



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**“SÍNTESIS DE NANORREACTORES POR *SPRAY PYROLYSIS*”**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. C. MARTIN LOPEZ CISNEROS

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ANDREY SIMAKOV

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DRA. ELENA SMOLENTSEVA

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

DR. GERARDO SOTO HERRERA

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

DR. ANATOLY KOMENKO

CENTRO DE INVESTIGACION CINETIFICA Y DE EDUCACION SUPERIOR DE  
ENSENADA

Ensenada, Baja California 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**RESUMEN** de la tesis de **Martín López Cisneros**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS con orientación en INGENIERIA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México, 2017

## **SINTESIS DE NANORREACTORES POR SPRAY PIROLISIS**

En este trabajo se diseñó y ensambló un equipo de spray pirólisis para la preparación de nanoesferas de óxido de hierro y nanorreactores de óxido de hierro con núcleos de oro, paladio y oro-Paladio. Con la finalidad de obtener estructuras definidas se varió la concentración de los precursores y reductores químicos. Principalmente, se estudió la actividad y estabilidad de los nanorreactores en la reacción de reducción de 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenolato (4-AF).

Las técnicas a las que se recurrió para la manipulación del tamaño de los núcleos metálicos y bimetálicos de los nanorreactores consistieron en tratamientos térmicos en vacío y flujo de aire, además con el contacto de boro-hidruro de sodio se transformó la fase del óxido de hierro. La forma y el tamaño de los nanorreactores se caracterizaron con un microscopio electrónico de transmisión y de barrido, las propiedades ópticas se caracterizaron con Uv-VIS *ex-situ* e *in-situ*, por otra parte, se estudió la fase de los óxidos con XRD y FTIR.

La reducción de 4-Nf se monitoreó por la técnica UV-Vis-*in situ*, que consistió en observar el fenómeno de formación del producto. Se encontró que la actividad y estabilidad de los

nanorreactores está fuertemente influenciada por la naturaleza del núcleo y la fase del óxido de la nanocapsulas.

## Dedicatoria

*A mis padres Gregorio López Aspuro y María de Jesús Cisneros Sánchez por su apoyo y confianza a mis hermanos Javier López Cisneros y Nancy López Cisneros porque siempre me han enseñado a ser perseverante, a mis amigos Brenda y Andrey que me han estado a mi lado durante toda esta travesía y sobre todo a mi esposa Melissa por darme su apoyo incondicional.*

## Agradecimientos

A Brenda por su apoyo y comprensión que sin ella este trabajo no se hubiera realizado, por el cariño que me ha demostrado, por su amistad.

A los amigos que se quedaron en casa, a ellos agradezco por formar parte de mi vida, por enseñarme que su amistad me acompaña a donde voy.

Al grupo de trabajo que terminaron siendo como hermanos, Viridiana, Miguel, Eunice, Sandra, Mario, Elena y Brenda, gracias.

Agradezco profundamente a mi asesor y co-asesor Andrey Simakov y Elena Smolentseva por su paciencia y apoyo en el transcurso de este trabajo.

Al proyecto **Papiit- 203117** y **CONACYT-179619** ya que sin su apoyo económico este proyecto no se lograría.

# Contenido

Dedicatoria.....	IV
Agradecimientos.....	V
Contenido.....	VI
Lista de Figuras.....	VIII
Lista de Tablas.....	XII
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Impacto socio-económico de la catálisis. ....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Implementación de nuevos catalizadores .....</b>	<b>7</b>
<b>2. Antecedentes .....</b>	<b>11</b>
<b>2.1. Nanorreactores en la catálisis .....</b>	<b>12</b>
<b>2.2. Síntesis de Nanorreactores .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.1. Metodologías involucradas en la síntesis de nanorreactores .....</b>	<b>18</b>
<b>2.3. Propuesta .....</b>	<b>33</b>
<b>3. Hipótesis.....</b>	<b>33</b>
<b>4. Objetivos .....</b>	<b>33</b>
<b>4.2. Objetivo General.....</b>	<b>33</b>
<b>4.3. Objetivos específicos .....</b>	<b>33</b>
<b>5. Metodología .....</b>	<b>34</b>
<b>5.1. Síntesis de nanorreactores .....</b>	<b>34</b>
<b>5.1.1. Equipo experimental de la síntesis .....</b>	<b>34</b>
<b>5.1.2. Condiciones de síntesis .....</b>	<b>36</b>
<b>5.2. Técnicas de caracterización.....</b>	<b>42</b>
<b>5.2.1. Difracción de rayos X (XRD).....</b>	<b>42</b>

