadió 3.6 mL de una solución de NaBH_4 [0.1 mM] y 0.3 mL de solución de 2-NF [1.0 mM]. El color de la solución cambió de amarillo tenue a un amarillo intenso. A continuación, se añadió 0.025 mL de la solución de AgAuNPrs e inmediatamente después se obtuvo el espectro UV-Vis de la solución. Posteriormente, se continuó adicionando la solución de nanoprismas en incrementos de 0.05 mL hasta alcanzar un volumen total de 0.4 mL, después de cada adición de nanoprismas se obtuvo el espectro UV-Vis de la solución.

*3.2.3.2 Reducción de 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamina en función del tiempo de contacto*

La reducción de las sustancias 2-NF y 4-N-*o*-FDA se realizó de la siguiente manera: en un vaso de precipitado de 5 mL se añadió 1.4 mL de agua desionizada, posteriormente se adicionó 0.3 mL de la solución de 2-NF o 4-N-*o*-FDA [1 mM], seguida por 1 mL de NaBH_4 , una vez obtenida la mezcla se agregaron 50 μL de la solución de los nanoprismas y la solución se mantuvo en reposo. Todas las soluciones fueron monitoreadas por espectroscopia UV-Vis.

3.2.3.3 Preparación de muestras para la caracterización por espectroscopia de absorción atómica

Para la caracterización por espectroscopia de absorción atómica se tomaron las soluciones patrón realizadas en el capítulo 2 para determinar la curva de calibración. Para la solución problema, se utilizaron los AgAuNPrs sintetizados con 50 μL de AgNO_3 y con los 2 diferentes recubrimientos de 0.4 y 1.6 mL de HAuCl_4 .

3.2.4 Técnicas de caracterización

Los espectros UV-Visible de las soluciones se registraron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Perkin Elmer (modelo Lambda 2S) con un rango de medición de 300 a 1100 nm, utilizando una celda de cuarzo de 10 mm de longitud de paso óptico. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las nanopartículas metálicas se tomaron con un microscopio electrónico de transmisión JEOL (modelo JEM 2100) operado a un voltaje de aceleración de 200 kV. Para las observaciones por TEM, las muestras coloidales se dispersaron en rejillas de cobre recubiertas de carbono (malla 200-300) y se secaron al vacío. La estructura cristalina de las AgNPrs y AgAuNPrs será determinada en un difractograma de rayos X marca INEL, modelo EQUINOX 2000 con una radiación monocromática de un ánodo de $\text{Co}k_{\alpha 1}$ con una longitud de onda de 1.789 nm. Las mediciones se realizarán en el rango de 2Θ de 3° a 110° con un tiempo de adquisición de 15 min. El análisis de difracción se llevará a cabo mediante el siguiente procedimiento: la muestra se pondrá sobre un sustrato de zinc, para posteriormente ser colocada en el equipo. La concentración de Au en las nanopartículas se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer (modelo 2380) utilizando una longitud de onda de 242.8 nm, con un rango de 0 a 15 ppm.

3.3 Resultados y discusiones

En esta sección se muestran y discuten los resultados de la síntesis de AgNPrs y AgAuNPrs, también se describe su caracterización por las técnicas de espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis), microscopia electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos x (DRX) y espectroscopia de absorción atómica (E.A.A). Finalmente se presenta la evaluación de la actividad catalítica de los AgAuNPrs para la reacción de reducción de los compuestos 2-nitrofenol y 4-nitro-*o*-fenilendiamina.

3.3.1 Formación y caracterización de NPrs de Ag y AgAu

Como ya se explicó en la sección 2.3.2 del capítulo 2, la resonancia de plasmón superficial (SPR) es un fenómeno óptico que surge de la interacción entre una onda electromagnética y los electrones de conducción superficiales de una nanoestructura. Como este fenómeno solo se presenta en los metales nobles como son el oro, la plata y el cobre, la técnica de espectroscopia UV-Vis fue utilizada para estudiar el fenómeno de SPR y comprobar la formación tanto de las semillas de Ag así como de los AgNPrs y AgAuNPrs.

3.3.1.1 Optimización de la semilla de Ag

El primer paso en la síntesis de AgNPrs consistió en preparar semillas de Ag mediante una variante del método de Aherne y colaboradores [121], quienes usaron el polielectrolito poli(estirensulfonato de sodio) y reportaron que el espectro UV-Vis de la solución de semillas de Ag presentó la banda de SPR en 400 nm. La variante que se realizó consistió en reemplazar al poli(estirensulfonato de sodio) por el polielectrolito ácido poli(*p*-acriloilaminofenilarsónico). Sin embargo, también fue necesario variar las cantidades de los reactivos para formar semillas con la banda de SPR cerca de los 400 nm. En la [Figura 3.4](#) se muestra el espectro UV-Vis de las soluciones semilla preparadas con diferente cantidad de poli(*p*-AAFA), citrato de sodio y AgNO₃. Se encontró que al usar 125 µL de la solución del poli(*p*-AAFA), el espectro de la solución semilla presentó la banda de la SPR en 446 nm, lo cual indica la presencia de nanopartículas de Ag con tamaño superior a las partículas semillas esperadas. Sin embargo, los espectros UV-Vis de las soluciones preparadas con menor cantidad de polímero mostraron la banda de SPR a

menor longitud de onda, obteniéndose la banda de SPR en 421 nm cuando la solución semilla se preparó con 80 μL de poli(*p*-AAFA), como se observa en la [Figura 3.4a](#). Posteriormente, la solución semilla se preparó variando la cantidad de citrato de sodio, de manera que la solución preparada con 2 mL de citrato presentó la banda de SPR en 410 nm (ver la [Figura 3.4b](#)). Por último, se varió el volumen de la solución de AgNO_3 , manteniéndose la cantidad de poli(*p*-AAFA) y citrato de sodio en 80 μL y 2 mL, respectivamente. De esta manera, la solución de semillas de Ag preparada con 2 mL de AgNO_3 presentó la banda de SPR en 400 nm (ver [Figura 3.4c](#)).

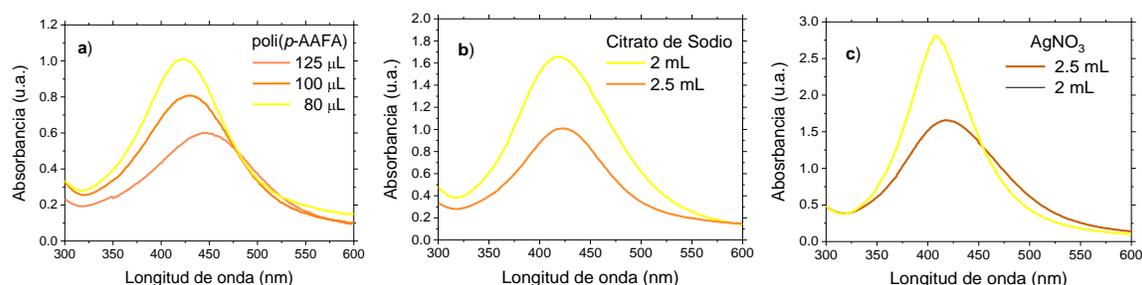


Figura 3.4 Espectros de UV-vis de la solución de semillas de Ag preparada mediante la variación del volumen de la solución del: a) poli(*p*-AAFA), b) citrato de sodio y c) AgNO_3 .

Finalmente, la optimización de la síntesis de la semilla permitió obtener una banda de absorción intensa localizada en 393 nm para la solución preparada con 2 mL de citrato de sodio [25 mM], 80 μL de poli(*p*-AAFA) [500 ppm] con un pH 5, 2 mL de AgNO_3 [5 mM] y 0.150 mL de NaBH_4 [10 mM]. Dicha solución presentó un color amarillo brillante.

3.3.1.2 Formación de nanoprismas de Ag (AgNPrs)

La síntesis de AgNPrs se realizó mediante el crecimiento de las semillas de Ag a temperatura ambiente y agitación constante. Se prepararon soluciones de crecimiento variando la cantidad de la semilla, desde 600 hasta 25 μL . Las soluciones presentaron diferente color en función de la cantidad de semilla, como se aprecia en la [Figura 3.5](#), donde el volumen de solución de la semilla incrementa de derecha a izquierda.

Para conocer la correlación entre el color de la solución y el fenómeno de la SPR de los AgNPrs, las soluciones se monitorearon por espectroscopia UV-Vis. Se sabe que, cuando las nanopartículas son esféricas o cuasi esféricas presentan una sola SPR, mientras que en el caso de prismas en forma triangular presentan 2 formas de SPR como se esquematiza en la [Figura 3.6](#). La primera se conoce como la Resonancia de Plasmón Superficial Longitudinal (LSPR) que es atribuida al tamaño de la arista del triángulo y la otra se le conoce como la Resonancia de Plasmón Superficial Transversal (TSPR) y es atribuida al espesor del prisma.



Figura 3.5 Soluciones de AgNPrs preparadas con diferente cantidad de semillas de Ag.

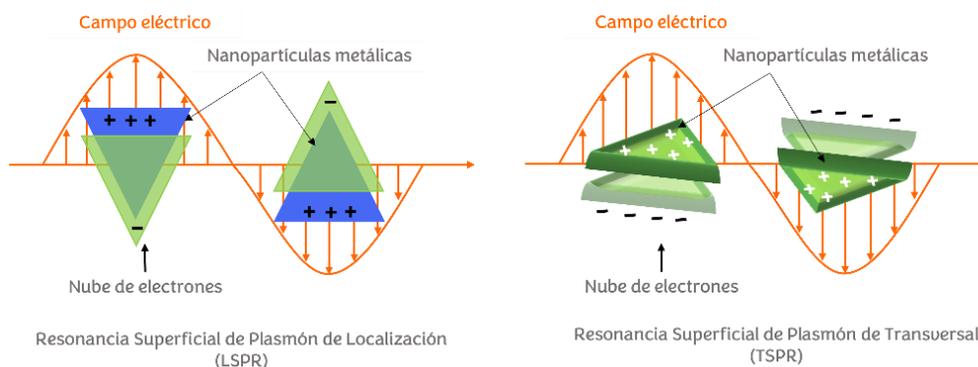


Figura 3.6 Esquema de la SPR para nanopartículas con forma de prisma triangular.

En la **Figura 3.7** se muestra el espectro UV-Vis-NIR de las diferentes soluciones de crecimiento de acuerdo con la cantidad de semilla. Todos los espectros presentan 2 bandas, una localizada en el rango de 350 a 475 nm y cuyo máximo de absorción prácticamente no depende de la cantidad de semilla, dicha banda corresponde a la TRSP. La segunda banda se localiza en la región de 500 a 950 nm y es asociada a la LSPR de nanoprismas de Ag. Es importante mencionar que esta banda muestra un desplazamiento hacia mayor longitud de onda conforme la cantidad de semilla disminuye.

En el espectro de la solución con 600 μL de semilla, el máximo de la banda de LSPR se ubica en 470 nm indicando que las nanopartículas tienen un tamaño pequeño, conforme disminuye la cantidad de semilla la banda se desplaza hacia mayor longitud de onda. El espectro con 150 μL tiene la banda LSPR en 570 nm, la solución de 50 μL de solución semilla presenta la banda en 690 nm. Finalmente, con 25 μL de solución semilla, la longitud de onda de la banda de LSPR es de 730 nm.

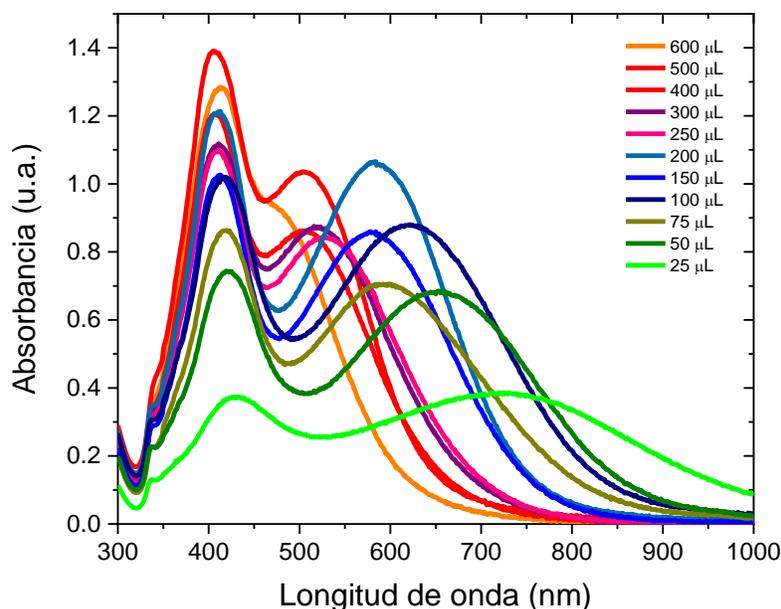


Figura 3.7 Espectro de absorción UV-vis-NIR de las soluciones de AgNPrs.

De acuerdo con los resultados de UV-Vis-NIR, con menor cantidad de semilla la banda se encuentra a mayor longitud onda indicando que los AgNPrs son más grandes y con mayor cantidad de semilla los AgNPrs tienden a ser más pequeños. Esto se debe a que, con mayor cantidad de semilla, el AgNO_3 que se usa en el crecimiento se consume por una gran cantidad de semillas, en cambio con poca cantidad de semilla los átomos de Ag provenientes del AgNO_3 se adhieren a pocas semillas haciendo que los prismas alcancen dimensiones mayores, como se representa en la Figura 3.8.

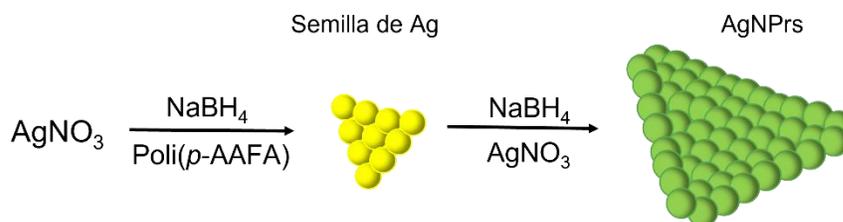


Figura 3.8 Esquema de formación de AgNPrs.

3.3.1.3 Formación de nanoprismas bimetálicos de AgAu tipo núcleo-coraza (AgAuNPrs)

Para la formación de AgAuNPrs se seleccionaron los AgNPrs preparados con 100 y 50 μL de solución semilla y fueron recubiertos con Au utilizando 0.4 y 1.6 mL de HAuCl_4 ,

obteniendo nanoprismas de AgAu del tipo núcleo-coraza como se representa en la Figura 3.9.

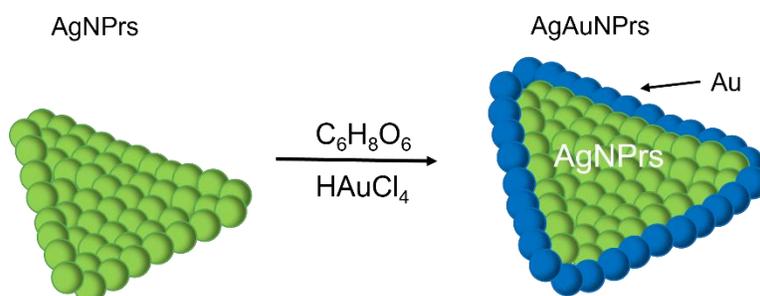


Figura 3.9 Esquema del recubrimiento de Au sobre la superficie de AgNPrs.

En la Figura 3.10 se muestra el espectro de los AgNPrs obtenidos con 100 μL de semilla, antes y después del recubrimiento con Au. El espectro de los AgNPrs sin recubrir muestra la banda de TSPR en 418 nm y la banda de LSPR en 617 nm. Mientras que, en los espectros de los AgNPrs recubiertos ambas bandas de SPR presentaron un desplazamiento hacia mayor longitud de onda, el espectro de los AgNPrs recubrimiento de 0.4 mL de HAuCl_4 (AgAuNPrs A1) presenta la banda de TRSP en 430 nm y la banda de LSRP en 645. Para el caso de los AgNPrs con recubrimiento de 1.6 mL de HAuCl_4 (AgAuNPrs A2) la banda de TSPR se localiza en 534 nm y la banda de LSPR en 680 nm.

El desplazamiento de la banda de TSPR es producto del cambio en la composición elemental de la superficie de los prismas, a medida que la superficie contiene más átomos de oro, la banda se aproxima a la posición típica de nanopartículas de Au, incluso en el caso de mayor recubrimiento, la banda ya no es visible, lo cual se puede atribuir a que la capa de átomos de Au es tan gruesa que no permite que la Ag en el núcleo de los prismas presente el fenómeno de SPR.

Por otro lado, el desplazamiento que presentó la banda de LSPR es atribuida al incremento del tamaño de los prismas, ocasionado por el recubrimiento de la superficie, es por ello por lo que cuando se usó 1.6 mL de HAuCl_4 se obtuvo el mayor desplazamiento. En la Figura 3.10 también se muestra la fotografía de las soluciones coloidales, la solución de AgNPrs presenta un color azul verdoso, la de AgAuNPrs con poco Au es de color azul marino y la de AgAuNPrs con mayor contenido de Au presenta color azul-morado.

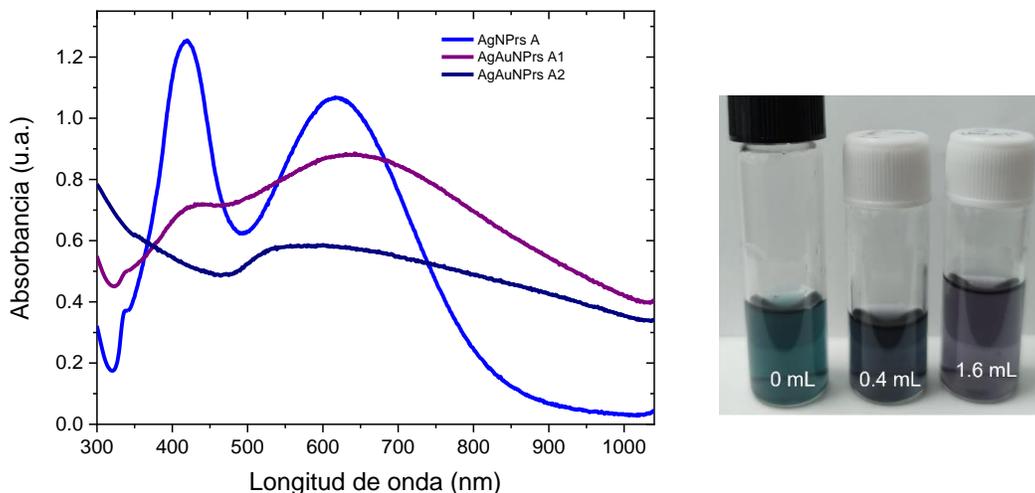


Figura 3.10 Espectro de absorción UV-Vis-NIR de AgNPrs preparados con 100 μ L de semilla y de AgAuNPrs A1 y A2 obtenidos con 0.4 y 1.6 mL de HAuCl_4 , respectivamente y fotografía de las soluciones.

En la Figura 3.11 se muestran los espectros UV-Vis de AgNPrs sintetizados con 50 μ L de solución semilla y de AgAuNPrs con recubrimiento de 0.4 y 1.6 mL de HAuCl_4 . El espectro de AgNPrs sin recubrimiento de Au presenta una banda en 418 nm y otra en 694 nm, que como se mencionó anteriormente son debidas a la TSPR y LSPR de AgNPrs, respectivamente. Sin embargo, el espectro de AgAuNPrs con menor cantidad de recubrimiento de Au (etiquetada como B1) presenta una banda bastante ancha con un máximo en 593 nm y dos hombros ubicados en 454 y 766 nm.

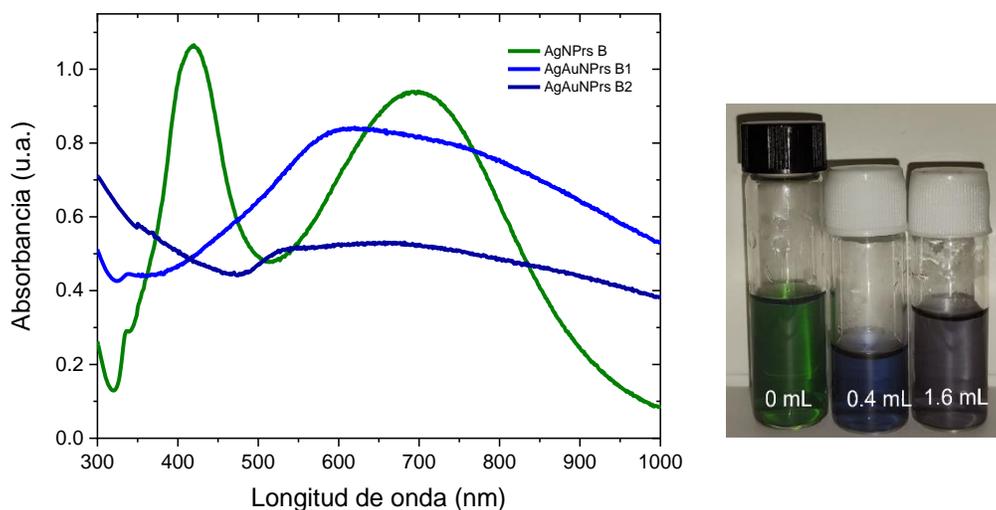


Figura 3.11 Espectro de UV-Vis de AgNPrs preparados con 50 μ L de solución semilla (B) y AgAuNPrs sintetizados con 0.4 (B1) y 1.6 mL (B2) de HAuCl_4 y fotografía de las soluciones coloidales de NPrs.