5.2.2.	Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).....	42
5.2.3.	Adsorción de N <sub>2</sub> (BET).....	44
5.2.4.	Espectroscopia de UV-Vis .....	45
5.2.5.	Microscopía de transmisión electrónica y de barrido (TEM y STEM) .....	46
5.2.6.	Actividad catalítica en la reducción de 4-nitrofenol .....	47
6.	Resultados .....	51
6.1.	Caracterización de las cápsulas .....	51
6.1.1.	Estructura de las cápsulas .....	51
6.1.2.	Estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD).....	53
6.1.3.	Caracterización de nanoesferas por FTIR .....	54
6.1.4.	Propiedades ópticas de las cápsulas .....	56
6.1.5.	Morfología de las cápsulas.....	58
6.1.6.	Actividad catalítica de las cápsulas.....	59
6.2.	Caracterización de nanorreactores recién preparados .....	60
6.2.1.	Estructura de nanorreactores.....	60
6.2.2.	Morfología de nanorreactores .....	74
6.2.3.	Propiedades ópticas de nanorreactores.....	76
6.2.4.	Caracterización de nanorreactores por FTIR .....	79
6.2.5.	Actividad catalítica de nanorreactores.....	80
7.	Conclusiones .....	94
8.	Referencias.....	100

## Lista de Figuras

Figura 1. Ruta de Reacción en ausencia de catalizador y en presencia de catalizador [7].	2
Figura 2. Mercado mundial de los catalizadores heterogéneos [12].	4
Figura 3. Áreas de investigación y desarrollo con mayor concentración de inversiones mundiales en el año 2011 [15].	4
Figura 4. Porcentaje de Inversión de la Industria Química en México en el 2016.	5
Figura 5. Inversión de México sobre la Industria Química [16]	6
Figura 6. Porcentaje de contribución de la industria Química al PIB de México.	7
Figura 7. Efecto del tamaño de partículas de oro a la actividad catalítica en la oxidación de CO respecto al tamaño de partículas de oro (Izquierda) [29]. Fracción relativa del contenido de diferentes sitios sobre la superficie de una partícula teórica con estructura cristalina FCC (Derecha) [30].	9
Figura 8. Representación gráfica de las principales características que integran un catalizador	10
Figura 9. Planta de craqueo catalítico	11
Figura 10. Número de publicaciones donde aparece la palabra nanorreactor (Scopus 2017).	12
Figura 11. Oxidación del CO sobre catalizadores de Au soportado en diferentes óxidos en función de la temperatura [29].	13
Figura 12. Actividad catalítica de los nanorreactores Au@ZrO <sub>2</sub> en la oxidación de CO [37].	14
Figura 13. Izquierda) efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la actividad catalítica de NP's Au@ZrO <sub>2</sub> y soportadas en ZrO <sub>2</sub> . Derecha) Comparación de la actividad catalítica de nanorreactores de Au@ZrO <sub>2</sub> y oro soportado en ZrO <sub>2</sub> en cuatro corridas de uso [39].	15
Figura 14. Plataforma de aplicación de las nanopartículas metálicas de óxido de hierro [43]	16
Figura 15. Esquema de las estrategias para la preparación de nanorreactores por el método bottom-up [15].	17
Figura 16. Esquema general de síntesis de nanorreactores por el método tipo top-down [15].	18
Figura 17. Esquema de formación de cápsulas de SiO <sub>2</sub> con núcleos de Au [50].	20
Figura 18. Autoclave para síntesis hidrotermal.	21
Figura 19. Mecanismo de formación de nanoestructuras por "spray pirolisis" [85].	22
Figura 20. Número de publicaciones donde aparece la palabra <i>Spray Pirolisis</i> (Scopus 2017).	23
Figura 21. Esquema de reactor utilizado para la síntesis de nanoestructuras densas por el método de SP [80].	24
Figura 22. Esquema de reactor utilizado para la síntesis de nanocápsulas de doble pared por el método de SP.	25
Figura 23. Imágenes de SEM de las muestras Ti <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2</sub> [67].	25
Figura 24. Esquema de síntesis de spray pirolisis por el método SAD y CAD [73].	27
Figura 25. Imagen de TEM de las Partículas de CeO <sub>2</sub> huecas obtenidas por SP [81].	28
Figura 26. Onda en la superficie de una columna de líquido inducida por un generador de onda ultrasónica (presentada en el plano x-y).	29
Figura 27. Formación de las diferentes estructuras de las NP's en la etapa de pirolisis [85].	31
Figura 28. Arreglo de equipo para síntesis de nanorreactores por <i>spray pirolisis</i> .	34
Figura 29. Simulador de flujo laminar en entrada de flujo de arrastre	35
Figura 30. Pieza para recircular solución precursora.	35
Figura 31. Pieza de entrada (izquierda) y salida al horno (derecha)	36
Figura 32. Dependencia del tamaño de la gota respecto a la coagulación de gotas	37
Figura 33. Gráfica de comparación de gota precursora de óxido & el diámetro de partícula final de óxido de hierro.	38
Figura 34. Análisis de TGA para el precursor de óxido de hierro	41
Figura 35. Perfil de temperatura de síntesis de cápsulas huecas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y nanorreactores.	41
Figura 36. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano hacia adelante, - indica un movimiento del plano hacia atrás [86].	43
Figura 37. Configuración del equipo experimental utilizado para las mediciones por espectroscopia de UV-Vis en modo transmitancia.	45
Figura 38. Rutas de reacción para la hidrogenación de nitrocompuestos a anilinas, propuestas por Haber en 1898.	48
Figura 39. Izquierda: representación de la transformación de 4-NF a 4-NFt por su contacto con el NaBH <sub>4</sub> y la reducción del 4-NFt a 4-AF en la presencia del catalizador. Derecha: espectros de UV-Vis de los componentes principales de la reacción de reducción de 4-NF a 4-AF: 4-NF en negro, 4-NFt en azul y 4-AF en rojo. Los espectros fueron tomados de soluciones acuosas a una concentración 1 μM.	49

Figura 40. Micrografías de TEM para @Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtenidas y distribución de valores de diámetro externo; de izquierda a derecha se muestran las imágenes para diferentes concentraciones de precursor del óxido de hierro (7 μM, 4 μM y 3 μM), respectivamente. ....	51
Figura 41. Micrografía de TEM a diferente resolución para la estimación del espesor de la coraza de la cápsula de óxido de hierro. ....	53
Figura 42. Difractograma de las esferas huecas (curva en gris) y las posiciones de las señales de la ficha cristalográfica para magnetita y maghemita de la base de datos PCPDFWin se representan con (▲ y ●), respectivamente. ....	54
Figura 43. Muestra de óxido de hierro recién preparada por SP (1) y muestra de óxido de hierro recién preparada en contacto con campo magnético (2). ....	54
Figura 44. Espectros FTIR de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recién preparadas. ....	55
Figura 45. Espectros de FTIR de nanoesferas Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: A) Nanoesferas recién preparadas, B) 300°C en vacío y C) 500°C en flujo de aire (Izquierda). Inserción de espectros A, y B de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en intervalo de 800 a 400 cm <sup>-1</sup> (Derecha). ....	56
Figura 46. Espectro UV-Vis de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoesferas recién preparadas. ....	57
Figura 47. Espectros de Uv-Vis de nanoesferas γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @ γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de diferentes tratamientos térmicos: A) recién preparadas, B) 300°C en vacío y C) 500°C en flujo de aire. ....	58
Figura 48. Isotherma de adsorción - desorción de N <sub>2</sub> en nanoesferas Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recién preparadas y tratadas a 300°C en vacío. Inserción muestra la distribución de diámetro de poros. ....	59
Figura 49. Espectros de UV-Vis <i>in situ</i> (Izquierda) colectados durante el contacto (1 hr) de las nanoesferas Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con la mezcla acuosa de reacción (4 μL de agua, 0.01 μL de 4-NF (30 μM), 3.7 mL de NBH <sub>4</sub> (1 μM) y 0.0014 mg de Nanoesferas) colectada durante 1hr. Cambios de la intensidad de los picos centrados a 300 nm y 400 nm característicos para 4-AF y 4-NFt, respectivamente (derecha). ....	60
Figura 50. Micrografía TEM de nanorreactor (Au) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con relación en peso (1:1) de precursor de oro y citrato de sodio (Izquierda) y distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de TEM (derecha). ....	61
Figura 51. Micrografía TEM de nanorreactor (Au) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con relación (1:2 en peso) entre el precursor de oro y el citrato de sodio (Izquierda) y la distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de TEM (derecha). ....	61
Figura 52. Imágenes típicas de STEM para nanorreactor (Au) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Campo Oscuro (Izquierda) y Contraste Z (derecha). ....	63
Figura 53. La micrografía de STEM en campo oscuro (1), acompañada por el mapeo químico de Au (2), O (3) y Fe (4) para el nanorreactor (Au) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	64
Figura 54. El escaneo lineal para la muestra de nanorreactor (Au) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . A) línea de análisis de la parte transversal. B) Perfiles de Au, Fe y O por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea y C) Perfil de Au en otra escala. ....	64
Figura 55. La imagen de STEM en campo oscuro (1), acompañada por el mapeo químico de Au (2), O (3) y Fe (4) para el nanorreactor (Au) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	65
Figura 56. El escaneo lineal para la muestra de nanorreactor (Au) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . A) línea de análisis de la parte transversal. B) Perfiles de Au, Fe y O por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea. Inserción el perfil de Au en otra escala. ....	65
Figura 57. Análisis puntal de nanorreactor relación en peso (1:2) con especies de oro, izquierda; zona de análisis y derecha; resultado de EDS para los 3 punto de análisis. ....	66
Figura 58. La micrografía de STEM de nanorreactor Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en campo oscuro. ....	66
Figura 59. Micrografía TEM de nanorreactor (Pd) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con relación en peso (1:1) de precursor de paladio y citrato de sodio (Izquierda) y distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de STEM (derecha). ....	67
Figura 60. Mapeo químico elemental de los nanorreactores con núcleo de Pd y corteza de óxido de hierro. La imagen de STEM en campo oscuro representa la zona de análisis (1), acompañada por los mapas resultantes para Pd (2), O (3) y Fe (4). ....	67
Figura 61. A): representación del escaneo en línea de la parte transversas de (Pd) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . B): Perfiles de Pd, Fe y O por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea y C) Perfil de Pd, por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea aumentado. ....	68