Mientras que, el espectro de AgAuNPrs con mayor recubrimiento (B2) muestra una banda ancha menos intensa con dos máximos de absorción en 530 y 700 nm. En ambos casos, la presencia de dos bandas de SPR en el espectro UV-Vis indica que la morfología de prisma se mantiene después de incorporar el recubrimiento de oro. Por otro lado, en la fotografía de las soluciones se aprecia el cambio de color que sufrió la solución de AgNPrs, pasando de color verde a color azul marino y azul-morado con el recubrimiento de Au.

3.3.2 Determinación de la morfología de los AgNPrs y AgAuNPrs por medio de Microscopia Electrónica de Transmisión

Los AgNPrs y AgAuNPrs se caracterizaron por microscopia electrónica de transmisión (TEM), esta técnica permite el análisis de la morfología, tamaño y composición de las nanoestructuras bimetálicas. En la [Figura 3.12](#), se muestran las imágenes de TEM de los AgNPrs sintetizados usando 50, 75 y 100 μL de semillas de Ag, las cuales revelan la presencia de partículas con forma de prisma triangular con puntas redondeadas y otras con forma esférica y cuasiesférica. También se observa que el tamaño de los prismas varía de acuerdo con la cantidad de semilla, los AgNPrs con 50 μL de semilla tienen tamaño promedio de 66 nm de longitud de borde, para los AgNPrs con 75 μL de semilla estas tienen un promedio de 44 nm y los AgNPrs de 100 μL de semilla tienen un tamaño promedio de 27 nm, siendo estos los más pequeños.

Estas imágenes confirman que el procedimiento empleado para la formación de nanoprismas de Ag utilizando el poli(*p*-AAFA) en la solución de la semilla permitió obtener nanopartículas con forma de prisma triangular cuyo tamaño puede controlarse mediante la concentración de semilla. Además, el espaciado de franjas medido en las AgNPrs poliédricas fue de 0.240 nm, que está muy cerca del valor de la distancia interplanar del plano (111) de Ag. Posteriormente, se caracterizaron los AgNPrs preparados con 50 μL de semilla y recubiertos con 0.4 y 1.6 mL de HAuCl_4 . En la [Figura 3.13](#) se muestran imágenes de TEM de los AgAuNPrs A1 (0.4 mL HAuCl_4), en ellas se observa la estructura núcleo-coraza de los prismas triangulares.

Por medio del contraste en la imagen, es posible identificar la composición de los NPrs, en el interior se encuentra la Ag apreciándose como zonas más claras, mientras que en las zonas más oscura se localizan los átomos de Au, los cuales se ubican al

extremo de las nanopartículas en forma de recubrimiento. Además, se aprecia que el recubrimiento de Au da una forma más redondeada a las puntas. También se pueden

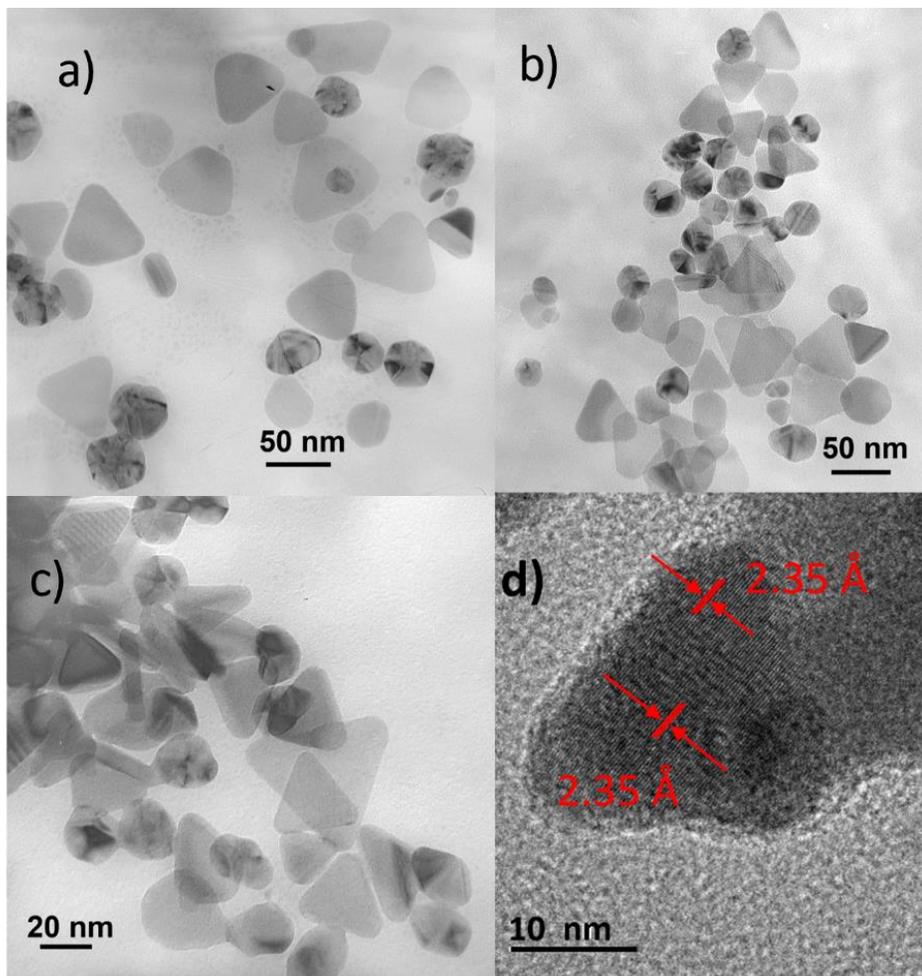


Figura 3.12 Imagen de TEM de AgNPrs con: (a) 50 μL , (b) 75 μL y (c) 100 μL de solución semilla. (d) Imagen de TEM de alta resolución de un AgNPrs.

ver algunos NPrs sin recubrimiento, indicando que la cantidad de Au no fue suficiente para recubrir todos los NPrs. En la [Figura 3.13d](#) se observa en la imagen de TEM a mayor amplificación que el recubrimiento tiene un promedio de 10.48 nm. Además, en la [Figura 3.13c](#) en la imagen a alta resolución se aprecia el arreglo atómico y espaciado de franjas medido en las AgAuNPrs poliédricas fue de 2.38 Å y 1.40 Å, que está muy cerca del valor de la distancia interplanar del plano (111) y (202) correspondientes a Au y Ag.

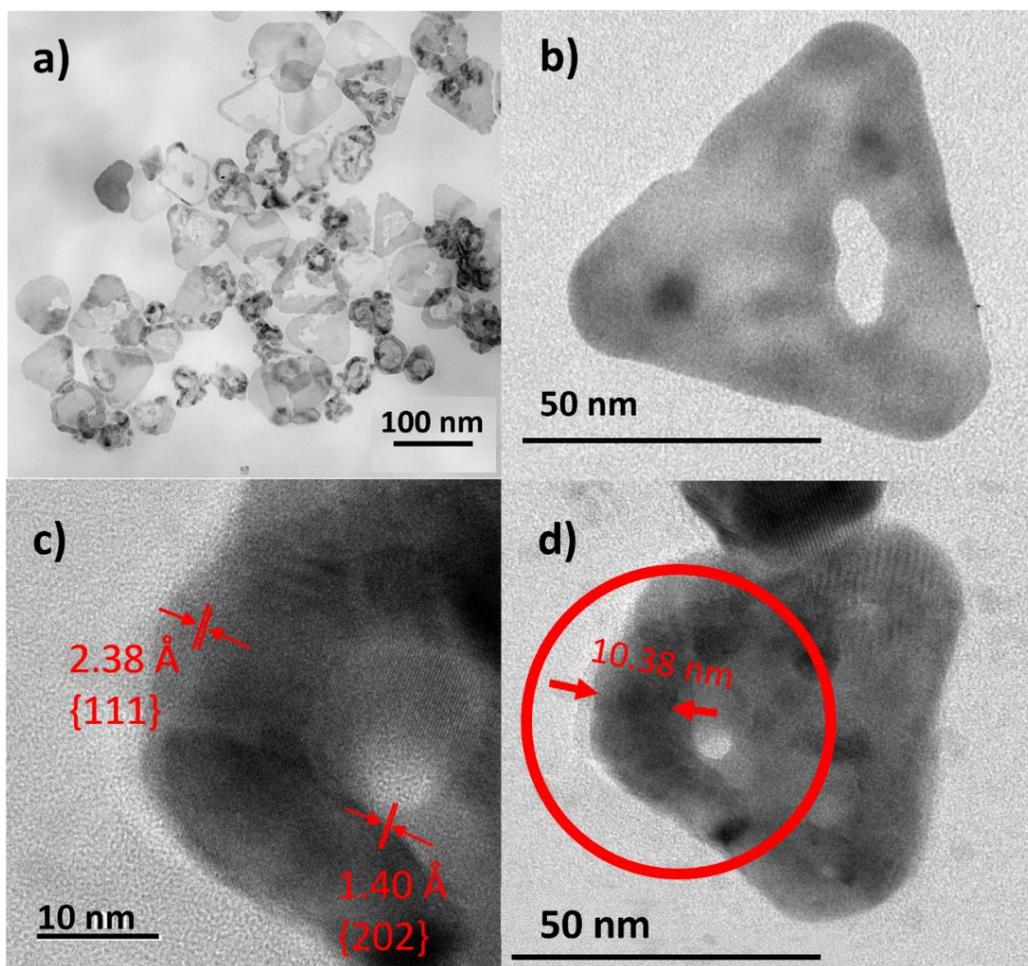


Figura 3.13 Imagen de TEM a) AgAuNPs con 0.4 mL HAuCl₄, b) AgNPs, d) AgAuNPs y c) ampliación del recubrimiento del NPrs.

En la [Figura 3.14](#) se muestran imágenes de TEM de los AgAuNPs con mayor cantidad de Au, se observa que el espesor del recubrimiento es más grueso debido a la mayor cantidad de Au y, además, todas las nanopartículas están recubiertas. En la [Figura 3.14b](#) se presenta una imagen de TEM obtenida a una mayor amplificación, en ella es más fácil apreciar el contraste de los NPrs, identificando el núcleo de Ag y el contorno de Au. En este caso no se perdió la forma del nanoprismas, lo que indica que lo AgNPrs fueron recubiertos con Au de manera homogénea. Los NPrs tienen una longitud de borde promedio de 65 nm y un espesor promedio de 12.48 nm. Por otro lado, se observa, debido al contraste, que ciertas partes del interior de algunos NPrs son igual de oscuras que los bordes, lo cual permite suponer que están compuestas de átomos de Au. De acuerdo con la teoría, el Au⁺³ se puede reducir a expensas de la Ag, de manera que los puntos de coloración más intensa en el interior de los NPrs pueden atribuirse a Au. [Figura 3.14d](#), se observa a mayor amplificación un nanoprisma de Ag recubierto de oro donde se puede apreciar que el espesor es de 12.48 nm, y la [Figura 3.14c](#) se observa la parte encerrada en

el círculo de la [Figura 3.14c](#), a alta resolución se muestra el arreglo atómico donde se identifican 3 distancias interplanares; la primera es de 1.4 Å correspondientes al plano (202), la segunda medida con un promedio de 2.38 Å muy cercana al plano (111) y la distancia interplanar de 1.9 Å que corresponde al plano (200).

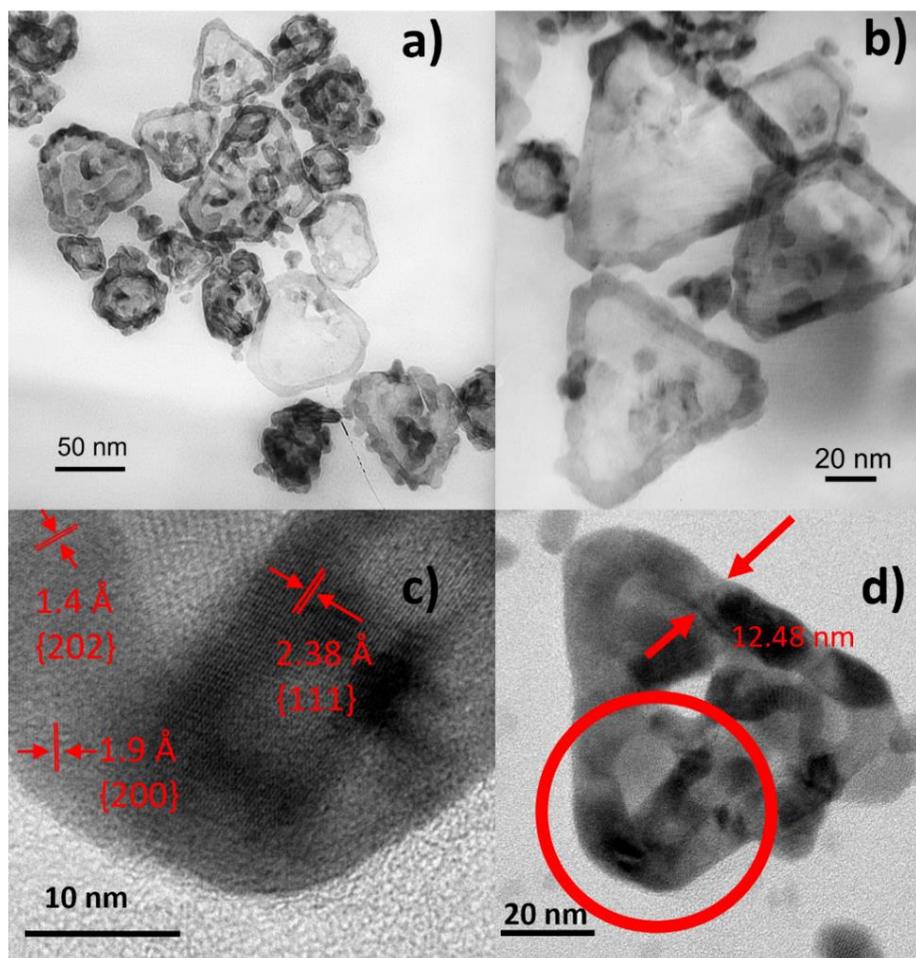


Figura 3.14 Imágenes de TEM de AgAuNPs sintetizados con 1.6 mL de HAuCl_4 .

3.3.3 Patrón de difracción de electrones transmitidos

Por otro lado, el patrón de difracción de electrones de los AgAuNPs A1 (AgNPs con 50 μL de solución semilla y recubrimiento de 0.4 mL de HAuCl_4) que se muestra en la [Figura 3.15](#), revela anillos de difracción correspondientes a los planos (111), (202), (311) y (400), respectivamente, los cuales corresponden a la estructura FCC del oro y plata.

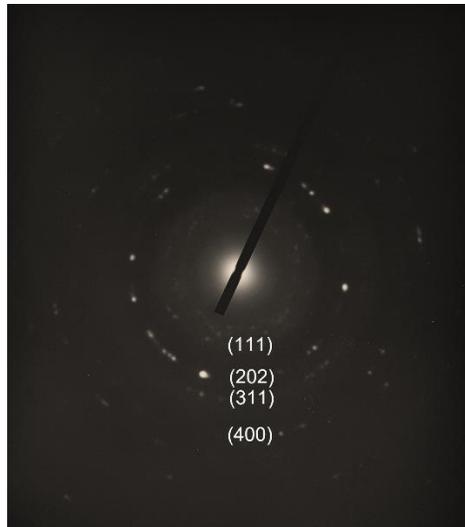
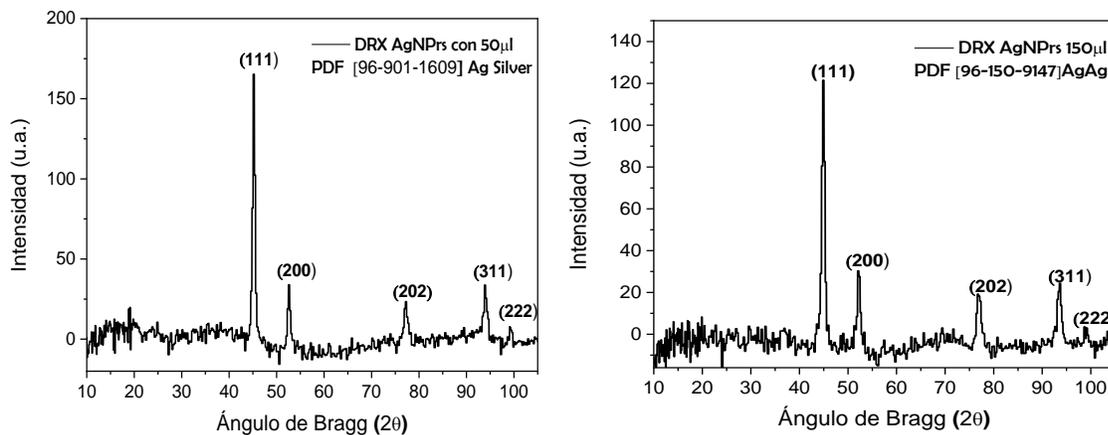


Figura 3.15 Patrón de difracción de electrones de AgAuNPrs.

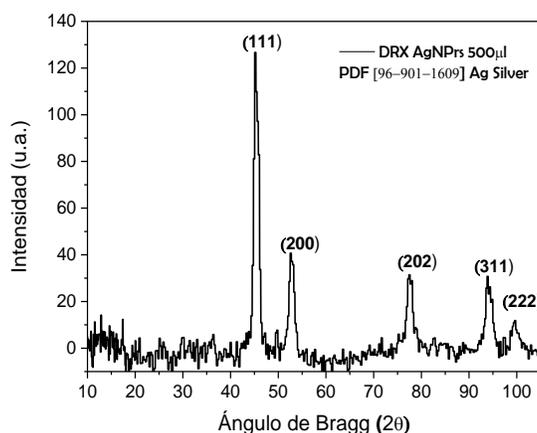
3.3.4 Identificación de la estructura cristalina de los nanoprismas de Ag y AgAu mediante DRX

Para identificar la estructura cristalina de los AgNPrs y AgAuNPrs también se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), para la cual se caracterizaron los AgNPrs obtenidos con la cantidad de semilla de 500, 150 y 50 μL , así como los AgAuNPrs con 150 μL de solución de semilla y recubrimiento de 0.4 y 1.6 mL. En la [Figura 3.16](#) se muestran los patrones de XRD de los AgNPrs, los cuales presenta líneas bien definidas, indicando buena cristalinidad. Para la asignación de las líneas de difracción se utilizaron las fichas PDF [96-901-1609] y [96-150-9147]. Las líneas de difracción se indexaron como (111), (200), (202), (311) y (222), los cuales son planos característicos de la estructura cubica centrada en las caras.



a) AgNPrs con 50 µL de semilla

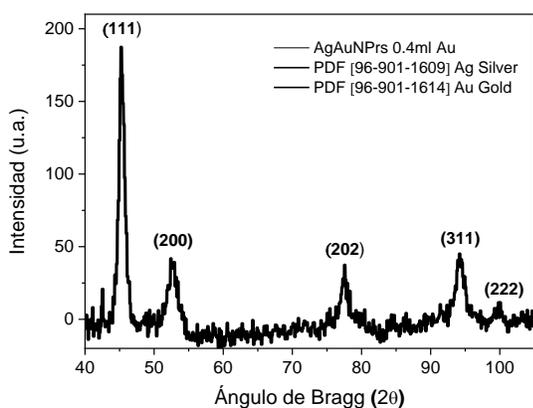
b) AgNPrs con 150 µL de semilla



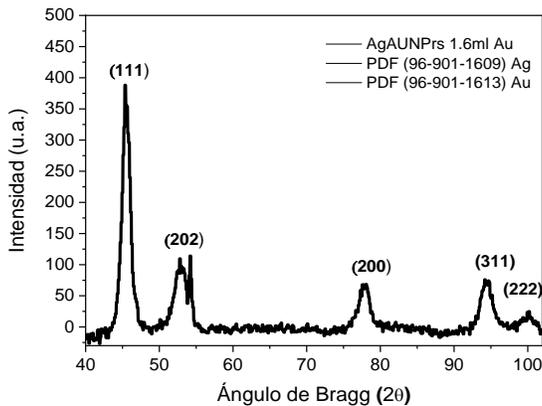
c) AgNPrs con 500 µL de semilla

Figura 3.16. Patrones de difracción de rayos X de AgNPrs preparados con diferente cantidad de semilla.

En la Figura 3.17 se muestran los patrones de difracción de los AgAuNPrs con diferente cantidad de recubrimiento de Au. Debido a que la Ag y el Au pertenecen al grupo 1B de la tabla periódica, estos elementos cristalizan en el mismo sistema cristalino y tipo de celda, incluso el parámetro de red es muy similar. Debido a esto los patrones de XRD muestran que los picos característicos de los 2 elementos se traslapan. Se utilizaron las fichas [96-901-1609] Ag, [96-901-1613] Au y [96-901-1614] Au para realizar la asignación de las líneas de difracción, obteniendo los índices de Miller de los planos (111), (200), (202), (311) y (222), característicos de una celda cubica centrada en las caras.



a) AgAuNPrs A1 con 0.4 mL



b) AgAuNPrs A2 con 1.6 mL de HAuCl₄

Figura 3.17 Patrón de XRD de AgAuNPrs con recubrimiento de HAuCl₄.