Figura 62. Análisis puntal de nanorreactor Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado con relación en peso entre el precursor de especies de Pd y citrato de sodio 1:1. (izquierda) zona de análisis y (derecha) resultados de EDS para los 3 puntos del análisis. ....	68
Figura 63. Micrografía TEM de nanorreactor (Au-Pd) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con relación en peso (1:1) de precursor de paladio y citrato de sodio (izquierda) y distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de STEM (derecha). ....	69
Figura 64. Micrografía TEM de nanorreactor (Au-Pd) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con relación en peso (1:2) de precursor de paladio y citrato de sodio (izquierda) y distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de STEM (derecha). ....	69
Figura 65. Mapeo químico elemental de los nanorreactores con especies de Au-Pd y corteza de óxido de hierro. La imagen de STEM en campo oscuro representa la zona de análisis (1), acompañada por los mapas resultantes para Au (2), Pd (3), O (4) y Fe (5). ....	71
Figura 66. Izquierda: representación del escaneo en línea de la parte trasversas de nanorreactor Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado con relación en peso entre precursor de las especies metálicas y el citrato de sodio 2:1. Derecha: Perfiles de Au (Azul) y Pd (Rojo) por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea aumentado. ....	71
Figura 67. Nanorreactor de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @ Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Citrato+Tetrakis. Izquierda: Micrografía tomada con TEM. Derecha: Histograma de la distribución del diámetro de los nanorreactores efectuado a partir de las imágenes de TEM. ....	72
Figura 68. La imagen de STEM en campo obscuro representa la zona de análisis de nanorreactores con núcleo bimetalico Au-Pd (1), acompañada por los mapas resultantes de Au (2) y de Pd (3) obtenidos por la técnica EDX. ....	73
Figura 69. Izquierda: representación del escaneo en línea de la parte trasversas de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado con relación en peso entre precursor de las especies metálicas y el citrato de sodio y tetrakis 2:2:2. Derecha: Perfiles de Au (Azul) y Pd (Rojo) por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea. ....	73
Figura 70. El análisis puntal de nanorreactor Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado con la relación en peso entre los precursores de las especies de Au y de Pd, citrato de sodio y Tetrakis 2:2:2. Izquierda: zona de análisis y Derecha: resultados de EDS para los 3 puntos del análisis. ....	74
Figura 71. Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para los nanorreactores Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . La inserción muestra la distribución del diámetro de poros calculada a partir de la isoterma. ....	75
Figura 72. Isoterma de adsorción-desorción de la muestra: 1) Au-Pd/ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C y 2) Au-Pd/ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@□-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CT. La inclusión muestra la distribución del diámetro de poros calculada a partir de la isoterma. ....	75
Figura 73. Espectros de Uv-Vis de nanorreactor Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de diferentes tratamientos térmicos, (A): nanorreactores recién preparados (B): 300°C en vacío y (C) 500°C en flujo de aire. ....	77
Figura 74. Espectro de UV-Vis de nanorreactor Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recién preparado, relación en peso respecto al precursor de oro y citrato de sodio (1:1). ....	78
Figura 75. Espectros de UV-Vis de nanorreactor Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> recién preparado (A), relación en peso respecto al precursor de oro y citrato de sodio (1:2) (B), relación en peso respecto al precursor de oro y tetrakis (1:2) (C). ....	79
Figura 76. Espectros de FTIR de las muestras de nanorreactores con especies metálicas de Au, Pd y bimetalicas de Au-Pd a diferentes concentraciones de reductor químico. A) Relación respecto al precursor de Au y reductor químico (1:2 en peso). B) Relación respecto al precursor de Au y reductor químico (1:1 en peso). C) Relación respecto al precursor de Pd y reductor químico (1:1 en peso). D) Relación respecto al precursor de Au-Pd y reductor químico (1:2 en peso). E) Relación respecto al precursor de Au-Pd y reductor químico (1:1 en peso) y F) relación respecto al precursor de Au-Pd y reductor químico citrato más tetrakis (1:2:2 en peso). ....	80
Figura 77. Proyección en 3D de los espectros típicos de UV-Vis colectados <i>in situ</i> durante la reducción de 4-NP en la presencia de nanorreactores. ....	81
Figura 78. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico del 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas, en presencia de los nanorreactores de Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) y por Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2). ....	82

Figura 79. Constantes de velocidad aparente ( $K_{ap}$ ) de las corridas consecutivas en la reducción de 4-NF en presencia de nanorreactores. Nanorreactor con especies metálicas de oro (gris) y nanorreactores con especies bimetalicas de Au-Pd (verde).	83
Figura 80. Dependencia de los cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1) nanorreactores de Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1 en peso) y 2) nanorreactores de Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:2 en peso).	84
Figura 81. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1) nanorreactores de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1 en peso) y 2); nanorreactores de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato más tetrakis (1:2:2 en peso).	85
Figura 82. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1); nanorreactores de Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación de precursor de especies metálicas y citrato (1:2 en peso) y 2) nanorreactores de Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación entre precursor de especies metálicas y citrato (1:2 en peso) después de tratamiento térmico a 300°C en vacío.	86
Figura 83. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1); nanorreactores de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación de precursor de especies metálicas y citrato (1:2 en peso) y 2) nanorreactores de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación entre precursor de especies metálicas y citrato (1:2 en peso) después de tratamiento térmico a 300°C en vacío.	87
Figura 84. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por nanorreactores de Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación entre precursor de especies metálicas y citrato (1:1 en peso) después de tratamiento térmico a 300°C en vacío.	87
Figura 85. Fotografía de nanorreactores en suspensión acuosa. 1) nanorreactores recién preparados y 2) nanorreactores después del tratamiento térmico a 300°C en vacío.	88
Figura 86. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1); nanorreactores de Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:2), 2) nanorreactores de Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1) , 3) nanorreactores de Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1), 4 ); nanorreactores de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:2) y 5) nanorreactores de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato más tetrakis (1:2:2), después de tratamientos térmico a 500°C en flujo de aire.	89
Figura 87. Comparación de $K_{ap}$ de nanorreactores. 1) Nanorreactores monometalicos y 2) nanorreactores bimetalicos.	90
Figura 88. Representación sobre el efecto del tratamiento térmico sobre las partículas de Pd	91
Figura 89. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1); nanorreactores de Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:2), 2) nanorreactores de Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1) , 3) nanorreactores de Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1), 4 ); nanorreactores de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:2) y 5) nanorreactores de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> citrato (1:2:2), después de pre reducción con NaBH <sub>4</sub> .	92
Figura 90. Comparación entre constantes de velocidad de las reacciones consecutivas en la reducción de 4-NF en presencia de. Rojo): nanorreactores de Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:2), Azul) nanorreactores de Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1) , Verde) nanorreactores de Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1), Gris ); nanorreactores de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:2) y azul cian) nanorreactores de Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> citrato (1:2:2), después de pre reducción con NaBH <sub>4</sub> .	93
Figura 91. Representación sobre el efecto del tratamiento térmico y químico sobre las partículas de Pd	93

## Lista de Tablas

Tabla 1. Balance entre catálisis homogénea y heterogénea [10].	3
Tabla 2. Comparación de catalizador soportado (Pd/C) contra nanorreactor de Pd@C [37]	14
Tabla 3. Comparación de las ventajas y desventajas del método coloidal	20
Tabla 4. Comparación de las ventajas y desventajas de la síntesis Hidrotermal	21
Tabla 5. Ventajas y desventajas de la técnica SP	23
Tabla 6. Diferentes estructuras obtenidas mediante SP	26
Tabla 8. Distribución de tamaños de gotas generadas por diferentes métodos de atomización	28
Tabla 9. Etapas de formación de la partícula y factores implicados en la obtención de las diferentes estructuras.	32
Tabla 10. Reactivos utilizados en la síntesis por SP	38
Tabla 11. Concentración de solución precursora de nanocápsulas de óxido de hierro	39
Tabla 12. Diámetro y espesor promedio de nanoesferas de óxido de hierro en función de la concentración de precursor.	52
Tabla 13. Diámetro y espesor promedio de nanorreactores vs concentración de reductor químico	62
Tabla 14. Tamaño y espesor promedio de los nanorreactores bimetalicos vs la concentración de reductor químico	70
Tabla 15. Diámetro promedio de nanorreactores Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizados con relación en peso entre los precursores de Au y de Pd, citrato de sodio y tetrakis 2:2:2.	72
Tabla 16. Resultados de análisis BET de la cápsulas huecas de óxidos y nanorreactores	76

## 1. Introducción

En la actualidad, gran parte de la industria involucra un proceso químico, desde la demanda de energía para el funcionamiento de las industrias, hasta la conversión de la materia prima en el producto final. La química fina ha innovado constantemente los procesos químicos alcanzando logros trascendentes en múltiples campos [1]. Por ejemplo, en el tratamiento y prevención de enfermedades o en la agricultura, donde se ha aumentado el rendimiento y tratado las plagas en los cultivos a través del uso de fertilizantes y pesticidas [2,3].

Las regulaciones medioambientales, cada día más estrictas, han impulsado el surgimiento de la Química Verde (Green Chemistry), enfocada en la minimización del consumo de reactivos, en la energía requerida por los procesos químicos y en los residuos que se generan [4]. Una opción para impulsar la disminución de los residuos y la demanda energética en la industria química, es el empleo de la catálisis. La producción selectiva de los compuestos químicos, resultado de la implementación de catalizadores, ha disminuido notablemente los residuos nocivos para el medioambiente y la salud de las personas. Lo anterior, forma parte de los doce decretos de la química verde [5].

Al usar un catalizador en una reacción química se consume una menor cantidad de energía para llegar a los productos, además es posible disminuir el número de intermediarios (ver figura (1)), debido a que las sustancias o materiales que se utilizan como catalizadores propician la aparición de una nueva ruta de reacción, energéticamente más favorable [6].