Una vez corroborado el tipo de estructura cristalina, se determinó el tamaño de cristal de los AgNPrs y AgAuNPrs utilizando la ecuación de Scherrer, la cual se muestra a continuación:

$$L = \frac{k\lambda}{B(2\theta) \cos\theta} \quad (3.2)$$

Dónde: L es el tamaño de cristal, K es la constante de proporcionalidad de Scherrer (0.94), λ la longitud de onda de los rayos X y B el ancho medio. En la [Tabla 3.2](#), se muestran los resultados, se encontró que el tamaño de cristal de los AgNPrs es inversamente proporcional a la cantidad de semilla. En cambio, para los AgAuNPrs el tamaño de cristal disminuye con el aumento de la cantidad de Au, esto puede deberse a la porosidad que se genera en la nanopartícula cuando los iones de Au oxidan a los iones de Ag dejando pequeñas cavidades en la nanopartícula.

Tabla 3.2 Tamaño de cristal de los nanoprismas de Ag y AgAu determinado con la ecuación de Scherrer.

Nanopartículas	Tamaño de cristal
AgNPrs (500 μ L)	6.93 nm
AgNPrs (150 μ L)	13.78 nm
AgNPrs (50 μ L)	14.21 nm
AgAuNPrs (0.4 mL Au)	6.48 nm
AgAuNPrs (1.6 mL Au)	2.43mm

3.3.5 Caracterización de nanoprismas por espectroscopia de absorción atómica

Los AgAuNPrs se analizaron por espectroscopia de absorción atómica, para lo cual se prepararon soluciones para obtener la concentración en ppm de acuerdo con el rango de la curva de calibración. Se obtuvieron como resultado los valores de la absorbancia. En la [Tabla 3.3](#) se puede observar los valores teóricos de las concentraciones en la solución en mg/mL, ppm y ppm diluidas, así mismo conociendo la ecuación de la recta de la curva de calibración analizada en el capítulo 2, se tienen en la tabla los datos reales de acuerdo con la absorbancia medida.

Curva de calibración

$$y = 0.01305x - 0.00518 \quad (3.3)$$

Tabla 3.3 Análisis comparativo de las soluciones problema de AgAuNPrs del valor teórico y medido de la concentración de oro.

Valores teóricos				Valores medidos			
Muestra problema	mg/mL	ppm	ppm factor de dilución	Abs medida	ppm	ppm	mg/mL
AgAu B1	0.013	13	--	0.131	1.087	10.87	0.0107
AgAu B2	0.0846	84.6	8.46	0.028	2.54	25.43	0.0254

Donde x es el valor de la absorbancia medida de cada solución problema. En la tabla se puede observar que la muestra de NPs AgAu 0.4 la concentración teórica fue de 13 ppm y la real fue del 10 ppm, en el caso de la muestra con mayor cantidad de oro la teórica fue de 84.6 ppm y la real de 25.43 ppm casi una tercera parte del valor teórico el cual se debe a la fracción de NPs recubiertas tomadas para la muestra.

3.3.6 Aplicación y evaluación de los NPrs como agentes catalizadores

De acuerdo con lo reportado en la literatura, la reducción de compuestos nitro aromáticos utilizando NaBH_4 es un proceso extremadamente lento e incluso en algunos casos, el NaBH_4 por sí solo no es capaz de reducir a ciertos compuestos nitro aromáticos. Por lo que se han empleado varios métodos que utilizan distintas nanopartículas con diferentes morfologías para catalizar la reacción [122].

Por esta razón, las nanopartículas monometálicas (Ag) y bimetálicas (AgAu) con forma de prisma triangular fueron evaluados como agentes catalizadores para la reducción del 2-nitrofenol (2-NF) y 4-nitro-*o*-fenilediamina (4-N-*o*-FDA) utilizando exceso de NaBH_4 . El proceso de reducción de los compuestos nitro aromáticos catalizado por los nanoprismas fue monitoreado por espectroscopia UV-Vis. A continuación, se presentan los resultados.

3.3.6.1 Evaluación de la actividad catalítica de los AgAuNPrs en la reducción del 2-nitrofenol con relación al volumen del catalizador

La Figura 3.18 muestra el espectro UV-Vis de la solución de 2-NF y de la mezcla de 2-NF/NaBH₄. El espectro del 2-NF presenta 2 bandas de absorción, la primera en 280 nm y la segunda en 350 nm, esta última es característica del grupo nitro. Mientras que, el espectro de la solución del 2-NF a la que se le adicionó la solución de NaBH₄ recién preparada y fría, muestra que la banda del grupo nitro se desplazó hacia mayor longitud de onda, ubicándose en 415 nm, esto es debido a la formación de 2-nitrofenolato [94], lo cual también ocasiona que la solución cambie de un color amarillo claro a uno amarillo oscuro. El espectro de la mezcla de 2-NF y NaBH₄ se monitoreó por UV-Vis durante varias horas y no se observó algún cambio significativo en los espectros, indicando que el NaBH₄ por sí solo no es capaz de reducir al 2-NF y necesita de un agente catalizador.

Sin embargo, cuando se adicionó los AgNPrs a la solución de 2-NF/NaBH₄ tampoco se observaron cambios significativos en el espectro UV-Vis, lo cual indica que no es un agente catalizador para la reacción de reducción de los grupos nitro del 2-NF.

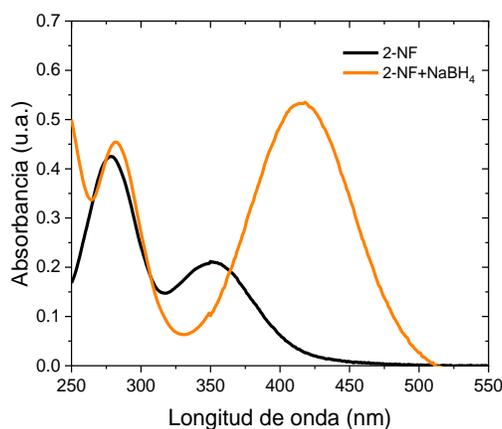


Figura 3.18. Espectro UV-vis de las soluciones de 2-Nf y 2-NF/NaBH₄.

Por otro lado, a la solución de 2-NF/NaBH₄ se le adicionó un volumen total de 0.3 mL de la solución de AgAuNPrs, pero dicha cantidad fue adicionada en etapas, obteniéndose el espectro UV-Vis después de cada adición de catalizador. En la Figura 3.19 se muestran los espectros de absorción de UV-Vis de las soluciones de 2-NF/NaBH₄ con diferentes cantidades de solución de AgAuNPrs. Como se mencionó anteriormente, en la mezcla de 2-NF y NaBH₄ se forma el ión 2-nitrofenolato de sodio, el cual es causante de

la banda de absorción en 415 nm [94], como puede apreciarse en cada una de las gráficas.

De acuerdo con la teoría, al adicionar un catalizador a la solución de 2-NF/NaBH₄, el compuesto 2-NF se reduce a 2-AF, esto ocasiona que la intensidad de la banda en 415 nm disminuya, al mismo tiempo que se forma una nueva banda en 350 nm, la cual es evidencia de la formación del compuesto 2-AF. Para estos experimentos se utilizaron 4 soluciones de AgAuNPrs, los cuales se describen en la [Tabla 3.4](#).

Tabla 3.4 Nanopartículas bimetálicas catalizadoras.

AgAuNPrs	AgNPrs (μL)	HAUCl ₄ (μL)
A1	100	0.4
A2	100	1.6
B1	50	0.4
B2	50	1.6

En la [Figura 3.19](#) se muestran la evolución del espectro de 2NF/NaBH₄ después de adicionar diferente cantidad de las nanopartículas AgAuNPrs B2, B1, A2 y A1. Los espectros muestran la banda en 415 nm correspondiente al ion 2-nitrofenolato y la evolución que sigue está banda a medida que ocurre la reducción del compuesto 2-nitrofenol. En la [Figura 3.19a](#), se observa que al agregar los 50 μL del agente catalizador en la solución de 2-NF/NaBH₄, la banda del ion 2-nitrofenolato comienza a disminuir y a su vez se crea una banda en 350 nm debido a la formación de 2-AF.

Conforme aumenta el volumen del catalizador, la banda en 350 nm se aprecia mejor, mientras que la banda en 415 nm disminuye hasta que empalma con la banda a menor longitud de onda correspondiente a las NP en forma de prisma en 408 nm. Esto es debido a que al ir añadiendo el catalizador aumenta la concentración de nanoprismas dentro de la solución, por lo que la banda en 405 nm aumenta y se traslapa con la del 2-AF. En general, los AgAuNPrs B2 son buenas agentes catalizadoras para la reducción del 2-NF debido a que la banda del 2-nitrofenolato de sodio disminuye considerablemente y el color amarillo de la solución disminuye.

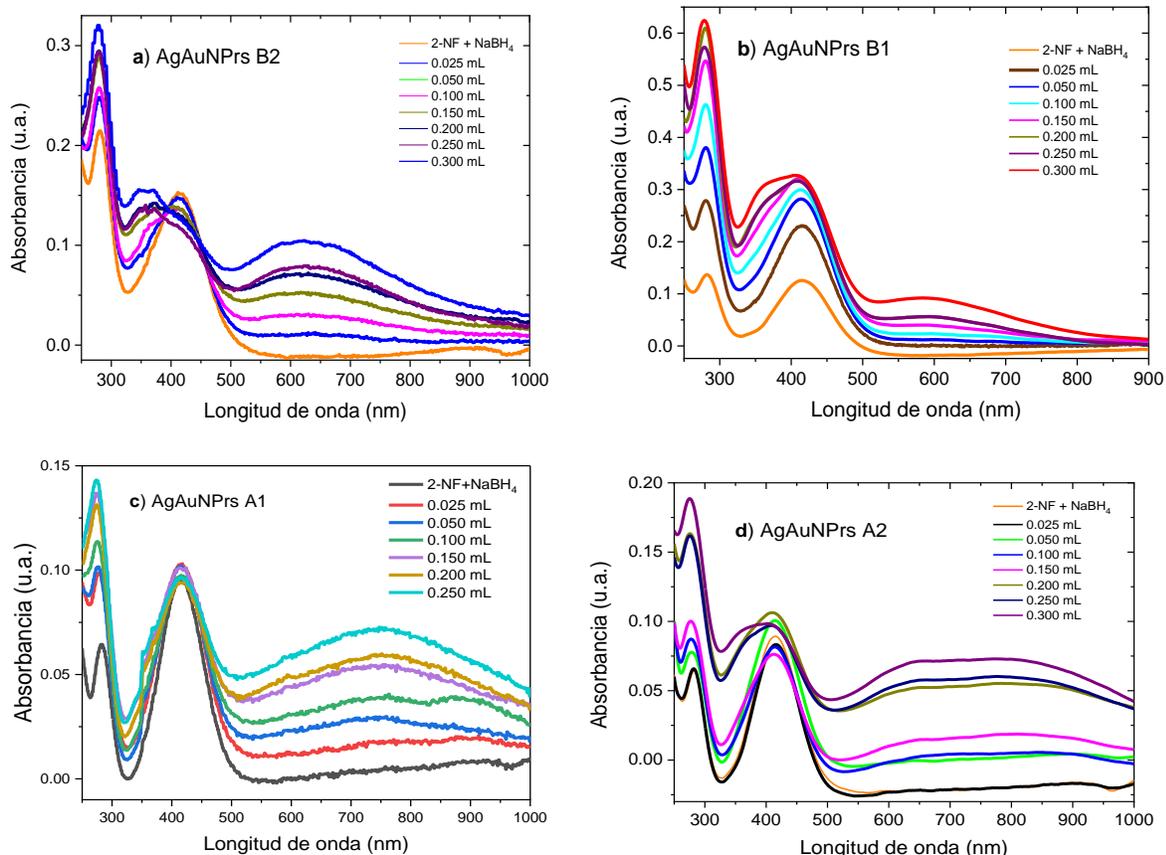


Figura 3.19. Evolución de los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones de 2-NF/NaBH₄ con diferentes soluciones de AgAuNPrs en función de la cantidad de catalizador.

Los espectros b y d, presentaron un comportamiento similar, al utilizar las NPs como agentes catalizadores en la reducción del 2-NF, se puede observar en la evolución de la reducción que se comienza a hacer una banda en 350 nm del 2-AF conforme se aumenta el volumen del catalizador y a su vez se presenta un aumento en la banda de 415 nm debido a la AgNPrs.

Los AgAuNPrs B2 fueron las NPs con mejor resultado en la actividad catalítica para la reducción del 2-NF por cantidad de volumen. Tomando en cuenta la morfología del nanoprisma triangular se puede atribuir los efectos ocurridos a lo siguiente: en la [Figura 3.20](#) se muestra el esquema de la actividad catalítica con respecto al volumen de solución, y los espectros representativos de la evolución de la reducción aplicando los AgAuNPrs B2, en el espectro [a](#) se puede observar cómo al agregar las NPs a la solución del 2-NF va disminuyendo la banda del 2-NF, en el espectro [Figura 3.20b](#), se observa como al aumentar el volumen de los NPrs la banda de 2-NF va disminuyendo, va creciendo la banda del 2-AF y aumenta de intensidad la banda correspondiente al tamaño de las NPrs.

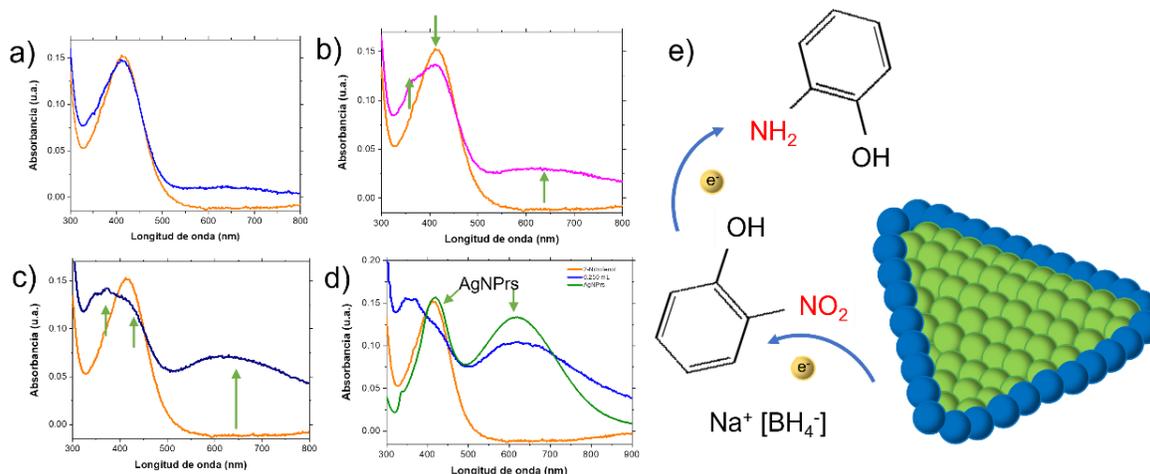


Figura 3.20. Esquema del comportamiento catalítico del 2-NF con los NPs.

La reducción del 2-NF por medio de los AgAuNPs es debido a que el elemento de Au es el que aporta los electrones para el proceso de la reducción del 2-NF, ya que se lleva a cabo un proceso de hidrogenación entre la molécula del 2-NF y el BH₄⁻ (se puede observar en la Figura 3.20e). La nanopartícula suministra su energía superficial aportando los electrones, por otro lado, al posicionarse la molécula del 2-NF sobre el borde del NPs donde se encuentran los átomos de Au, se realiza la reacción química donde el oxígeno del grupo nitro sale de la molécula y el hidrógeno del exceso de BH₄⁻ entra en la molécula, transformando el compuesto 2-NF a 2-AF. Sin embargo, al monitorear el proceso por espectroscopia UV-Vis, la radiación electromagnética hace oscilar la densidad electrónica superficial de la NP ocasionando las bandas de SPR mencionadas anteriormente, además el espectro muestra la banda de absorción del 2-NF y 2-AF, de manera que existe un traslape de las bandas, lo que hace difícil apreciar el comportamiento de las bandas conforme aumenta la cantidad del volumen de nanoprismas.

La solución de AgAuNPs B2, fue mejor agente catalizador por cantidad de volumen en la reducción del 2-NF en comparación con los otros 3 catalizadores. Y comparada con las nanopartículas bimetalicas poliédricas muestran un buen resultado en la reducción de 2-NF utilizando mayor cantidad de Au en el recubrimiento que en la formación de la NP poliédrica.

3.3.6.2 Evaluación de la actividad catalítica de los AgAuNPrs para la reducción de 2-nitrofenol en relación con el tiempo

Para este análisis se utilizó un volumen total de 0.05 mL de la solución de AgAuNPrs, que se adicionó a la solución de 2-NF/NaBH₄ en un único paso. Después la solución se dejó en reposo para que los AgAuNPrs actuarán como catalizador conforme transcurrió el tiempo de reacción. El proceso de reducción catalítico del 2-NF se monitoreó mediante espectroscopia UV-Vis a determinados intervalos de tiempo.

En la **Figura 3.21** se muestran los espectros UV-Vis de la mezcla de 2-NP/NaBH₄ antes y después de la adición de AgAuNPrs sintetizados con 50 y 100 µL de semilla y recubiertos con 0.4 y 1.6 mL de HAuCl₄. El espectro de la mezcla de 2-NF/NaBH₄ revela una banda de absorción a 415 nm, que se ha asignado a la formación del ion 2-nitrofenolato [94], como se explicó anteriormente. Por otro lado, en todos los casos se aprecia que, con el aumento en el tiempo de reacción, la intensidad de la banda del 2-nitrofenolato disminuye. El proceso de transformación de 2-NF a 2-AF se consideró finalizado cuando ya no se observó disminución de la banda en 415 nm o bien cuando la intensidad de la banda llegó a cero. Fue así como se encontró que todos los AgAuNPrs lograron reducir al 2-NF con una eficiencia superior al 85 %, aunque a diferentes tiempos de reacción.

El mejor resultado se obtuvo con el catalizador AgAuNPrs 50 µL-1.6 mL, es decir, con los nanoprismas sintetizados con 50 microlitros de semilla y recubiertos con 1.6 mL de HAuCl₄, etiquetada como muestra B2. En este caso, la evolución del espectro UV-Vis muestra que durante los primeros 5 minutos de reacción no hay un cambio significativo en la banda del 2-nitrofenolato, lo que sugiere que la solución pasa por un tiempo de estabilización o también llamado tiempo de inducción, durante el cual la superficie de los AgAuNPrs se cubre de moléculas de 2-NF, para posteriormente iniciar la reacción de reducción activada por los átomos de la superficie de los NPrs. En cambio, en el espectro adquirido a los 10 minutos ya se aprecia claramente que la banda disminuye de intensidad, lo cual indica que cierta cantidad de los grupos nitro han sido reducidos a grupos amino. Con el transcurso del tiempo de reacción, la intensidad de la banda continuó disminuyendo, aunque cada vez de manera más lenta. Es importante mencionar que con el transcurso del tiempo de reacción también la intensidad del color amarillo de la solución disminuyó. La intensidad de la banda en 415 nm dejó de disminuir

a los 45 min de reacción y para ese tiempo la solución se apreciaba incolora, indicando que la reducción de los grupos nitro ha concluido. De acuerdo con la intensidad final de la banda se calculó que el 95 % de los grupos nitro fueron reducidos a grupos amina.

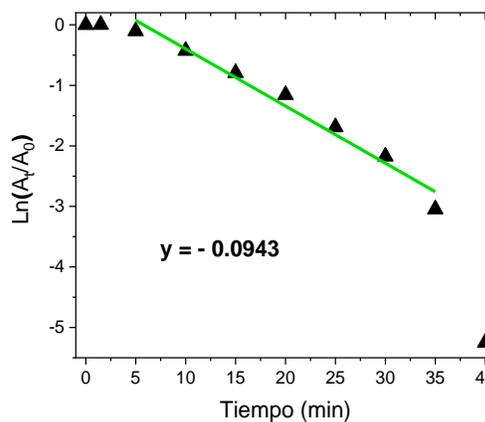
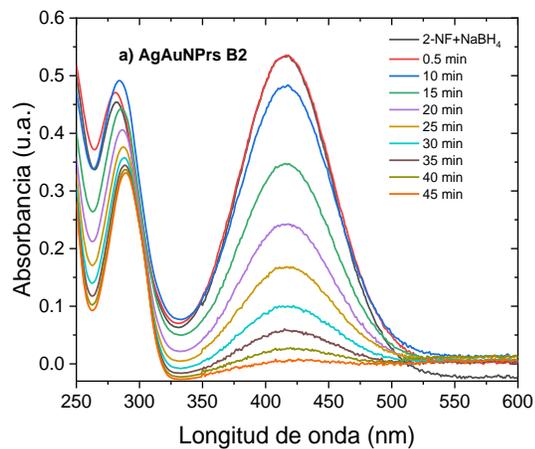
Como la reacción de reducción se realizó con un exceso de NaBH_4 , se puede considerar que la concentración del agente reductor fue constante durante todo el experimento y el proceso catalítico sigue una cinética de pseudo primer orden. Se calculó la constante de velocidad (k) utilizando la ecuación 2.3 descrita en el capítulo 2.

$$\ln (C_t/C_0) = \ln (A_t/A_0) = -kt \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

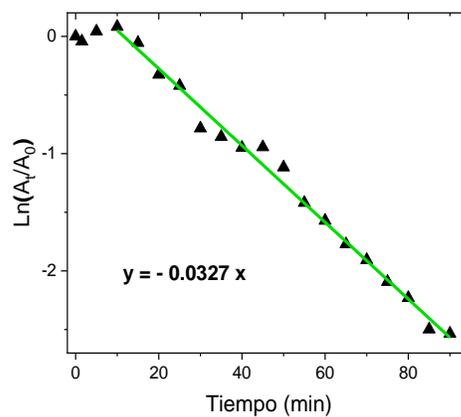
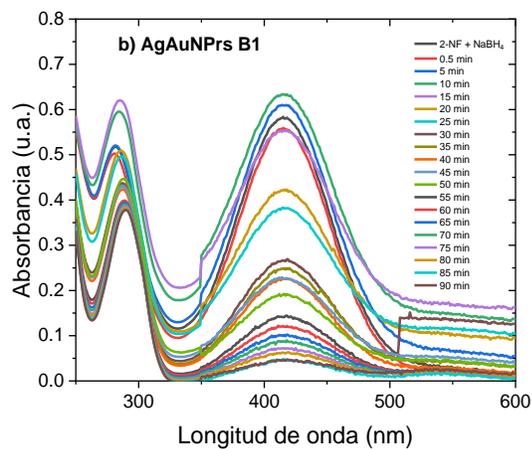
La constante de velocidad se calculó a partir de la pendiente de las secciones lineales ajustadas, como se muestra en la [Figura 3.21a](#). Obteniendo para las AgAuNPrs 50 μL - 1.6 mL una constante de velocidad de 0.0943 min^{-1} , que es la más alta entre todas las muestras.