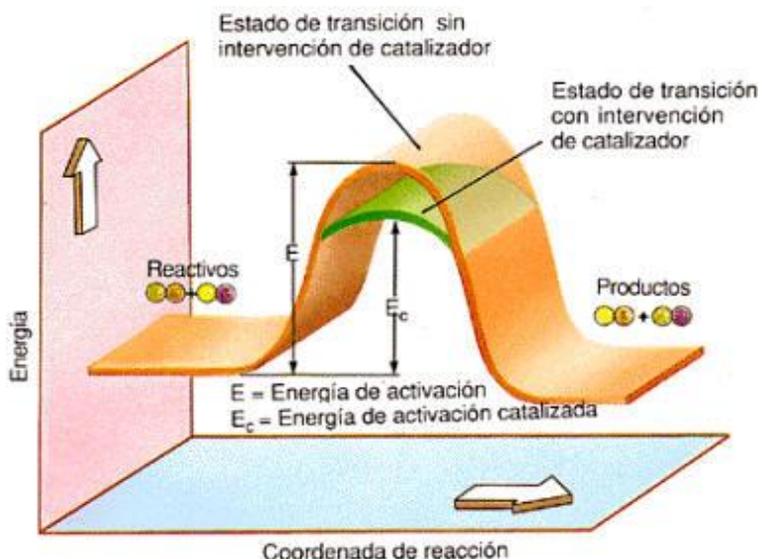


Figura 1. Ruta de Reacción en ausencia de catalizador y en presencia de catalizador [7].

Por otra parte, la catálisis se ha caracterizado por impulsar la innovación en el desarrollo de nuevas tecnologías. Por ejemplo, contribuye en la producción de combustibles limpios, el uso racional y más eficiente de las materias primas, y en la protección/remediación medioambiental (purificación de aire, agua y reutilización de residuos, reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y de recuperación de agua y suelo) [8,9].

En la literatura, existen diferentes criterios para clasificar a la catálisis. Por ejemplo, considerando el tipo de reacción y el área de aplicación, la naturaleza de las especies involucradas en la actividad catalítica o por la naturaleza/número de las fases que intervienen en el proceso catalítico [10]. Esta última, la integran dos tipos:

- 1) Homogénea. El catalizador y el medio de reacción se encuentran en la misma fase.
- 2) Heterogénea. El catalizador y el medio de reacción se encuentran en diferentes fases.

En la tabla (1), se resumen las principales características de la catálisis homogénea y heterogénea.

Tabla 1. Balance entre catálisis homogénea y heterogénea [10].

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

Los procesos de producción catalizados están en crecimiento constante para cumplir con la demanda y requisitos necesarios de los consumidores. Lo anterior desencadena la necesidad de materiales catalíticamente más activos, por lo que es necesario desarrollar nuevas tecnologías y herramientas para la síntesis de catalizadores, o bien, ajustar las ya existentes.

### **1.1. Impacto socio-económico de la catálisis.**

Actualmente la influencia socio-económica de la catálisis en la industria química es indudable, debido principalmente a su amplia aplicación en procesos de especial relevancia económica y medioambiental, sin perder de vista el cubrir las necesidades de los consumidores. Por obvias razones, el uso de los catalizadores se ha extendido con el paso del tiempo. En la actualidad, el 90% de los procesos en la industria química son

asistidos por catalizadores, siendo los más utilizados los catalizadores heterogéneos, ver figura (2) [11,12].

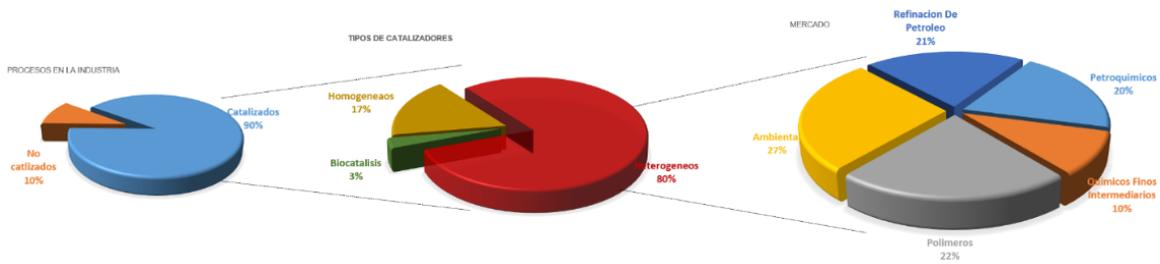


Figura 2. Mercado mundial de los catalizadores heterogéneos [12].

El mercado mundial de los catalizadores sólidos se ha estimado en aproximadamente 10 billones de dólares anuales; y, el valor total de combustibles y productos químicos derivados obtenidos a partir de procesos industriales catalizados, es de cerca de 900 billones de dólares [13]

Anualmente, la industria de los catalizadores crece entre un 3-5% [13] lo que se puede atribuir al crecimiento de otras áreas en las que no se puede prescindir del uso de éstos, como la producción de fármacos. En el 2011, por ejemplo, más del 43% de las inversiones (~ €200 billones), con fines de investigación y desarrollo, estuvo orientada a campos donde los catalizadores juegan un papel importante, ver Figura (3) [14].