Cuando se utilizaron las soluciones de los AgAuNPrs B1 (50 μL - 0.4 mL) se encontró que redujo al 2-NF en 120 min, con una constante de velocidad de 0.0184 min^{-1} y una eficiencia del 89 %, la solución paso de color amarilla a color amarillo tenue. Las AgAuNPrs A1 paso su periodo de estabilización en los primeros 10 minutos, reduciendo al 2-NF en 90 min con una constante de velocidad de 0.0327 min^{-1} y una eficiencia del 99.5 % donde la solución termino incolora, y finalmente la AgAuNPrs A2 tuvo una constante de velocidad de 0.0327 min^{-1} en un tiempo de 90 min con una coloración de amarillo y una eficiencia del 89%.

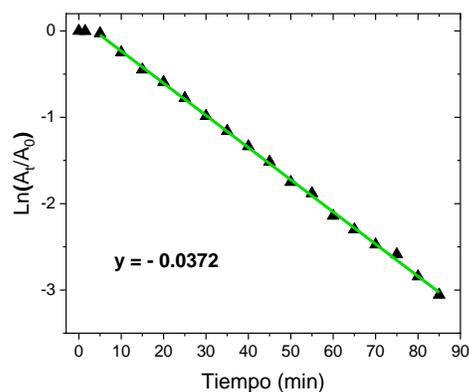
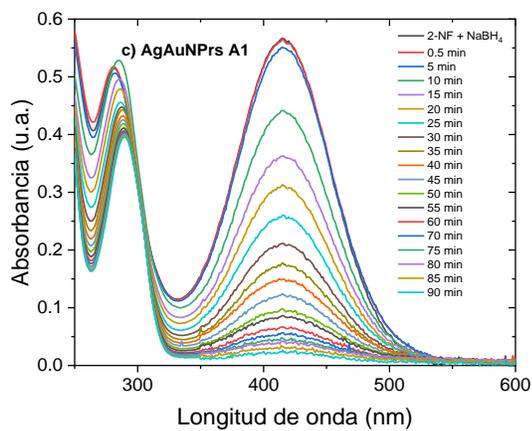
Las NPrs con mayor actividad catalítica para la reducción del 2-NF en solución acuosa a temperatura ambiente fueron los AgAuNPrs 50 μL -1.6 mL, lo que podría atribuirse a las siguientes razones: En primer lugar, los átomos de oro tienen un fuerte efecto electrónico en la superficie de las nanopartículas, así que al tener mayor cantidad de Au en el recubrimiento, estos AgAuNPrs presentan mayor cantidad de sitios activos para el proceso catalítico, lo que a su vez disminuye la energía de activación de la reacción de hidrogenación del 2-NF.



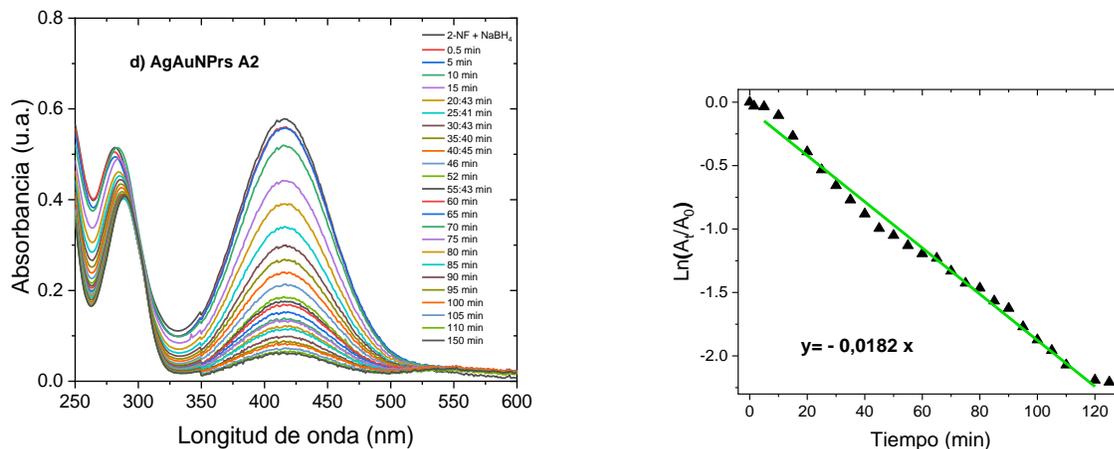
a) AgAuNPs B2 (AgNPs con 50 μ L de semilla y recubrimiento de 1.6 mL AgNO_3)



b) AgAuNPs B1 (AgNPs con 50 μ L de semilla y recubrimiento de 0.4 mL AgNO_3)



c) AgAuNPs A1 (AgNPs con 100 μ L de semilla y recubrimiento de 0.4 mL AgNO_3)



d) AgAuNPs A2 (AgNPs con 100 μL de semilla y recubrimiento de 1.6 mL AgNO_3)
 Figura 3.21 Evolución del espectro UV-Vis de las soluciones de 2-NF/ NaBH_4 conteniendo 50 μL del catalizador: (a) AgAuNPs 50 μL -1.6 ml, (b) AgAuNPs 50 μL -1.6 ml, (c) AgAuNPs 100 μL -1.6 ml y (d) AgAuNPs 100 μL -0.4 ml.

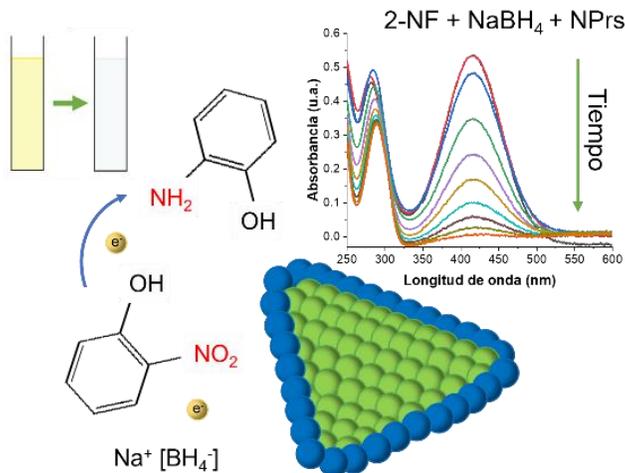


Figura 3.22 Esquema de la aplicación de AgAuNPs como agente catalizador para la reducción del 2-NF.

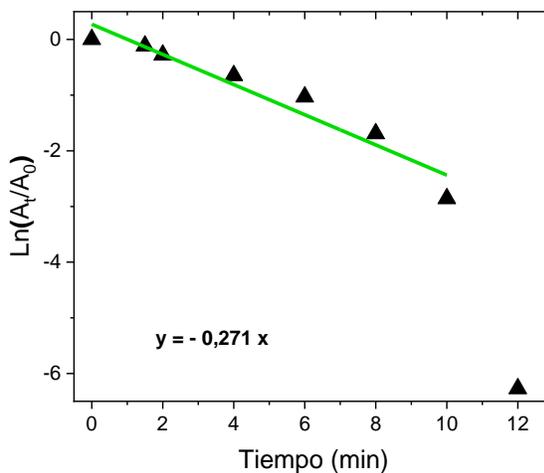
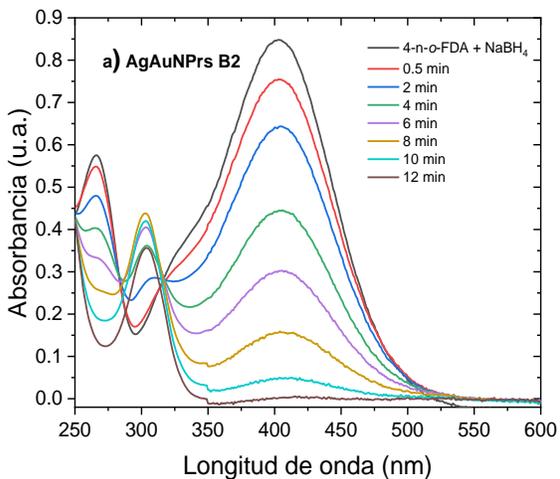
En segundo lugar, debido a que el potencial de óxido-reducción de Ag es menor que el de Au, la superficie de las AgAuNPs con menor cantidad de Au es más vulnerable a la oxidación. Así, la menor actividad catalítica de los AgAuNPs con poco contenido de Au podría asignarse al posible envenenamiento de la superficie por la oxidación de los átomos de Ag, lo que evita que el 2-NF y el BH_4^- se adsorban eficazmente en la superficie.

3.3.6.3 Evaluación de la actividad catalítica de los AgAuNPrs para la reducción del 4-nitro-*o*-fenilediamino

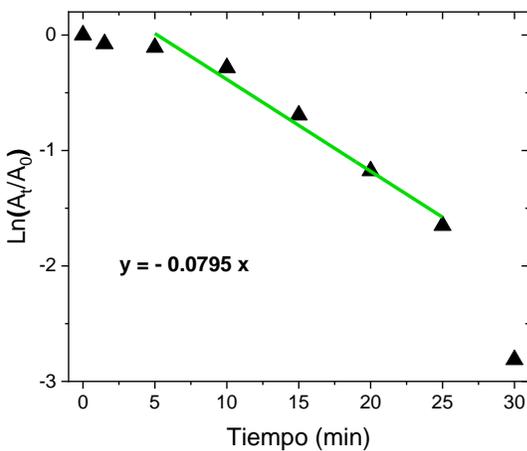
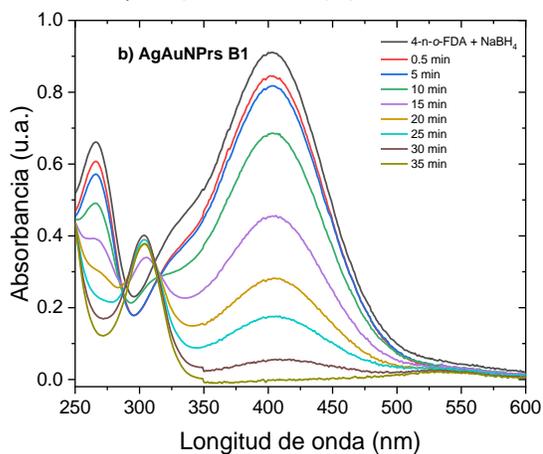
Los AgAuNPrs se evaluaron como catalizadores para la reacción de reducción del compuesto 4-N-*o*-FDA en presencia de borohidruro de sodio, a temperatura ambiente. En la [Figura 3.23](#) se muestra el comportamiento de las soluciones de 4-N-*o*-FDA/NaBH₄ después de la adición de los diferentes AgAuNPrs. Para este análisis se utilizó un volumen total de 0.05 mL de la solución de AgAuNPrs adicionado en un único paso, dejando en reposo para que actúe el catalizador conforme pasa el tiempo de reacción. El proceso de reducción catalítico del 4-N-*o*-FDA se monitorio mediante espectroscopia UV-Vis a determinados intervalos de tiempo. En este caso, como el 4-N-*o*-FDA contiene un grupo nitro (-NO₂) y dos grupos amino (-NH₂), la reducción ocurre sobre el grupo nitro y, por lo tanto, el espectro UV-Vis muestra una disminución progresiva de la banda asociada al grupo nitro y un aumento de intensidad de la banda de los grupos amino.

En la [Figura 3.23a](#) se muestra la evolución del espectro UV-Vis de la solución de 4-N-*o*-FDA/NaBH₄ antes y después de la adición de los AgAuNPrs 50 µL-1.6 mL. En el espectro de la solución de 4-N-*o*-FDA/NaBH₄ se observa una banda intensa en 402 nm, la cual es atribuida a la formación de ión nitrofenolato. En el espectro obtenido a los 30 segundos después de agregar el agente catalizador, la intensidad de la banda disminuye de manera significativa, indicando que cierta cantidad de grupos nitro ha sido reducida a grupos amino. Conforme pasa el tiempo, la banda en 403 nm continúa disminuyendo progresivamente, pero al mismo tiempo surge una banda en 315 nm cuya intensidad aumenta con el tiempo de reacción, dicha banda se atribuye a la formación de fenilentiamina. Por otro lado, se observó que la solución cambió de color amarillo a incolora en un tiempo de 12 min, indicando que la reducción de grupos nitro ha concluido. Se determinó la constante de velocidad con la ecuación 3 obteniéndose el valor de -0.0271 min⁻¹.

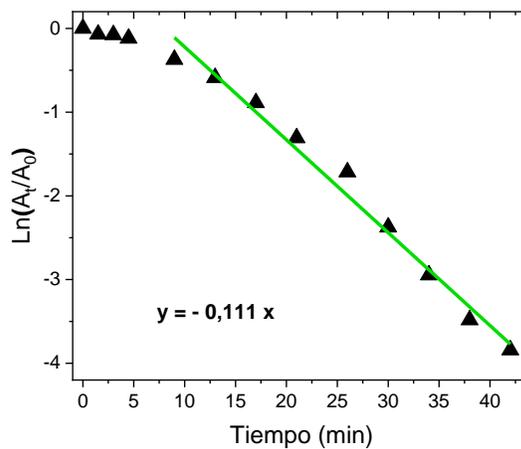
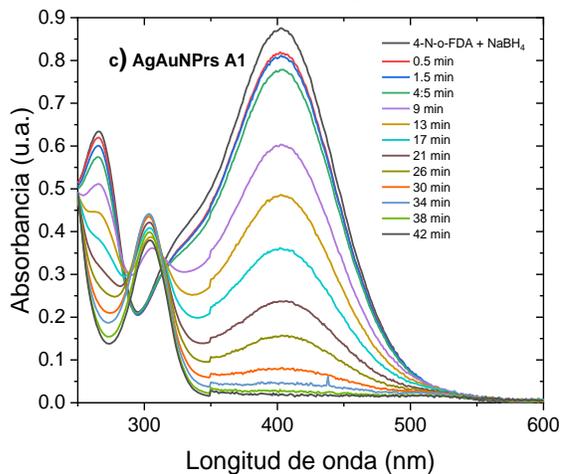
La reducción del 4-N-*o*-FDA también se realizó utilizando los AgAuNPrs B1 y se monitoreo la evolución del espectro UV-Vis (ver [Figura 3.23b](#)) y se determinó el tiempo del proceso de reducción de los grupos nitro, el cual fue de 35 min con una constante de velocidad de -0.0795 min⁻¹, una eficiencia del 100% y la solución termino incolora. En la [Figura 3.23c](#) se muestra la evaluación con las AgAuNPrs A1.



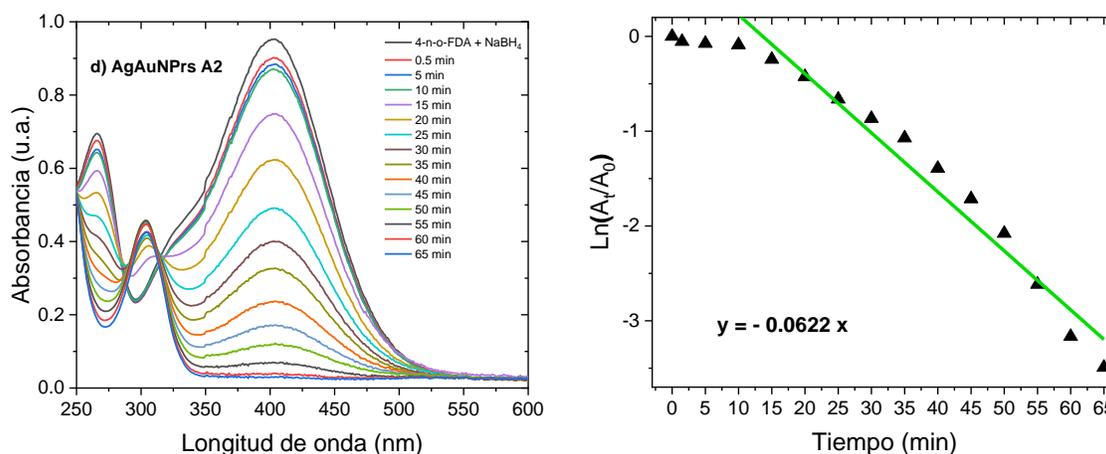
a) AgAuNPs B2 (AgNPs con 50 μ L de semilla y recubrimiento de 1.6 mL AgNO₃)



b) AgAuNPs B1 (AgNPs con 100 μ L de semilla y recubrimiento de 0.4 mL AgNO₃)



c) AgAuNPs A1 (AgNPs con 100 μ L de semilla y recubrimiento de 0.4 mL AgNO₃)



d) AgAuNPrs A2 (AgNPrs con 100 μL de semilla y recubrimiento de 1.6 mL AgNO_3)
 Figura 3.23 Espectros de UV-Vis de la actividad catalítica en la reducción del 4-nitro-*o*-fenilediamino.

donde la degradación se obtuvo transcurriendo los 42 min con una constante de velocidad de 0.111 min^{-1} y una eficiencia del 100%, en cambio las AgAuNPrs B2 redujeron el 4-N-*o*-FDA en un tiempo de 85 min con una constante de velocidad de 0.0622 min^{-1} y una eficiencia del 100%. Se puede concluir que los AgAuNPrs redujeron al 4-N-*o*-FDA al 100% a diferentes tiempos.

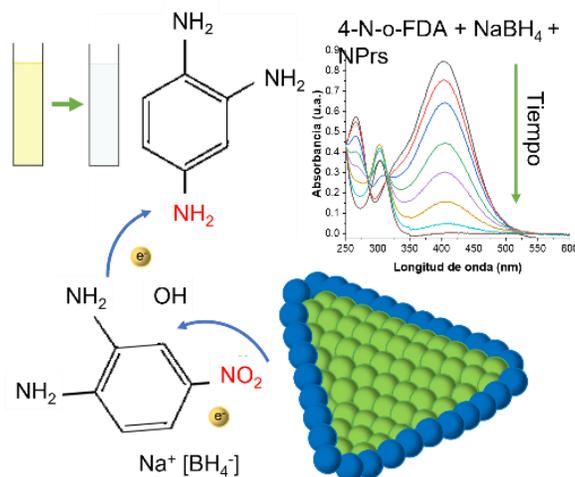


Figura 3.24 Esquema de la aplicación de AgAuNPrs como agente catalizador para la reducción del 4-N-*o*-FDA.

Los AgAuNPrs 50 μL -1.6 ml mostraron ser el mejor agente catalizador para la reducción del 4-N-*o*-FDA y esto se puede atribuir a las siguientes razones: primero como ya se ha explicado, el Au es el mejor agente catalizador y por lo tanto, los AgAuNPr con mayor cantidad de oro en la superficie realizan el proceso catalítico más rápido a diferencia de las demás soluciones y en segundo lugar, es posible que la molécula de 4-

N-*o*-FDA presenta una estructura molecular donde en la superficie tiene NO₂ y permite tener un mejor contacto con la superficie de la nanopartícula con los átomos de Au y permitiendo el proceso de hidrogenación con ayuda del NaBH₄ que se encuentra dentro de la solución como se muestra en la [Figura 3.24](#).

3.4 Conclusiones

- ❖ Se optimizó la formación de nanoprismas de Ag empleando el poli(*p*-AAFA) obteniéndose prismas triangulares con puntas redondeadas, con tamaño de borde desde 20 hasta más de 80 nm y con espesores de 5 a 10 nm, los cuales mostrando bandas en el espectro de UV-vis en 480 nm en el caso de los prismas con bordes más pequeños y en 780 nm los de bordes más grandes.
- ❖ Se sintetizaron AgAuNPrs mediante el recubrimiento de dos tipos de AgNPrs utilizando dos cantidades de H_{AuCl}₄, en este caso, las imágenes de TEM revelaron la estructura núcleo de Ag y coraza de Au, además, los AgAuNPrs presentaron dimensiones entre 27 y 66 nm, así como una cobertura de Au de 5 nm para los prismas recubrimiento con 0.4 mL H_{AuCl}₄ y de 9 nm para los recubiertos con 1.6 mL de H_{AuCl}₄. Mientras que, los resultados de espectroscopia UV-Vis evidenciaron que las bandas de SPR muestran una fuerte dependencia con el tamaño y composición de los AgAuNPrs.
- ❖ La evaluación de los AgAuNPrs con recubrimiento de 0.4 y 1.6 mL de H_{AuCl}₄ como catalizadores de la reacción de reducción de compuestos nitro aromáticos reveló que los AgAuNPrs B2 con 50 µL de solución semilla y 1.6 mL de recubrimiento fueron los más eficientes para la reducción de 2-NF y 4-N-*o*-FDA logrando reducir en un 100 % de ambas sustancias, en 45 min y una constante de velocidad de 0.0943 min⁻¹ y 12 min con una constante de velocidad de -0.0271 min⁻¹ respectivamente.

Capítulo 4

Nanorodillos de Au y AuAg y
evaluación de su actividad catalítica
para la reducción de compuestos
nitro aromáticos.

Lo que conocemos es una gota,
lo que no conocemos es un océano

Issac Newton

Capítulo 4

Nanorodillos de Au y AuAg y evaluación de su actividad catalítica para la reducción de compuestos nitro aromáticos

4. Nanopartículas bimetálicas con morfología de rodillo de AuAg

4.1 Introducción

En los últimos años, las nanopartículas de Au y Ag han despertado un interés considerable debido a sus propiedades ópticas únicas [42], su biocompatibilidad, y sus aplicaciones en catálisis [123], sensores [124], obtención de imágenes [125], terapia fototérmica [126], foto acústica [127], detección de cáncer [128] [129], biomedicina [130] y administración de fármacos [131]. Las propiedades de las partículas metálicas de tamaño nanométrico son diferentes a las de tamaño a granel, además se ha observado que la presencia de dos elementos metálicos en la misma partícula influye en sus propiedades. Las nanopartículas bimetálicas han ganado aún más fuerza en el mundo de la nanociencia y nanotecnología, ya que al combinar dos metales mejoran las propiedades y aplicaciones [132].

Comúnmente las nanopartículas de Au y Ag con forma de rodillo exhiben dos resonancias de plasmón superficial (SPR), conocidas como transversal (TSPR) y longitudinal (LSPR), originadas por la oscilación colectiva de electrones de la superficie de los nanorodillos. La TSPR es insensible a los cambios de tamaño, mientras que, la LSPR se desplaza hacia mayor longitud de onda a medida que la relación de aspecto longitud/diámetro (l/d) de los rodillos aumenta [133]. En comparación con los nanorodillos puros de Au y Ag, las propiedades ópticas de los bimetálicos han sido menos estudiadas.

Los nanorodillos de oro (AuNRs) se sintetizan principalmente mediante el método reportado por Murphy [134] y por la variante reportada por El-Sayed [35]. Los AuNRs ha llamado la atención debido al ajuste fino de la absorción de luz, desde el visible al cercano infrarrojo, simplemente cambiando la relación l/d [135]. En la síntesis de AuNRs se emplean iones de plata y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). El uso de Ag^+ favorece la formación de AuNRs y si bien su presencia es crítica para controlar la relación l/d , la cantidad de Ag^+ y Br^- (del CTAB) es suficientemente alta y produce AgBr, que puede depositarse en la superficie de los AuNRs terminando el crecimiento de estos [136].

Actualmente, se ha estudiado el efecto de la Ag en los NRs, por ejemplo, Tong y colaboradores estudiaron la formación y el crecimiento de AuNRs, controlando la cantidad de AgNO_3 para obtener AuNRs de 4 y 6 nm de diámetro. [137] Mientras que, Mbalaha y colegas analizaron la influencia del AgNO_3 en la síntesis de AuNRs y al variar la cantidad de Ag obtuvieron AuNRs de 13–25 nm de largo y de 5–6 nm de diámetro [138]. Algo novedoso es la implementación de aditivos aromáticos en compañía del CTAB para garantizar la formación de micelas con forma de rodillo y tamaño controlado, Ye y colaboradores utilizaron aditivos de sal sódica a base de salicilatos, y junto con CTAB, AgNO_3 , ácido ascórbico y la solución semilla, formaron AuNRs. Los autores encontraron que los aditivos penetran la cadena del CTAB ayudando a la formación de la micela [139].

En el caso de las nanopartículas bimetálicas se han empleado varias técnicas para obtener AuAgNRs del tipo núcleo-coraza. Se pueden destacar algunas investigaciones, por ejemplo: Liu Mingzhao y Philippe Guyot-Sionnest sintetizaron AuNRs recubiertos con Ag, para lo cual, prepararon AuNRs usando poli(vinilpirrolidona), posteriormente adicionaron diferente cantidad de AgNO_3 y ácido ascórbico bajo agitación constante y finalmente agregaron NaOH, la solución de AuAgNRs presentó diferente color de acuerdo con la cantidad de recubrimiento [140]. Liu y colaboradores sintetizaron AuAgNRs utilizando AuNRs previamente obtenidos, AgNO_3 , CTAB, NaOH y AA, la reacción se mantuvo a 30 °C durante 12 h [141], Wei y colaboradores sintetizaron AuNRs con recubrimiento de Ag empleando CTAB, CTAC (cloruro de cetiltrimetilamonio) y BDCA (Cloruro de bencildimetilhexadecilamonio) [142]. Requejo y colaboradores sintetizaron AuAgNRs núcleo coraza, donde los AuNRs fueron recubiertos con Ag utilizando PVP, NaBH_4 , CTAB, y agua desionizada a una temperatura de 27 °C [143].

En este capítulo, se presenta la síntesis de AuNRs y AuAgNRs núcleo-coraza, donde para la síntesis de AuNRs se usó el método implementado por Ye [139] utilizando el ácido 3-aminobencensulfónico como aditivo aromático. Mientras que, para el recubrimiento con Ag se utilizó una variante del método de Liu Mingzhao y Philippe Guyot-Sionnest [140] empleando el poli(estirensulfonato de sodio) en lugar de poli(vinilpirrolidona). Para el estudio del fenómeno de resonancia de plasmón superficial y la determinación de la morfología y tamaño de los AuNRs y AuAgNRs, se emplearon las técnicas de espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo y microscopía electrónica de transmisión. Además, se presenta la actividad catalítica de los NRs en la reducción de sustancias nitro aromáticas.

4.2 Metodología

En esta sección se presenta el procedimiento de síntesis de las nanopartículas monometálicas de Au y bimetálicas de AuAg con forma de rodillo, así como los experimentos de aplicación catalítica de los nanorodillos y las técnicas de caracterización.

4.2.1. Reactivos

- Ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, P.M. 393.83 g mol⁻¹, 99.9 %)
- Nitrato de plata (AgNO_3 , Aldrich, P. M. 169.86 gmol⁻¹, 99.9 %).
- ácido 3-aminobencensulfónico ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, Aldrich, P. M. 173.19, 97%)
- ácido poli(p-acriloilaminofenilarsónico) (poli(p-AAFA), P. M. 32347 g/mol).
- Borohidruro de sodio (NaBH_4 , Aldrich, P.M. 37.83 g mol⁻¹, 96 %).
- Ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Sigma, P. M. 176.12 g mol⁻¹, 99 %).
- Agua desionizada (H_2O de 17 MΩ con un pH de aproximadamente 7).
- 2-nitrofenol ($\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$, Aldrich, P.M. 139.11 g mol⁻¹, 98 %).
- 4-nitro-o-fenilendiamina ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$, Aldrich, P.M. 153.14 g mol⁻¹, 98 %).

4.2.2 Síntesis de AuNRs mediante el método de la semilla

Los AuNRs se sintetizaron por una ruta de dos etapas: en la primera se utilizó el método micelar para formar semillas de Au, en la segunda se realizó el crecimiento de las semillas de una forma controlada usando una variante del método de Ye y colaboradores [139]. A continuación, se detallan las condiciones experimentales de cada etapa.

4.2.2.1 Formación de las semillas de Au

En un vaso de precipitado de 10 mL, se vertió 2.5 mL de una solución de CTAB a una concentración de 0.2 M. Posteriormente se añadió 2.5 mL de solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [0.0005M], con lo cual la solución se tornó amarilla, esta se mantuvo en agitación constante durante 2 minutos. Finalmente, se agregó 0.3 mL de NaBH_4 [0.01M] recién preparado y frío. La solución se mantuvo en agitación constante durante 1 min,

4.2.2.3 Síntesis de AuAgNRs

Una vez obtenidos los AuNRs, se realizó el recubrimiento de estos con Ag para formar AuAgNRs bimetalicos con estructura núcleo-coraza, empleando una variante del método reportado por Liu Mingzhao y Philippe Guyot-Sionnest [140], el procedimiento fue el siguiente: en un vaso de precipitado de 5 mL se colocaron 0.8 mL de AuNRs recién preparados, posteriormente se agregó 2 mL de poli(estireno sulfonato de sodio) a 500 ppm, se añadió 2 diferentes cantidades de solución de AgNO_3 0.4 y 1.2 mL, después se agregó 0.50 mL de A.A seguido de 0.50 mL de NaOH a 1 mM, la solución se dejó en agitación constante por un 1 min. La solución se monitoreo por espectroscopia UV-Vis.

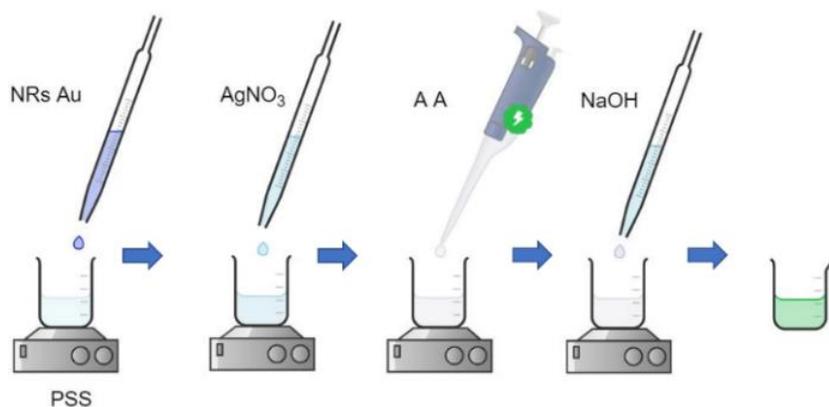


Figura 4.3 Esquema de síntesis de AuAgNRs.

4.2.2.4 Actividad catalítica

Los AuNRs y AuAgNRs se evaluaron como agentes catalizadores para la reducción de sustancias nitro aromáticas, para lo cual en un vaso de precipitado de 5 mL se vertió 1.4 mL de agua desionizada, se le agregó 0.3 mL de solución de 2-nitrofenol (2-NF) con concentración de 1×10^{-3} M o el 4-nitro-*o*-fenildiamino (4-N-*o*-FDA) [1×10^{-3} M], seguido de 1 mL de NaBH_4 [10 mM] recién preparado y frío. Posteriormente se agregó 50 μL de la solución catalizadora, como se esquematiza en la Figura 4.4. la solución se monitoreo por espectroscopia UV-Vis.

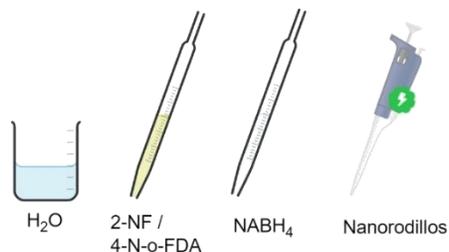


Figura 4.4 Esquema de síntesis para aplicación catalítica.

4.2.3 Técnicas de Caracterización

Los espectros UV-Visible de las NRs y de las soluciones de 2-NP y 4-n-o-FDA se registraron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Perkin Elmer (modelo Lambda 2S) utilizando una cubeta de cuarzo de 10 mm de longitud de paso óptico. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los NRs se tomaron con un microscopio electrónico de transmisión JEOL (modelo JEM 2100) a un voltaje de 200 kV. Para las observaciones por TEM, las muestras coloidales se dispersaron en rejillas de cobre recubiertas de carbono (malla 200-300) y se secaron al vacío.

4.3 Resultados y discusión

En esta sección, se muestran los resultados de la síntesis de AuNRs y AuAgNRs, su caracterización por UV-Vis y TEM, así como de la evaluación de su actividad catalítica para la reducción del 2-nitrofenol y 4-nitro-o-fenildiamina.

4.3.1 Formación y Caracterización de nanorodillos de Au

Para la formación de AuNRs se utilizó el ácido 3-aminobencensulfónico (3-ABS) y se encontró que las condiciones óptimas son: 45 mg de CTAB, 4 mg de ácido 3-ABS, 0.060 mL de AgNO_3 [4×10^{-3} M] 2.5 mL de HAuCl_4 [1×10^{-3} M], 10 μL de AA. [0.064 M] y 8 μL de semilla. Se ha reportado que, las moléculas de tensioactivo en solución se auto ensamblan en micelas al alcanzar la concentración crítica micelar. Además, el anillo bencénico hidrófobo del aditivo tiende a penetrar en la cadena alquílica hidrófoba del CTAB, la unión hace que la carga superficial de la micela se reduzca por la asociación de aniones y evita la repulsión electrostática entre ellos formando una micela con forma de rodillo [144].

4.3.1.1 Estudio de los AuNRs mediante Espectroscopia Ultravioleta Visible

Como se comentó en el capítulo 2, las MNPs presentan una propiedad óptica llamada resonancia de plasmón superficial (SPR), la cual depende de la morfología de las MNPs.

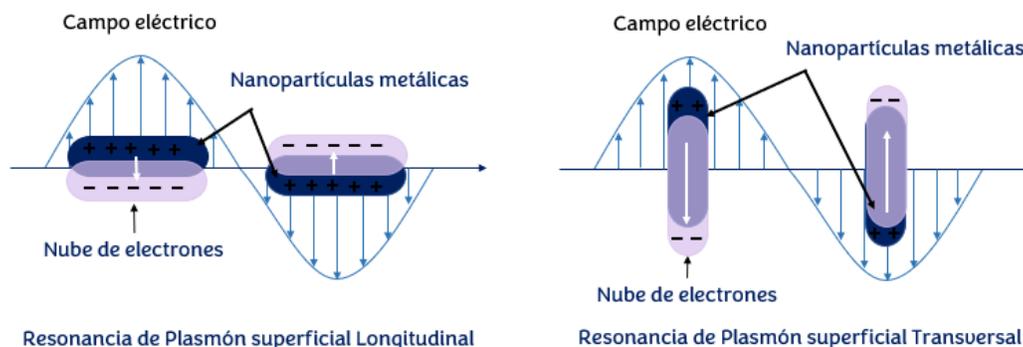


Figura 4.5 Formación de la SPR en nanopartículas anisotrópicas con forma de rodillo.

Por ejemplo, en la Figura 4.5 se representa la SPR de AuNPs con forma de rodillo, la oscilación de electrones recorre la partícula en 2 direcciones. La oscilación de electrones a lo largo del eje corto del rodillo se logra con radiación con longitud de onda en el rango de 510 a 530 nm y se denomina resonancia de plasmón superficial

transversal (TSPR) y la oscilación de electrones a lo largo del eje largo, requiere radiación visible o incluso infrarroja, dependiendo de la relación de aspecto (l/d ; l es la longitud y d es el diámetro), tal oscilación se conoce como resonancia de plasmón superficial longitudinal (LSPR).

En la [Figura 4.6](#), se muestra el espectro UV-Vis-NIR de la solución semilla y los espectros de la solución de crecimiento a diferentes tiempos de reacción. En el espectro de la semilla se observa una banda de absorción en 450 nm, indicando la formación de AuNPs. Por otro lado, la presencia de AuNPs en la solución de crecimiento fue evidente a partir del espectro tomado a los 5 minutos, ya que se observa una banda en 545 nm. Sin embargo, en el espectro tomado a los 10 min de reacción se aprecian 2 bandas, lo que indica que la forma de las AuNPs es alargada. La banda TSPR tiene su máximo de absorción a 550 nm y la banda LSPR en 790 nm. En el espectro tomado a los 15 minutos se ven 3 bandas, ubicadas a 525, 600 y 780 nm. A lo largo del tiempo de reacción, los espectros muestran un aumento progresivo en la intensidad de las bandas, además la posición de las dos primeras prácticamente no cambia, pero la posición de la tercera banda sí, sufriendo un desplazamiento hacia menor longitud de onda hasta alcanzar 725 nm a los 50 min de reacción. Las 3 bandas se deben a la SPR de las AuNPs, la banda a 600 nm corresponde a partículas con forma esférica, mientras que, las bandas a 525 y 725 nm corresponden a la TSPR y LSPR de AuNRs. En cuanto al desplazamiento de la banda LSPR, se asocia con la relación l/d y se concluye que al aumentar el tiempo de reacción la relación l/d disminuye.

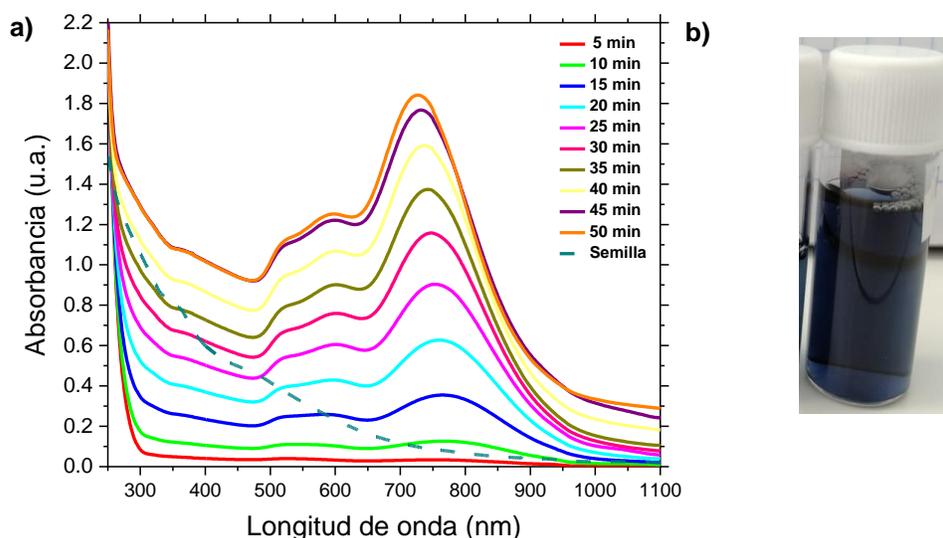


Figura 4.6. a) Espectro de UV-Vis-NIR de AuNRs y b) Fotografía de la solución final de AuNRs.

4.3.1 2 Estudio de AuAgNRs núcleo-coraza por Espectroscopia UV-Vis

Para obtener AuAgNRs núcleo-coraza, se utilizaron los AuNRs recién sintetizados y se recubrieron con plata, para este experimento se realizaron 2 recubrimientos utilizando 0.4 y 1.2 mL de una solución de AgNO_3 a una concentración de 1×10^{-3} M, durante este proceso, las soluciones cambiaron de color instantáneamente de un color azul a un verde bandera con 0.4 mL y un verde claro con 1.2 mL de AgNO_3 . En la [Figura 4.7a](#) se comparan los espectros UV-Vis de las soluciones de AuNRs y AuAgNRs, se observa que el espectro de los AuNRs presenta 2 bandas relacionadas con el fenómeno de SPR, la TSPR se ubica en 519 nm y la LSPR en 693 nm. Una vez recubiertos, el espectro cambia considerablemente, debido a la cantidad de Ag incorporada a los AuNRs, para los AuAgNRs con menor cantidad de Ag, se presentaron 3 bandas, las ubicadas en 388 y 646 nm corresponde a la TSPR y LSPR de los rodillos, sólo que están desplazadas con respecto a los AuNRs, lo que se atribuye al cambio de composición debido a la incorporación de Ag. La tercera banda en 498 nm fue asociada con el recubrimiento de las AuNPs con forma esférica, es decir, corresponde a la SPR de nanopartículas de AuAg.

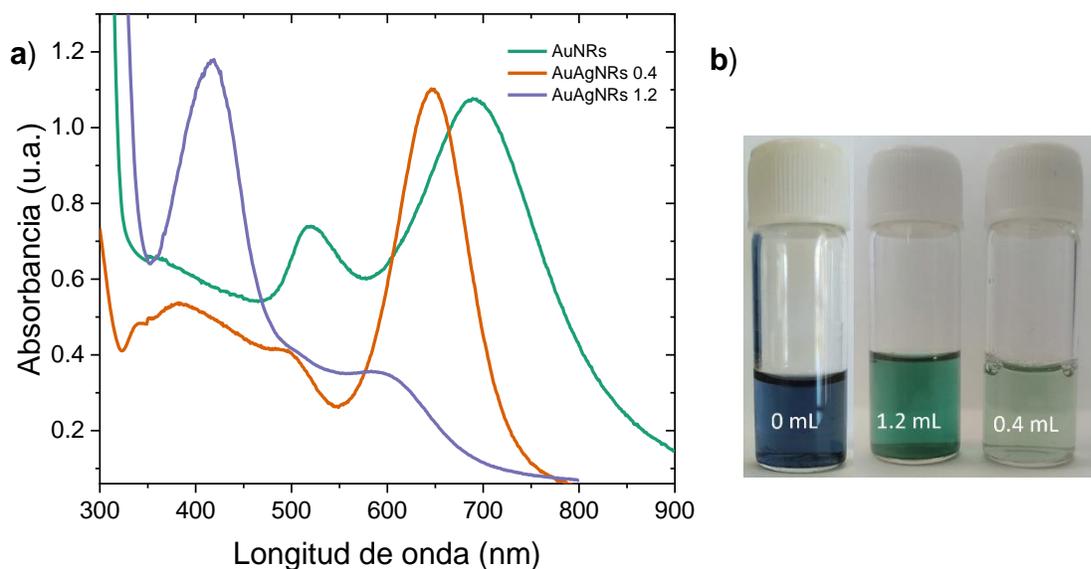


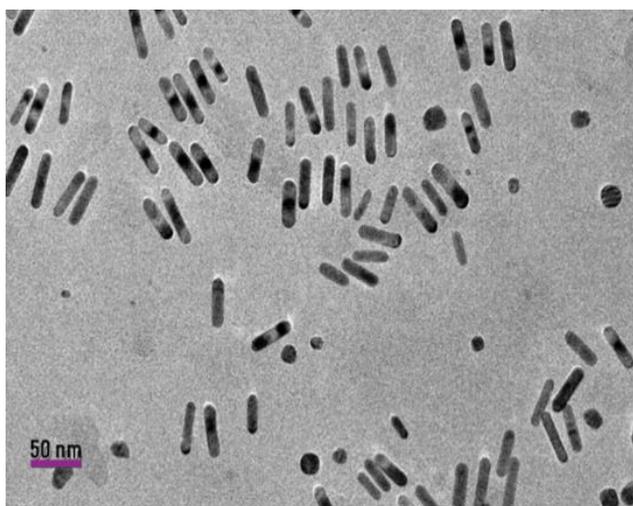
Figura 4.7 a) Espectros UV-Vis de los AuNRs y AuAgNRs y b) Fotografía de las soluciones de AuNRs (color azul) y AuAgNRs con diferente contenido de Ag (color verde).