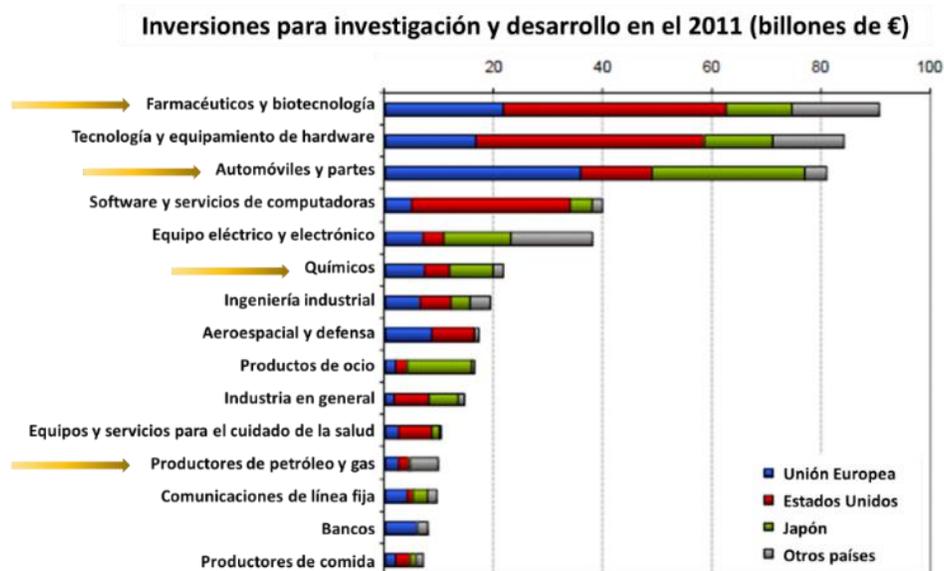


Figura 3. Áreas de investigación y desarrollo con mayor concentración de inversiones mundiales en el año 2011 [15].

En México, un país petrolero, el 47% de la inversión dirigida a la industria de la transformación recae en los procesos petroquímicos (refinación y purificación de los derivados del petróleo), mientras que el resto de la inversión se enfoca a la producción de resinas sintéticas, hules sintéticos, adhesivos, fertilizantes, pigmentos y colorantes, gases Industriales e inorgánicos [16], ver Figura (4).

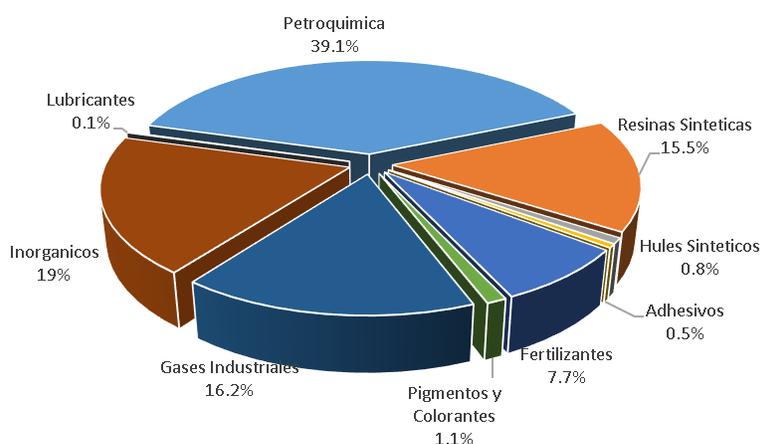


Figura 4. Porcentaje de Inversión de la Industria Química en México en el 2016.

La demanda por productos de mejor calidad, la búsqueda por optimizar los procesos de producción y la reducción de costos, promueve el incremento de las inversiones en la industria de la transformación. Solamente en México, la inversión directa en la industria química creció más de 2 veces en el 2014, comparada con su año anterior (según datos de la ANiQ), ver Figura (5). Esto se traduce en la necesidad de personal con alto nivel educativo que ocupará los empleos especializados generados, además de que la industria destina del 2-3% de sus recursos al desarrollo tecnológico [16,2]