Por último, el espectro de AuAgNRs con mayor cantidad de plata, presentaron la banda de TSPR en 415 nm y la banda de la LSPR en 594 nm. Debido a que la banda de TSPR presenta mayor intensidad que la LSPR y que las bandas se encuentran más cercanas, se podría suponer que la cantidad de Ag que recubre a los AuNRs fue tan alta que la forma de rodillo cambio, formándose nanopartículas de AuAg con una menor

relación l/d. En la [Figura 4.7b](#) se presenta una fotografía de las soluciones coloidales, la correspondiente a AuNRs es de color azul marino, mientras que las de AuAgNRs son color verde bandera y verde claro, dependiendo del contenido de Ag.

4.3.2 Comprobación de la morfología de los nanorodillos por medio de TEM

La solución de crecimiento de AuNRs fue caracterizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la [Figura 4.8](#) se muestra una imagen de TEM de AuNRs estabilizados por el surfactante catiónico CTAB y el aditivo ácido 3-ABS en solución acuosa usando las condiciones óptimas de reacción. La imagen se tomó cuando el crecimiento de AuNRs terminó y el espectro UV-Vis de la solución ya no mostró cambios significativos. La imagen revela que 80 % de las nanoestructuras tienen forma de rodillos y 20 % de esferas. La longitud de los AuNRs oscila entre 33 y 55 nm, mientras que el diámetro se encuentra entre 8 y 13 nm, obteniéndose una relación longitud/diámetro promedio de 4 nm.



[Figura 4.8](#) Imagen de TEM de AuNRs estabilizados con CTAB y ácido 3-ABS.

En la [Figura 4.9](#) se muestran los histogramas de longitud, diámetro, y longitud/diámetro promedio, obtenidos a partir del análisis de la imagen de TEM. Los histogramas indican que los AuNRs tienen en promedio 44 nm de longitud, 11 nm de diámetro y relación longitud/diámetro de 4 nm.

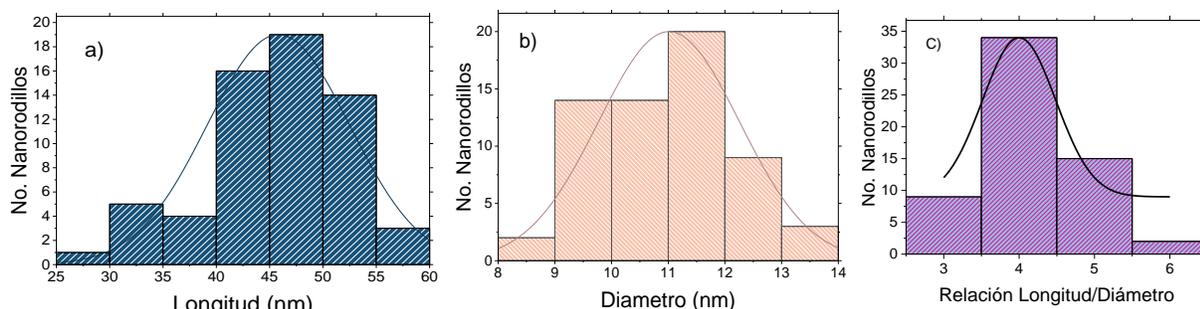


Figura 4.9 Histograma: a) longitud, b) diámetro y c) longitud/diámetro de AuNRs.

4.3.2.1 Análisis de la morfología de AuNRs recubiertos de Ag

Los AuAgNRs recién sintetizados se caracterizaron por TEM, en la [Figura 4.10](#) se muestra la imagen de AgAuNRs obtenidos con 0.4 mL de AgNO_3 . Se observa que la morfología de las NPs es en forma de rodillo con bordes redondeados y debido al diferente contraste en el rodillo se confirma la estructura núcleo-coraza, donde el núcleo es de Au y la coraza de Ag. Además, se aprecia que algunos AuNRs no están recubiertos, lo que confirma el resultado de espectroscopia UV-Vis. Los AuAgNRs fueron medidos utilizando el software imageJ, obteniendo que la longitud promedio es de 43.8 nm y el espesor de la coraza de 3.8 nm.

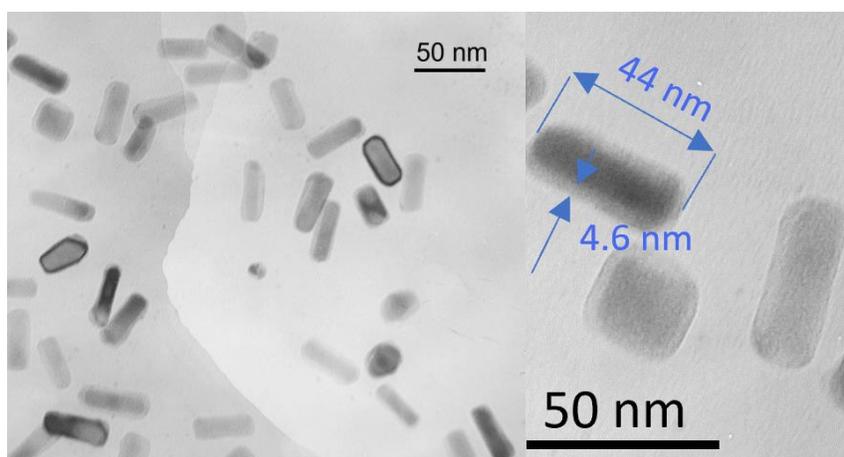


Figura 4.10 Imagen de TEM de AuAgNRs con forma núcleo-coraza.

Las imágenes de TEM de los AuAgNRs obtenidos con 1.2 mL de recubrimiento de AgNO_3 , se muestran en la [Figura 4.11](#). El resultado revela que los AuNRs recubiertos con mayor cantidad de plata perdieron su forma de rodillo, así que las AuAgNPs tienen una forma rectangular. Sin embargo, el diferente contraste en la imagen de TEM indica que formaron estructuras bimetalicas del tipo núcleo-coraza, donde el espesor de coraza es de 5.7 nm en promedio.

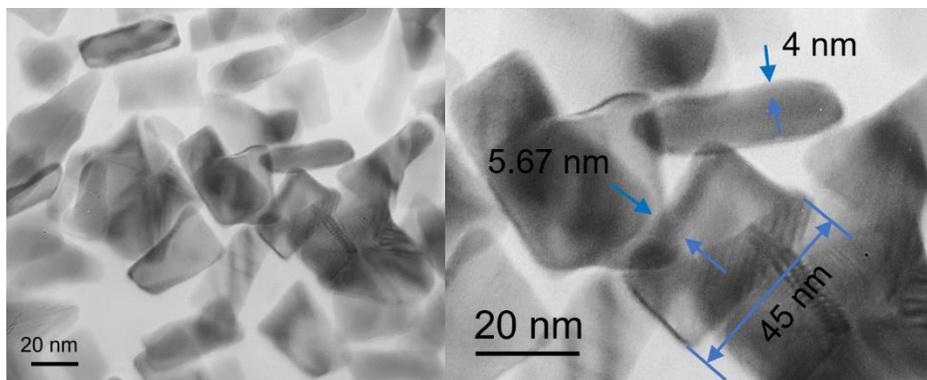


Figura 4.11 Imagen de TEM de AuAgNRS con 1.2 mL de recubrimiento de AgNO_3 .

4.3.3 Estudio catalítico de la reducción de sustancias nitro-aromáticas empleando nanorodillos de Au y AuAg.

Las nanopartículas de Au y AuAg con forma de rodillo se estudiaron como agentes catalizadores para la reducción del 2-nitrofenol (2-NF) y el 4-nitro-*o*-fenilediamino (4-N-*o*-FDA) en presencia de un exceso de NaBH_4 . De acuerdo con la literatura, el NaBH_4 por sí solo no es capaz de reducir a los compuestos nitro aromáticos, por lo que se han empleado varios métodos para su reducción, utilizando diferentes nanopartículas con distintas morfologías [122]. A continuación, se presenta los resultados de la evaluación de la actividad catalítica de los AuNRs y AuAgNRs obtenidos por espectroscopia de absorción UV-Vis.

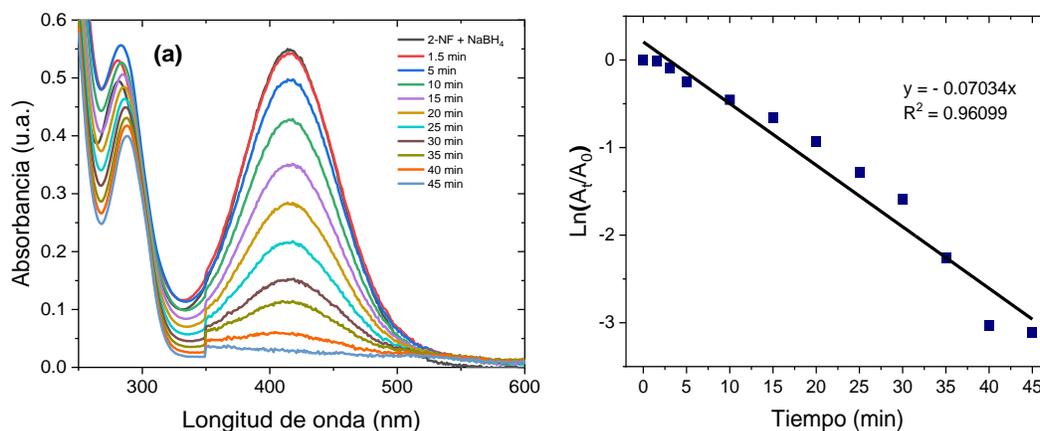
4.3.3.1 Evaluación de la reducción del 2-NF empleando AuNRs y AuAgNRs

Uno de los contaminantes más difíciles de remover es el 2-NF. Sin embargo, en capítulos anteriores se demostró que las AuNPs son buenos agentes catalizadores de la reacción de reducción del 2-NF. A continuación, se presenta el estudio de la actividad catalítica de los AuNRs y AuAgNRs sobre la reducción de 2-NF a temperatura ambiente.

Para evaluar a los catalizadores de AuNRs y AuAgNRs, se utilizó una solución de 2-NF a la cual se le adicionó NaBH_4 recién preparado y después se agregó el catalizador. La reacción de reducción de los grupos nitro fue monitoreada mediante espectroscopia UV-Vis. La Figura 4.12 muestra los espectros UV-Vis de la mezcla de 2-NF y NaBH_4 antes y después de agregar los nanorodillos de Au y AuAg. El espectro de 2-NF/ NaBH_4 presenta una banda en 415 nm debida a la formación del ion-nitrofenolato de sodio, cuyo origen

se explicó en capítulos anteriores. En la [Figura 4.12a](#) se muestra la evolución del espectro UV-Vis de 2-NF/ NaBH_4 conteniendo AuNRs como agente catalizador. Una vez añadidos los AuNRs se observa que el espectro no cambia durante los primeros minutos, este periodo se conoce como el tiempo de inducción, durante el cual las moléculas de 2-NF cubren la superficie de los AuNRs. La reacción de reducción es evidente a partir del espectro adquirido a los 5 min, ya que se aprecia una disminución de la intensidad de la banda en 415 nm. Con el transcurso del tiempo, la banda continúa disminuyendo hasta prácticamente desaparecer en el espectro de 45 minutos. Durante el tiempo de 1 a 45 min, la solución paso de un color amarillo a incolora, lo cual indica la completa transformación del grupo nitro ($-\text{NO}_2$) a grupo amino ($-\text{NH}_2$). A partir del gráfico de tiempo vs $\ln(A_t/A_0)$ se determinó la constante de velocidad de la reacción obteniéndose un valor de 0.07034 min^{-1} .

Por otro lado, en la [Figura 4.12b](#) se muestran la evolución del espectro UV-Vis de la solución de 2-NF/ NaBH_4 con los AuAgNRs obtenidos con 0.4 mL AgNO_3 . En este caso, se encontró que la transformación de grupos nitro a grupos amino alcanza aproximadamente el 57 % a un tiempo de 110 min y la constante de velocidad calculada fue de 0.0803 min^{-1} . Finalmente, la [Figura 4.12c](#) muestra el comportamiento del espectro UV-Vis de la solución de 2-NF/ NaBH_4 con AuAgNRs sintetizados con 1.2 mL de AgNO_3 . Se aprecia que con el transcurso del tiempo de reacción la banda debida al ión 2-nitrofenolato disminuye continuamente, aunque a una velocidad mucho menor que para el caso de AuNRs. Se determinó que a los 120 min el porcentaje de la reducción de los grupos nitro corresponde a 68 % y la constante de velocidad de 0.01069 min^{-1} .



a) AuNRs (Nanorodillos de Au)

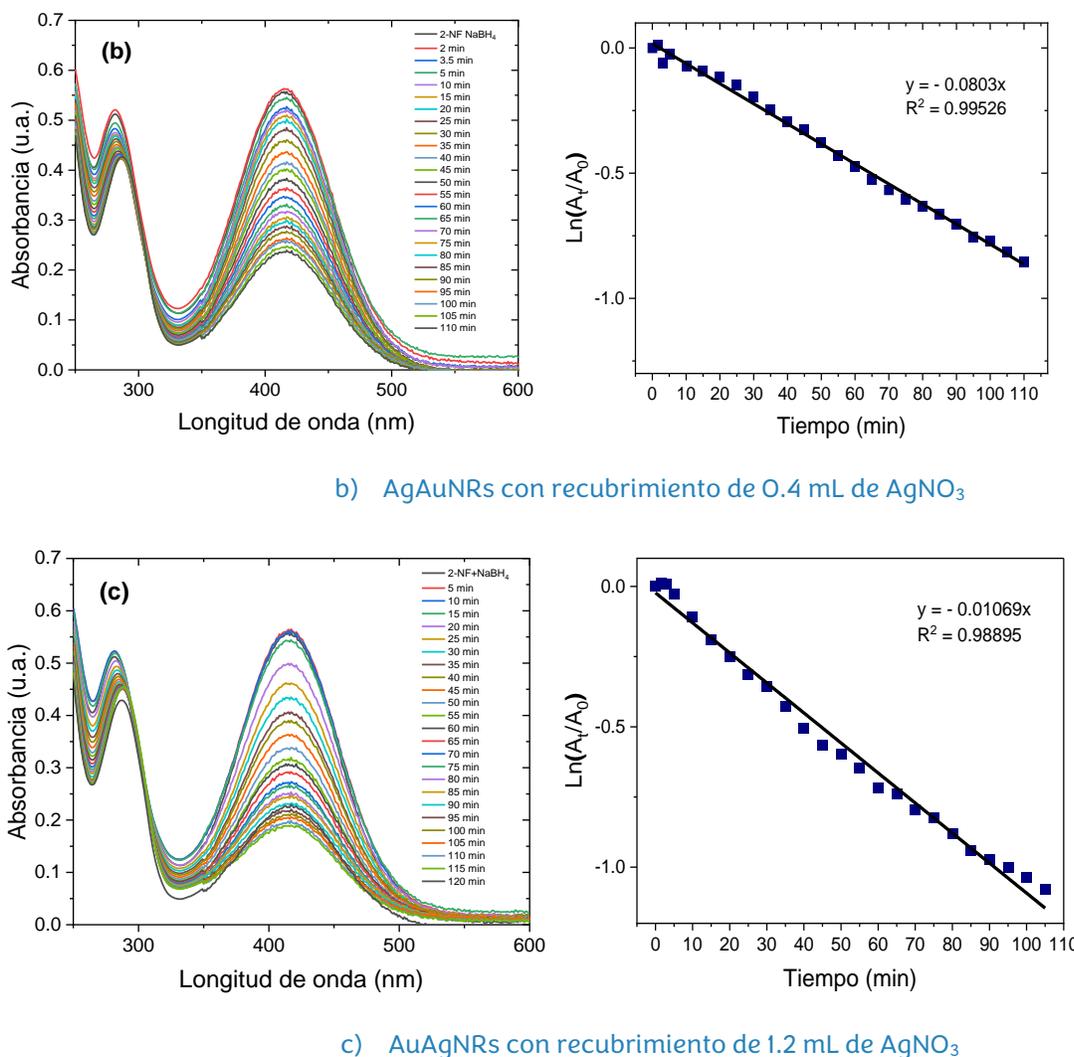
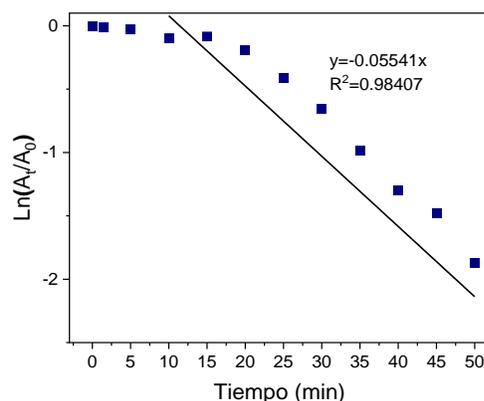
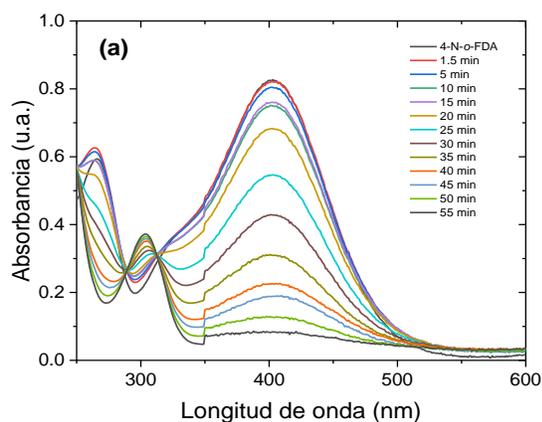


Figura 4.12. Espectros de absorción UV-Vis de la solución de 2-NF/ NaBH_4 antes y después de la adición de los catalizadores a) AuNRs, b) AuAgNRs 0.4 y c) AuAgNRs 1.2.

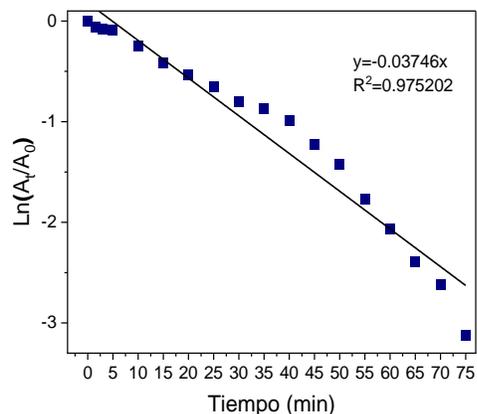
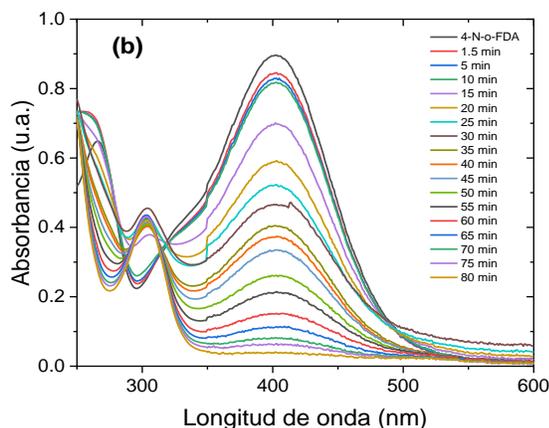
4.3.3.2 Evaluación de la actividad catalítica para la reducción del 4-n-o-FDA mediante los nanorodillos de Au y AuAg.

Los NRs fueron evaluados como agentes catalizadores para la reducción del 4-nitro-*o*-fenilediamino (4-N-*o*-FDA). Los AuNRs y AuAgNRs se agregaron a la solución de 4-N-*o*-FDA/ NaBH_4 y después la solución fue monitoreada por espectroscopia UV-vis. En los espectros se observa la banda en 415 nm característica del grupo nitro del 4-N-*o*-FDA. En la [Figura 4.13a](#) se muestra la evolución del espectro UV-vis asociada con la reducción del 4-N-*o*-FDA catalizada por los AuAgNRs con 0.4 mL de AgNO_3 . En el espectro adquirido inmediatamente después de agregar 50 μL del agente catalizador, la

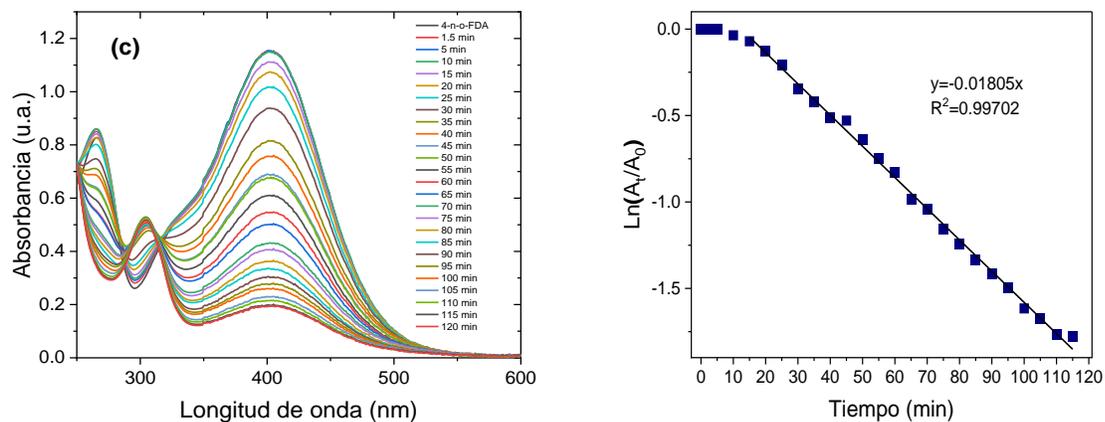
disminución de la banda en 415 nm fue casi nula, es decir, la banda prácticamente se traslapa, esto es debido a que el sistema pasa por un proceso de inducción. A los 5 min se presenta una reducción notoria en la intensidad de la banda y continúa disminuyendo constantemente conforme avanza el tiempo de reacción. La reducción del 100 % de los grupos nitro se logró a un tiempo de 55 min, a este tiempo la solución fue incolora. La constante de velocidad determinada mediante el gráfico tiempo vs $\ln(A_t/A_0)$ fue de 0.054 min^{-1} . Por otro lado, de acuerdo con la evolución del espectro UV-Vis de 4-N-o-FDA/ NaBH_4 con AuNRs mostrada en la [Figura 4.13b](#), los AuNRs logran reducir al 100 % de grupos nitro en un tiempo de 80 min, siendo la constante de velocidad de 0.0374 min^{-1} . En cambio, los AuAgNRs recubiertos con 1.2 mL de AgNO_3 solo logran el 83 % del proceso de reducción, a un tiempo de 120 min, como se aprecia en los espectros de la [Figura 4.13c](#). La constante de velocidad para este sistema fue de 0.018 min^{-1} . Los resultados obtenidos demuestran que los AuAgNRs con menor cantidad de plata son más eficientes en la reducción del 4-N-o-FDA, seguido de los AuNRs sin recubrimiento de plata y finalmente, la menor eficiencia la presentó los AuAgNRs con mayor cantidad de plata.



a) AuAgNRs (AuNRs con recubrimiento de Ag con 0.4 mL de AgNO_3)



b) AuNR (Nanorrodillos de Au)



c) AuAgNRs (AuNRs recubiertos con Ag con 1.2 mL de AgNO_3)

Figura 4.13 Evolución del espectro UV-Vis de 4-N-o-FDA/ NaBH_4 antes y después de la adición de los nanocatalizadores: a) AuAgNRs con 0.4 mL de AgNO_3 , b) AuNRs y c) AuAgNRs con 1.2 mL de AgNO_3 .

4.4 Conclusiones

- ❖ Se sintetizaron nanopartículas de Au con morfología en forma rodillo utilizando el ácido 3-aminobenzenosulfónico como aditivo, la interacción entre el aditivo y el CTAB propicia la formación de micelas adecuadas para la obtención de nanorodillos. La formación de AuNRs fue confirmada por espectroscopia UV-Vis y TEM, encontrándose que los AuNRs tienen un diámetro promedio de 7 nm y una longitud entre 38 a 40 nm.
- ❖ Se formaron nanopartículas bimetálicas de AuAg del tipo núcleo-coraza mediante el recubrimiento de AuNRs usando 0.4 y 1.2 mL de AgNO_3 . Los resultados de espectroscopia UV-Vis revelaron un corrimiento de las bandas de SPR de AuNRs debido a la incorporación de plata. Además, las imágenes de TEM confirmaron la estructura núcleo-coraza de los AuAgNRs con un espesor del recubrimiento de 3.8 nm y 5.8 nm, así como una longitud promedio de 45 nm una vez recubiertos.
- ❖ La evaluación de los AuNRs y AuAgNRs como catalizadores de la reacción de reducción de compuestos nitro aromáticos reveló que los AuNRs son muy eficientes para la reducción de 2-NF y 4-N-o-FDA logrando reducir en un 100 % a ambas sustancias. Mientras que, los AuAgNRs con menor cantidad de Ag son mejores catalizadores para la degradación de 4-N-o-FDA logrando una eficiencia del 100 % en un tiempo menor que los AuNRs.

Referencias

- [1] «Tipos de nanomateriales - Nanomateriales». Accedido: 13 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.nano2022.org.es/tipos-de-nanomateriales/>
- [2] C. Briones Llorente, E. Casero Junquera, J. Á. Martín-Gago, y P. A. Serena Domingo, *Nanociencia y nanotecnología : entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro*. Madrid : Fundación Española Ciencia y Tecnología, 2009, 2009. Accedido: 28 de julio de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://redined.educacion.gob.es/xmlui/handle/11162/114305>
- [3] L. Cornejo, «Propiedades de las nano partículas», *Nuevas Tecnologías y Materiales*. Accedido: 13 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://nuevatecnologiasymateriales.com/propiedades-de-las-nano-particulas/>
- [4] M. Faraday, «X. The Bakerian Lecture. –Experimental relations of gold (and other metals) to light», *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 147, pp. 145–181, ene. 1857, doi: 10.1098/rstl.1857.0011.
- [5] «Michael Faraday's gold colloids | Royal Institution». Accedido: 13 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.rigb.org/explore-science/explore/collection/michael-faradays-gold-colloids>
- [6] A. Hey, *Feynman And Computation*. CRC Press, 2018.
- [7] «Richard Feynman – Scientist. Teacher. Raconteur. Musician». Accedido: 13 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://www.feynman.com/>
- [8] T. Norio, «On the Basic concept of Nanotechnology», *Proceeding ICPE*, 1974, Accedido: 21 de mayo de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1573387449496999424>
- [9] F.-Y. Kong, J.-W. Zhang, R.-F. Li, Z.-X. Wang, W.-J. Wang, y W. Wang, «Unique Roles of Gold Nanoparticles in Drug Delivery, Targeting and Imaging Applications», *Molecules*, vol. 22, n.º 9, p. 1445, ago. 2017, doi: 10.3390/molecules22091445.
- [10] N. N. T. E. T. U. of S. B. E. processing of materials D. November 15, 1999Born May 27, y 1912, «Norio Taniguchi (Japanese Scientist) ~ Wiki & Bio with Photos | Videos», *Alchetron.com*. Accedido: 13 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://alchetron.com/Norio-Taniguchi>
- [11] L. An, Y. Wang, Q. Tian, y S. Yang, «Small Gold Nanorods: Recent Advances in Synthesis, Biological Imaging, and Cancer Therapy», *Materials*, vol. 10, n.º 12, p. 1372, nov. 2017, doi: 10.3390/ma10121372.
- [12] Z. He, Z. Zhang, y S. Bi, «Nanoparticles for organic electronics applications», *Mater. Res. Express*, vol. 7, n.º 1, p. 012004, ene. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab636f.
- [13] D. C. Manatunga *et al.*, «Nanofibrous cosmetic face mask for transdermal delivery of nano gold: synthesis, characterization, release and zebra fish employed toxicity studies», *R. Soc. Open Sci.*, vol. 7, n.º 9, p. 201266, doi: 10.1098/rsos.201266.

- [14] C. R. Cabreira y F. F. Camilo, «Evaluation of catalytic activity of cellulose films decorated with gold nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol», *Cellulose*, vol. 27, n.º 7, pp. 3919-3929, may 2020, doi: 10.1007/s10570-020-03049-1.
- [15] S. A. M. Ealia y M. P. Saravanakumar, «A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application», *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 263, p. 032019, nov. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/263/3/032019.
- [16] K. K. Haldar, S. Kundu, y A. Patra, «Core-Size-Dependent Catalytic Properties of Bimetallic Au/Ag Core-Shell Nanoparticles», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n.º 24, pp. 21946-21953, dic. 2014, doi: 10.1021/am507391d.
- [17] Z. Chen *et al.*, «Dopamine-Modified AuCu Bimetallic Nanoclusters as Charge Transfer-Based Biosensors for Highly Sensitive Glycine Detection», *Langmuir*, vol. 36, n.º 46, pp. 13928-13936, nov. 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c02396.
- [18] N. Toshima y T. Yonezawa, «Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications», *New J. Chem.*, vol. 22, n.º 11, pp. 1179-1201, ene. 1998, doi: 10.1039/A805753B.
- [19] A. K. Shukla y S. Irvani, *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Elsevier, 2018.
- [20] E. Roduner, «Size matters: why nanomaterials are different», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, n.º 7, pp. 583-592, jun. 2006, doi: 10.1039/B502142C.
- [21] V. K. LaMer y R. H. Dinegar, «Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols», ACS Publications. Accedido: 12 de octubre de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01167a001>
- [22] P. W. Dunne, A. S. Munn, C. L. Starkey, T. A. Huddle, y E. H. Lester, «Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials», *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 373, n.º 2057, p. 20150015, dic. 2015, doi: 10.1098/rsta.2015.0015.
- [23] B. Lindman y H. Wennerström, «Micelles», en *Micelles*, en Topics in Current Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer, 1980, pp. 1-83. doi: 10.1007/BFb0048488.
- [24] G. Wulff, «XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen», doi: 10.1524/zkri.1901.34.1.449.
- [25] Y. H. Lee *et al.*, «Creating two self-assembly micro-environments to achieve supercrystals with dual structures using polyhedral nanoparticles», *Nat. Commun.*, vol. 9, n.º 1, Art. n.º 1, jul. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-05102-x.
- [26] J. S. Antonio, «El movimiento browniano: un paradigma de la materia blanda y de la biología», *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 106, n.º 1-2, pp. 39-54, 2013.
- [27] D. Decarolis, Y. Odarchenko, J. J. Herbert, C. Qiu, A. Longo, y A. M. Beale, «Identification of the key steps in the self-assembly of homogeneous gold metal nanoparticles produced using inverse

- micelles», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, n.º 34, pp. 18824-18834, sep. 2020, doi: 10.1039/C9CP03473K.
- [28] B. J. Hornstein y R. G. Finke, «Transition-Metal Nanocluster Kinetic and Mechanistic Studies Emphasizing Nanocluster Agglomeration: Demonstration of a Kinetic Method That Allows Monitoring of All Three Phases of Nanocluster Formation and Aging», *Chem. Mater.*, vol. 16, n.º 1, pp. 139-150, ene. 2004, doi: 10.1021/cm034585i.
- [29] «Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles | Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences». Accedido: 21 de mayo de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.2009.0273>
- [30] R. Zanella, «Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño», *Mundo Nano Rev. Interdiscip. En Nanociencia Nanotecnología*, vol. 5, n.º 1, mar. 2014, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167.
- [31] M. Antonietti y C. Göltner, «Superstructures of Functional Colloids: Chemistry on the Nanometer Scale», *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 36, n.º 9, pp. 910-928, 1997, doi: 10.1002/anie.199709101.
- [32] J. Kimling, M. Maier, B. Okene, V. Kotaidis, H. Ballot, y A. Plech, «Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited», *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n.º 32, pp. 15700-15707, ago. 2006, doi: 10.1021/jp061667w.
- [33] A. Berthod, «Structures physico-chimiques des milieux disperses, micelles émulsions et microémulsions», *J. Chim. Phys.*, vol. 80, pp. 407-424, 1983, doi: 10.1051/jcp/1983800407.
- [34] D. H. Everett, «Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry», *Pure Appl. Chem.*, vol. 31, n.º 4, pp. 577-638, ene. 1972, doi: 10.1351/pac197231040577.
- [35] B. Nikoobakht y M. A. El-Sayed, «Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method», *Chem. Mater.*, vol. 15, n.º 10, pp. 1957-1962, may 2003, doi: 10.1021/cm020732l.
- [36] R. Ferrando, J. Jellinek, y R. L. Johnston, «Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles», *Chem. Rev.*, vol. 108, n.º 3, pp. 845-910, mar. 2008, doi: 10.1021/cr040090g.
- [37] A. Aguilar-Tapia y R. Zanella, «Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones», *Mundo Nano Rev. Interdiscip. En Nanociencias Nanotecnología*, vol. 10, n.º 19, Art. n.º 19, 2017, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2017.19.61783.
- [38] «UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization | SpringerLink». Accedido: 21 de julio de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-27594-4?noAccess=true>
- [39] «Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings | SpringerLink». Accedido: 21 de julio de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://link.springer.com/book/10.1007/BFb0048317>

- [40] H. Jing *et al.*, «Tunable plasmonic nanoparticles with catalytically active high-index facets», *Nano Lett.*, vol. 14, n.º 6, pp. 3674–3682, jun. 2014, doi: 10.1021/nl5015734.
- [41] «Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications - Chemical Society Reviews (RSC Publishing)». Accedido: 21 de julio de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2006/cs/b517615h>
- [42] S. Link, M. B. Mohamed, y M. A. El-Sayed, «Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant», *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n.º 16, pp. 3073–3077, abr. 1999, doi: 10.1021/jp990183f.
- [43] D. Shajari, A. Bahari, P. Gill, y M. Mohseni, «Synthesis and tuning of gold nanorods with surface plasmon resonance», *Opt. Mater.*, vol. 64, pp. 376–383, feb. 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2017.01.004.
- [44] Y. Waseda, E. Matsubara, y K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [45] «The Scherrer equation versus the “Debye–Scherrer equation” | Nature Nanotechnology». Accedido: 16 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.nature.com/articles/nnano.2011.145>
- [46] M. D. Graef, *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*. Cambridge University Press, 2003.
- [47] M. Hayat, *Basic Techniques For Transmission Electron Microscopy*. Elsevier, 2012.
- [48] «ARGOS | EducaMadrid». Accedido: 16 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.educa2.madrid.org/web/argos/inicio/-/visor/el-microscopio-electronico-tipos-y-funcionamiento>
- [49] L. X. Herraiz, *Espectroscopia de absorción atómica: V. II*. Luis Ximénez Herraiz, 1980.
- [50] «Alan Walsh 1916–1998 | Australian Academy of Science». Accedido: 25 de julio de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.science.org.au/fellowship/fellows/biographical-memoirs/alan-walsh-1916-1998>
- [51] «Elements of Chemical Reaction Engineering». Accedido: 16 de agosto de 2022. [En línea]. Disponible en: <http://websites.umich.edu/~elements/5e/>
- [52] G. M. Hincapié-Mejía, D. Ocampo, G. M. Restrepo, y J. M. Marín, «Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel», *Inf. Tecnológica*, vol. 22, n.º 2, pp. 33–42, 2011, doi: 10.4067/S0718-07642011000200005.
- [53] M. Haruta y M. Daté, «Advances in the catalysis of Au nanoparticles», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 222, n.º 1, pp. 427–437, dic. 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00847-X.
- [54] A. Ruditskiy, H.-C. Peng, y Y. Xia, «Shape-Controlled Metal Nanocrystals for Heterogeneous Catalysis», *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 7, n.º 1, pp. 327–348, 2016, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-080615-034503.

- [55] J. Liu *et al.*, «Recent Advances of Plasmonic Nanoparticles and their Applications», *Materials*, vol. 11, n.º 10, Art. n.º 10, oct. 2018, doi: 10.3390/ma11101833.
- [56] J. Liang *et al.*, «Atomic Arrangement Engineering of Metallic Nanocrystals for Energy-Conversion Electrocatalysis», *Joule*, vol. 3, n.º 4, pp. 956-991, abr. 2019, doi: 10.1016/j.joule.2019.03.014.
- [57] H. Malekzad, P. S. Zangabad, H. Mirshekari, M. Karimi, y M. R. Hamblin, «Noble metal nanoparticles in biosensors: recent studies and applications», *Nanotechnol. Rev.*, vol. 6, n.º 3, pp. 301-329, jun. 2017, doi: 10.1515/ntrev-2016-0014.
- [58] H. T. Nasrabadi, E. Abbasi, S. Davaran, M. Kouhi, y A. Akbarzadeh, «Bimetallic nanoparticles: Preparation, properties, and biomedical applications», *Artif. Cells Nanomedicine Biotechnol.*, vol. 44, n.º 1, pp. 376-380, ene. 2016, doi: 10.3109/21691401.2014.953632.
- [59] M. H. Huang y P.-H. Lin, «Shape-Controlled Synthesis of Polyhedral Nanocrystals and Their Facet-Dependent Properties», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, n.º 1, pp. 14-24, 2012, doi: 10.1002/adfm.201101784.
- [60] W. Zhang y X. Lu, «Morphology control of bimetallic nanostructures for electrochemical catalysts», *Nanotechnol. Rev.*, vol. 2, n.º 5, pp. 487-514, oct. 2013, doi: 10.1515/ntrev-2013-0022.
- [61] T. K. Sau y C. J. Murphy, «Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n.º 28, pp. 8648-8649, jul. 2004, doi: 10.1021/ja047846d.
- [62] J. Zeng *et al.*, «Controlling the Shapes of Silver Nanocrystals with Different Capping Agents», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n.º 25, pp. 8552-8553, jun. 2010, doi: 10.1021/ja103655f.
- [63] B. Lim, M. Jiang, J. Tao, P. H. C. Camargo, Y. Zhu, y Y. Xia, «Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals in Aqueous Solutions», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, n.º 2, pp. 189-200, 2009, doi: 10.1002/adfm.200801439.
- [64] J. Li *et al.*, «Synthesis of Platinum Nanocrystals within Iodine Ions Mediated», *J. Nanomater.*, vol. 2018, pp. 1-10, ago. 2018, doi: 10.1155/2018/1465760.
- [65] M. A. B. Aissa, B. Tremblay, A. Andrieux-Ledier, E. Maisonhaute, N. Raouafi, y A. Courty, «Copper nanoparticles of well-controlled size and shape: a new advance in synthesis and self-organization», *Nanoscale*, vol. 7, n.º 7, pp. 3189-3195, 2015, doi: 10.1039/C4NR06893A.
- [66] M. Eguchi, D. Mitsui, H.-L. Wu, R. Sato, y T. Teranishi, «Simple Reductant Concentration-Dependent Shape Control of Polyhedral Gold Nanoparticles and Their Plasmonic Properties», *Langmuir*, vol. 28, n.º 24, pp. 9021-9026, jun. 2012, doi: 10.1021/la3002114.
- [67] B. Ankudze, A. Philip, y T. T. Pakkanen, «Controlled synthesis of high yield polyhedral polyethylenimine-capped gold nanoparticles for real-time reaction monitoring by SERS», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 265, pp. 668-674, jul. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.03.088.

- [68] P. Raveendran, J. Fu, y S. L. Wallen, «Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n.º 46, pp. 13940–13941, nov. 2003, doi: 10.1021/ja029267j.
- [69] P. Kaithavelikkakath Francis, S. Sivadasan, A. Avarachan, y A. Gopinath, «A novel green synthesis of gold nanoparticles using seaweed *Lobophora variegata* and its potential application in the reduction of nitrophenols», *Part. Sci. Technol.*, vol. 38, n.º 3, pp. 365–370, abr. 2020, doi: 10.1080/02726351.2018.1547340.
- [70] A. K. Das y C. R. Raj, «Shape and surface structure–dependent electrocatalytic activity of Au nanoparticles», *Electrochimica Acta*, vol. 107, pp. 592–598, sep. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.06.057.
- [71] P. Chandra y R. Prakash, Eds., *Nanobiomaterial Engineering: Concepts and Their Applications in Biomedicine and Diagnostics*. Singapore: Springer, 2020. doi: 10.1007/978–981–32–9840–8.
- [72] F. Dumur, A. Guerlin, E. Dumas, D. Bertin, D. Gimes, y C. R. Mayer, «Controlled spontaneous generation of gold nanoparticles assisted by dual reducing and capping agents», *Gold Bull.*, vol. 44, n.º 2, pp. 119–137, jun. 2011, doi: 10.1007/s13404–011–0018–5.
- [73] W. Zhao *et al.*, «Colorimetric detection of Cu²⁺ by surface coordination complexes of polyethyleneimine–capped Au nanoparticles», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 223, pp. 411–416, feb. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.09.119.
- [74] J. García-Serrano, U. Pal, A. M. Herrera, P. Salas, y C. Ángeles-Chávez, «One-Step “Green” Synthesis and Stabilization of Au and Ag Nanoparticles Using Ionic Polymers», *Chem. Mater.*, vol. 20, n.º 16, pp. 5146–5153, ago. 2008, doi: 10.1021/cm703201d.
- [75] J. García-Serrano, A. M. Herrera, y M. Ocampo-Fernández, «Synthesis of Ag Particles Using an Ion-Exchange Polymer with Phosphonic Acid Groups», *Mater. Sci. Forum*, vol. 691, pp. 113–118, jun. 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.691.113.
- [76] M. Caldera-Villalobos, A. M. Herrera-González, J. García-Serrano, M. A. Martins-Alho, y M. I. Montalvo-Sierra, «Polyelectrolytes with tetrazole pendant groups useful in the stabilization of Au and Ag nanoparticles», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, n.º 31, 2016, doi: 10.1002/app.43773.
- [77] Y. Ma, X. Wu, y G. Zhang, «Core-shell Ag@Pt nanoparticles supported on sepiolite nanofibers for the catalytic reduction of nitrophenols in water: Enhanced catalytic performance and DFT study», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 205, pp. 262–270, may 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.12.025.
- [78] R. Ciganda *et al.*, «Gold nanoparticles as electron reservoir redox catalysts for 4-nitrophenol reduction: a strong stereoelectronic ligand influence», *Chem. Commun.*, vol. 50, n.º 70, pp. 10126–10129, ago. 2014, doi: 10.1039/C4CCO4454A.
- [79] J. Singh, A. Mehta, M. Rawat, y S. Basu, «Green synthesis of silver nanoparticles using sun dried tulsi leaves and its catalytic application for 4-Nitrophenol reduction», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, n.º 1, pp. 1468–1474, feb. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.01.054.

- [80] S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht, y M. Ballauff, «Catalytic Activity of Faceted Gold Nanoparticles Studied by a Model Reaction: Evidence for Substrate-Induced Surface Restructuring», *ACS Catal.*, vol. 1, n.º 8, pp. 908-916, ago. 2011, doi: 10.1021/cs200208a.
- [81] A. V. Korobeinyk, R. D. L. Whitby, S. V. Mikhalousky, y V. J. Inglezakis, «In situ production of high purity noble metal nanoparticles on fumed silica and catalytic activity towards 2-nitrophenol reduction», *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 127, pp. 28-34, abr. 2019, doi: 10.1016/j.jpcs.2018.12.001.
- [82] K. Zhao, J. Wang, W. Kong, y P. Zhu, «Facile Green synthesis and characterization of copper nanoparticles by aconitic acid for catalytic reduction of nitrophenols», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n.º 2, p. 103517, abr. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2019.103517.
- [83] M. F. Ramírez-Ayala, A. M. Herrera-González, N. Trejo-Carbajal, A. L. Guerrero, M. Vargas-Ramírez, y J. García-Serrano, «One-step synthesis and stabilization of Au, Ag and Au-Ag nanoparticles with an ion-exchange polymer contained amide and carboxylic acid functional groups», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 647, p. 129069, ago. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.129069.
- [84] J. García-Serrano, C. B. Rodríguez-Cisneros, y Y. M. Hernández-Rodríguez, «Green synthesis of polymer stabilized polyhedral Au, Au-Ag and Au-Cu nanoparticles and their catalytic activity for the reduction of 2-nitrophenol», *Chem. Pap.*, vol. 77, n.º 9, pp. 5079-5090, sep. 2023, doi: 10.1007/s11696-023-02845-w.
- [85] C. F. Bohren y D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [86] M. P. Mallin y C. J. Murphy, «Solution-Phase Synthesis of Sub-10 nm Au-Ag Alloy Nanoparticles», *Nano Lett.*, vol. 2, n.º 11, pp. 1235-1237, nov. 2002, doi: 10.1021/nl025774n.
- [87] A. J. Bard, J. Jordan, y R. Parsons, *Standard potentials in aqueous solution*, 1st ed. New York: M. Dekker, 1985.
- [88] K.-T. Yong, Y. Sahoo, M. T. Swihart, y P. N. Prasad, «Synthesis and plasmonic properties of silver and gold nanoshells on polystyrene cores of different size and of gold-silver core-shell nanostructures», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 290, n.º 1, pp. 89-105, nov. 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.05.004.
- [89] P. Mulvaney, «Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles», *Langmuir*, vol. 12, n.º 3, pp. 788-800, ene. 1996, doi: 10.1021/la950271i.
- [90] P. Sharma, D. Goyal, y B. Chudasama, «Role of hydrodynamic size in colloidal and optical stability of plasmonic Copper nanoparticles», *Micro Nano Lett.*, vol. 14, n.º 14, pp. 1388-1392, dic. 2019, doi: 10.1049/mnl.2019.0145.
- [91] «Role of hydrodynamic size in colloidal and optical stability of plasmonic Copper nanoparticles - Sharma - 2019 - Micro & Nano Letters - Wiley Online Library». Accedido: 29 de agosto de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://ietresearch.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1049/mnl.2019.0145>

- [92] T. M. D. Dang, T. T. T. Le, E. Fribourg-Blanc, y M. C. Dang, «Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method», *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, n.º 1, p. O15009, mar. 2011, doi: 10.1088/2043-6262/2/1/O15009.
- [93] N. L. Pacioni, A. Pardoe, K. L. McGiluray, M. N. Chrétien, y J. C. Scaiano, «Synthesis of copper nanoparticles mediated by photogenerated free radicals: catalytic role of chloride anions», *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 9, n.º 6, pp. 766-774, jun. 2010, doi: 10.1039/B9PP00200F.
- [94] H. Liu y Q. Yang, «Facile fabrication of nanoporous Au-Pd bimetallic foams with high catalytic activity for 2-nitrophenol reduction and SERS property», *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n.º 32, pp. 11961-11967, ago. 2011, doi: 10.1039/C1JM10109A.
- [95] C.-Y. Chiu, P.-J. Chung, K.-U. Lao, C.-W. Liao, y M. H. Huang, «Facet-Dependent Catalytic Activity of Gold Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra toward 4-Nitroaniline Reduction», *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n.º 44, pp. 23757-23763, nov. 2012, doi: 10.1021/jp307768h.
- [96] I. Srnová-Šloufová, B. Vlčková, Z. Bastl, y T. L. Hasslett, «Bimetallic (Ag)Au Nanoparticles Prepared by the Seed Growth Method: Two-Dimensional Assembling, Characterization by Energy Dispersive X-ray Analysis, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Surface Enhanced Raman Spectroscopy, and Proposed Mechanism of Growth», *Langmuir*, vol. 20, n.º 8, pp. 3407-3415, abr. 2004, doi: 10.1021/la0302605.
- [97] Y. Cui, B. Ren, J.-L. Yao, R.-A. Gu, y Z.-Q. Tian, «Synthesis of Ag_{core} Au_{shell} Bimetallic Nanoparticles for Immunoassay Based on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy», *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n.º 9, pp. 4002-4006, mar. 2006, doi: 10.1021/jp056203x.
- [98] A. Pal, S. Shah, y S. Devi, «Synthesis of Au, Ag and Au-Ag alloy nanoparticles in aqueous polymer solution», *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 302, n.º 1, pp. 51-57, jul. 2007, doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.01.054.
- [99] M. M. Shahjamali *et al.*, «Edge gold-coated silver nanoprism [Ag@(Au nanoframe)] for H₂O₂ detection», presentado en Asia Pacific Optical Sensors Conference, J. Canning y G. Peng, Eds., Sydney, Australia, ene. 2012, p. 83511S. doi: 10.1117/12.923550.
- [100] R. Contreras-Caceres *et al.*, «Polymers as Templates for Au and Au@Ag Bimetallic Nanorods: UV-Vis and Surface Enhanced Raman Spectroscopy», *Chem. Mater.*, vol. 25, n.º 2, pp. 158-169, ene. 2013, doi: 10.1021/cm3031329.
- [101] «Facile synthesis of bimetallic Ag-Cu nanoparticles for colorimetric detection of mercury ion and catalysis - ScienceDirect». Accedido: 15 de marzo de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400517315915>
- [102] C. Tamuly, M. Hazarika, S. C. Borah, M. R. Das, y M. P. Boruah, «In situ biosynthesis of Ag, Au and bimetallic nanoparticles using Piper pedicellatum C.DC: green chemistry approach», *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 102, pp. 627-634, feb. 2013, doi: 10.1016/j.colsurfb.2012.09.007.
- [103] B. W. Boote, H. Byun, y J.-H. Kim, «One-pot synthesis of various Ag-Au bimetallic nanoparticles with tunable absorption properties at room temperature», *Gold Bull.*, vol. 46, n.º 3, pp. 185-193, sep. 2013, doi: 10.1007/s13404-013-0099-4.

- [104] D. Lu, Y. Zhang, S. Lin, L. Wang, y C. Wang, «Synthesis of PtAu bimetallic nanoparticles on graphene-carbon nanotube hybrid nanomaterials for nonenzymatic hydrogen peroxide sensor», *Talanta*, vol. 112, pp. 111-116, ago. 2013, doi: 10.1016/j.talanta.2013.03.010.
- [105] H. B. Ahmed, M. A. Attia, F. M. S. E. El-Dars, y H. E. Emam, «Hydroxyethyl cellulose for spontaneous synthesis of antipathogenic nanostructures: (Ag & Au) nanoparticles versus Ag-Au nano-alloy», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 128, pp. 214-229, may 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.093.
- [106] E. E. Elemike, D. C. Onwudiwe, N. Nundkumar, M. Singh, y O. Iyekowa, «Green synthesis of Ag, Au and Ag-Au bimetallic nanoparticles using *Stigmaphyllon ovatum* leaf extract and their in vitro anticancer potential», *Mater. Lett.*, vol. 243, pp. 148-152, may 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.02.049.
- [107] D. Aherne, M. Gara, J. M. Kelly, y Y. K. Gun'ko, «From Ag Nanoprisms to Triangular AuAg Nanoboxes», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, n.º 8, pp. 1329-1338, abr. 2010, doi: 10.1002/adfm.200902030.
- [108] A. Calagua, H. Alarcon, F. Paraguay, y J. Rodriguez, «Synthesis and Characterization of Bimetallic Gold-Silver Core-Shell Nanoparticles: A Green Approach», *Adv. Nanoparticles*, vol. 04, n.º 04, pp. 116-121, 2015, doi: 10.4236/anp.2015.44013.
- [109] Y. Noda, T. Asaka, H. Fudouzi, y T. Hayakawa, «Accumulation and interparticle connections of triangular Ag-coated Au nanoprisms by oil-coating method for surface-enhanced Raman scattering applications», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 435, pp. 687-698, mar. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.176.
- [110] N. Blommaerts, H. Vanrompay, S. Nuti, S. Lenaerts, S. Bals, y S. W. Verbruggen, «Unraveling Structural Information of Turkevich Synthesized Plasmonic Gold-Silver Bimetallic Nanoparticles», *Small*, vol. 15, n.º 42, p. 1902791, oct. 2019, doi: 10.1002/smll.201902791.
- [111] M. Kim, K. Y. Lee, G. H. Jeong, J. Jang, y S. W. Han, «Fabrication of Au-Ag Alloy Nanoprisms with Enhanced Catalytic Activity», *Chem. Lett.*, vol. 36, n.º 11, pp. 1350-1351, nov. 2007, doi: 10.1246/cl.2007.1350.
- [112] A.-M. Dallaire, D. Rioux, A. Rachkov, S. Patskovsky, y M. Meunier, «Laser-Generated Au-Ag Nanoparticles For Plasmonic Nucleic Acid Sensing», *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n.º 20, pp. 11370-11377, may 2012, doi: 10.1021/jp301735c.
- [113] A. J. Haes y R. P. Van Duyne, «A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n.º 35, pp. 10596-10604, sep. 2002, doi: 10.1021/ja020393x.
- [114] A. Pradyasti, J. H. Jeong, S. H. Kim, y M. H. Kim, «Synthesis and applications of porous triangular Au-Ag-Ag₂S bimetal-semiconductor hybrid nanostructures», *J. Alloys Compd.*, vol. 865, p. 158812, jun. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158812.

- [115] S. Das, B. Satpati, T. S. Bhattacharya, y T. Bala, «Synthesis of Au–Ag triangular nanocomposite with promising SERS activity», *Nano-Struct. Nano-Objects*, vol. 22, p. 100438, abr. 2020, doi: 10.1016/j.nanoso.2020.100438.
- [116] G. Wu, J. Zhu, G. Weng, H. Cai, J. Li, y J. Zhao, «The structure and plasmonic properties regulation of Au@Ag core-shell nanostructures with Au triangular nanoprisms as the core mediated by halide», *J. Alloys Compd.*, vol. 944, p. 169245, may 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.169245.
- [117] M. de la C. Fernández, A. Danana, A. Alvear-Jiménez, R. Contreras-Caceres, y M. R. López-Ramirez, «Bimetallic Core@Shell AuAg Nanoparticles for Detecting the P-Aminothiophenol Dimerization Through Surface Enhanced Raman Spectroscopy. Differences between Laser Excitation and Particle Morphology». Rochester, NY, 22 de noviembre de 2022. Accedido: 11 de agosto de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://papers.ssrn.com/abstract=4283703>
- [118] S. K. Sharma y A. Mudhoo, *Green Chemistry for Environmental Sustainability*. CRC Press, 2010.
- [119] P. P. Gan y S. F. Y. Li, «Potential of plant as a biological factory to synthesize gold and silver nanoparticles and their applications», *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 11, n.º 2, pp. 169–206, jun. 2012, doi: 10.1007/s11157-012-9278-7.
- [120] M. Khan *et al.*, «Synthesis of Au, Ag, and Au–Ag Bimetallic Nanoparticles Using *Pulicaria undulata* Extract and Their Catalytic Activity for the Reduction of 4-Nitrophenol», *Nanomaterials*, vol. 10, n.º 9, Art. n.º 9, sep. 2020, doi: 10.3390/nano10091885.
- [121] D. Aherne, D. M. Ledwith, M. Gara, y J. M. Kelly, «Optical Properties and Growth Aspects of Silver Nanoprisms Produced by a Highly Reproducible and Rapid Synthesis at Room Temperature: Silver Nanoprisms from Rapid, Reproducible, Room-Temperature Synthesis», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, n.º 14, pp. 2005–2016, jul. 2008, doi: 10.1002/adfm.200800233.
- [122] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, y D. Astruc, «Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles», *Coord. Chem. Rev.*, vol. C, n.º 287, pp. 114–136, 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2015.01.002.
- [123] Y. Ma, Y. Zhu, B. Liu, G. Quan, y L. Cui, «Colorimetric Determination of Hypochlorite Based on the Oxidative Leaching of Gold Nanorods», *Materials*, vol. 11, n.º 9, Art. n.º 9, sep. 2018, doi: 10.3390/ma11091629.
- [124] V. Pellas *et al.*, «Gold Nanorods for LSPR Biosensing: Synthesis, Coating by Silica, and Bioanalytical Applications», *Biosensors*, vol. 10, n.º 10, p. 146, oct. 2020, doi: 10.3390/bios10100146.
- [125] P. Lopez, K. Mayer, y N. Large, «Synthesis, characterization, and computational modeling of polyelectrolyte-coated plasmonic gold nanorods for photothermal heating studies», en *Plasmonics: Design, Materials, Fabrication, Characterization, and Applications XVII*, T. Tanaka y D. P. Tsai, Eds., San Diego, United States: SPIE, sep. 2019, p. 113. doi: 10.1117/12.2535687.
- [126] D. K. Yi *et al.*, «Matrix Metalloproteinase Sensitive Gold Nanorod for Simultaneous Bioimaging and Photothermal Therapy of Cancer», *Bioconjug. Chem.*, vol. 21, n.º 12, pp. 2173–2177, dic. 2010, doi: 10.1021/bc100308p.

- [127] R. García-Álvarez *et al.*, «Optimizing the Geometry of Photoacoustically Active Gold Nanoparticles for Biomedical Imaging», *ACS Photonics*, vol. 7, n.º 3, pp. 646–652, mar. 2020, doi: 10.1021/acsp Photonics.9b01418.
- [128] «Synthesis of curcumin-functionalized gold nanoparticles and cytotoxicity studies in human prostate cancer cell line | SpringerLink». Accedido: 22 de diciembre de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-018-0728-6>
- [129] J. Hu *et al.*, «Cell Membrane-Inspired Polymeric Vesicles for Combined Photothermal and Photodynamic Prostate Cancer Therapy», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n.º 38, pp. 42511–42520, sep. 2020, doi: 10.1021/acsaami.0c11636.
- [130] H. Acay, «Utilization of Morchella esculenta-mediated green synthesis golden nanoparticles in biomedicine applications», *Prep. Biochem. Biotechnol.*, vol. 51, n.º 2, pp. 127–136, feb. 2021, doi: 10.1080/10826068.2020.1799390.
- [131] «Polypeptide-Engineered Hydrogel Coated Gold Nanorods for Targeted Drug Delivery and Chemophotothermal Therapy | ACS Biomaterials Science & Engineering». Accedido: 22 de diciembre de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsbmaterials.7b00359>
- [132] M. I. Din *et al.*, «Nanocatalytic Assemblies for Catalytic Reduction of Nitrophenols: A Critical Review», *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 50, n.º 4, pp. 322–338, jul. 2020, doi: 10.1080/10408347.2019.1637241.
- [133] «The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment | The Journal of Physical Chemistry B». Accedido: 2 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp026731y>
- [134] A. Gole y C. J. Murphy, «Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Role of the Size and Nature of the Seed», *Chem. Mater.*, vol. 16, n.º 19, pp. 3633–3640, sep. 2004, doi: 10.1021/cm0492336.
- [135] N. R. Jana, L. Gearheart, y C. J. Murphy, «Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles», *Chem. Mater.*, vol. 13, n.º 7, pp. 2313–2322, jul. 2001, doi: 10.1021/cm000662n.
- [136] N. R. Jana, «Gram-Scale Synthesis of Soluble, Near-Monodisperse Gold Nanorods and Other Anisotropic Nanoparticles», *Small*, vol. 1, n.º 8–9, pp. 875–882, 2005, doi: 10.1002/smll.200500014.
- [137] W. Tong, M. J. Walsh, P. Mulvaney, J. Etheridge, y A. M. Funston, «Control of Symmetry Breaking Size and Aspect Ratio in Gold Nanorods: Underlying Role of Silver Nitrate», *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n.º 6, pp. 3549–3559, feb. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b10343.
- [138] Z. S. Mbalaha, P. R. Edwards, D. J. S. Birch, y Y. Chen, «Synthesis of Small Gold Nanorods and Their Subsequent Functionalization with Hairpin Single Stranded DNA», *ACS Omega*, vol. 4, n.º 9, pp. 13740–13746, ago. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b01200.
- [139] X. Ye *et al.*, «Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives», *ACS Nano*, vol. 6, n.º 3, pp. 2804–2817, mar. 2012, doi: 10.1021/nn300315j.

- [140] Mingzhao, Liu y P. Guyot-Sionnest, «Synthesis and Optical Characterization of Au/Ag Core/Shell Nanorods», *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n.º 19, pp. 5882–5888, may 2004, doi: 10.1021/jp037644o.
- [141] J. Liu *et al.*, «Au Core/Au–Ag Alloy Shell Nanorods: Composition- and Shape-Tailored Optical Responses», *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, n.º 2, pp. 1006–1010, feb. 2013, doi: 10.1166/jnn.2013.6089.
- [142] J. Wei, C. Kan, Y. Lou, Y. Ni, H. Xu, y C. Wang, «Synthesis and stability of bimetallic Au@Ag nanorods», *Superlattices Microstruct.*, vol. 100, pp. 315–323, dic. 2016, doi: 10.1016/j.spmi.2016.09.046.
- [143] K. I. Requejo, A. V. Liopo, y E. R. Zubarev, «Gold Nanorod Synthesis with Small Thiolated Molecules», *Langmuir*, vol. 36, n.º 14, pp. 3758–3769, abr. 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c00302.
- [144] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, y B. W. Ninham, «Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers», *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, vol. 72, n.º 0, pp. 1525–1568, ene. 1976, doi: 10.1039/F29767201525.



Green synthesis of polymer stabilized polyhedral Au, Au–Ag and Au–Cu nanoparticles and their catalytic activity for the reduction of 2-nitrophenol

J. García-Serrano¹ · C. B. Rodríguez-Cisneros² · Y. M. Hernández-Rodríguez³

Received: 3 January 2023 / Accepted: 22 April 2023 / Published online: 3 May 2023
© Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences 2023

Abstract

The green synthesis of metallic nanoparticles is essential to a broad range of environmental applications. In this work, one-step green synthesis of colloidal Au, Au–Ag and Au–Cu nanoparticles with polyhedral shape and their use as catalysts for the reduction of 2-nitrophenol are reported. In our method, poly(*p*-acryloylaminophenylarsonic acid) (poly(*p*-AAPHA) was used as reducing and stabilizing agent for the synthesis of metal nanoparticles in aqueous solutions at room temperature and without using hazardous chemicals. Polyhedral nanoparticles were characterized by ultraviolet–visible (UV–Vis) spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). UV–Vis results revealed that the reduction process of metallic ions by poly(*p*-AAPHA) occurs slowly, and the formation of nanoparticles take place after several days. The nanoparticles were stabilized in the colloidal solutions by the combination of steric and electrostatic effects provided by poly(*p*-AAPHA). TEM images confirmed the polyhedral shape of the Au, Au–Ag and Au–Cu nanoparticles with an average size of 18.2, 18.4 and 22 nm, respectively. Also, the Au–Ag and Au–Cu particles showed a structure homogeneous alloy type. The study of the reduction of 2-nitrophenol in aqueous solution in presence of sodium borohydride using the poly(*p*-AAPHA)-stabilized polyhedral nanoparticles as catalyst revealed that their catalytic activity is dependent on the composition and particle size. Polyhedral Au nanoparticles showed the highest reaction rate constant 0.188 min^{-1} followed by Au–Ag (0.0729 min^{-1}) and Au–Cu (0.016 min^{-1}).

✉ J. García-Serrano
jserrano@uaeh.edu.mx

¹ Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, 42184 Mineral de la Reforma, Hidalgo, Mexico

² Doctorado en Ciencias de los Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184 Mineral de la Reforma, Hidalgo, Mexico

³ Department Advanced Technologies, UPIITA-Instituto Politécnico Nacional, Av. IPN 2580, 07340 Mexico City, Mexico