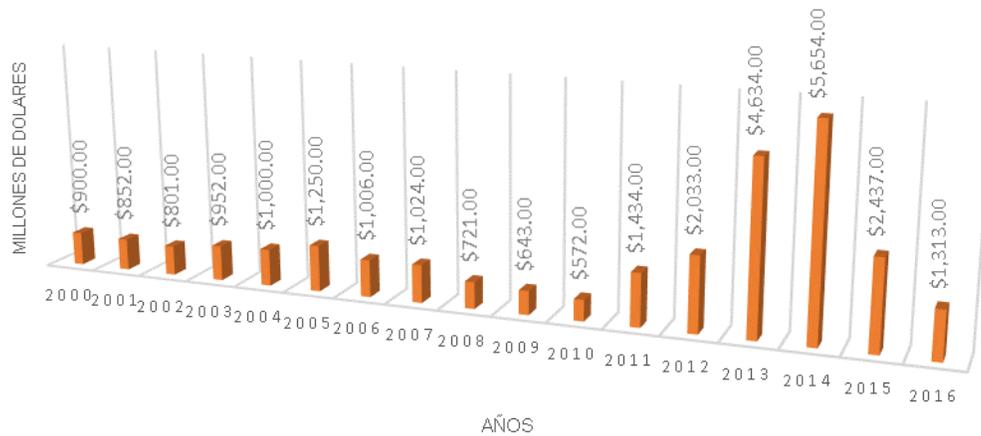


Figura 5. Inversión de México sobre la Industria Química [16]

Los resultados de la industria química mexicana, contribuyen de manera importante al producto interno bruto (PIB) del país, influyendo positivamente a la economía [2] (ver figura (6)). Por otro lado, el impulso de la industria química favorece el incremento en la eficiencia de los procesos, la calidad de los productos y la reducción de emisiones contaminantes del medioambiente. Por ejemplo, la implementación de catalizadores de tres vías en motores de gasolina o diésel, ha sido una respuesta efectiva para la disminución de las emisiones de gases de escape que, es bien conocido, provocan la contaminación del aire. Además, el uso de los catalizadores ha permitido tener procesos y productos químicos más redituables y ecológicamente amigables, como el producir gasolina o diésel de ultra bajo azufre [17,18 19 20], eliminación o reducción de óxidos de nitrógeno [21,22 23] y la utilización de desechos radioactivos mezclados [24,25,26], por mencionar algunos. Otra área de alto impacto donde se usan catalizadores, es la producción de productos químicos finos, como son cosméticos, pesticidas, farmacéuticos entre otros.



Figura 6. Porcentaje de contribución de la industria Química al PIB de México.

El interés por hacer más eficientes los procesos catalíticos es una constante. La tendencia en los últimos años, ha sido el diseño estratégico de novedosos materiales catalíticos, principalmente enfocada en mejorar la estabilidad y selectividad de los catalizadores.

### 1.2. Implementación de nuevos catalizadores

La catálisis fue uno de los principales motores en el progreso de la civilización. Thernad, en 1812, observó la descomposición espontánea del agua oxigenada al adicionar polvos metálicos, siendo uno de los primeros en experimentar el fenómeno de la catálisis [6]. A partir de este descubrimiento, surgió un interés en los materiales que podían transformar la materia.

Un sólido pueda actuar como un catalizador efectivo siempre que disponga de una superficie donde los reactantes puedan fijarse (fenómeno de adsorción) y reaccionar [27]. La primera generación de catalizadores que en su mayoría estaban compuestos solo del material activo, presentaban bajo rendimiento generando un alto costo en los productos obtenidos. El uso excesivo de materiales catalíticos fue el fundamento para buscar nuevos catalizadores. La segunda generación de catalizadores, que hoy en día se conocen como catalizadores soportados, se caracteriza por la dispersión de partículas activas en una superficie porosa conocida como soporte. El soporte es un material de área específica elevada, que facilita la dispersión del componente activo y que, además,

puede proveer estabilización y participa en la catálisis gracias a sus propiedades físicas y químicas específicas (redox, ácido-base, alta porosidad, resistencia térmica y eléctrica) [28]. La estructura (forma y tamaño de las partículas activas, área de superficie, tamaño y volumen de poro) y la composición química del catalizador repercuten directamente en su desempeño. Por ejemplo, el  $H_2$  se adsorbe sobre metales (Pt, Ni) o sobre óxidos de metales de transición (ZnO, NiO) pero no se adsorbe en óxidos como el  $Al_2O_3$ . Desafortunadamente, la estabilidad de los catalizadores soportados sigue siendo un desafío, sobre todo cuando son expuestos a condiciones de reacción extremas (altas temperaturas o ambientes reductores/oxidantes).

La actividad catalítica del oro está directamente relacionada con su tamaño. Las nanopartículas (NP's) de oro han sido consideradas como excelentes catalizadores incluso a bajas temperaturas, en contraste con el oro a tamaño macroscópico. Además, Haruta presentó el efecto positivo en la actividad catalítica por el uso de soportes [29]. La reacción de oxidación de CO, catalizada por NP's de oro soportadas en diferentes óxidos como hierro, cerio y titanio, se caracterizó con una curva de conversión exponencial a partir de NP's con tamaños menores a los 5 nm, tamaños superiores presentaron una actividad dramáticamente menor (ver figura 7-izquierda). Lo anterior se relaciona con la dispersión de los átomos expuestos en la superficie y la aparición de sitios baja coordinación como resultado de la disminución en el tamaño de la partícula, ver figura (7-derecha). Está claro que la actividad catalítica, en la reacción de oxidación de CO, el catalizador basado en NP's de oro, presenta una fina sensibilidad al tamaño de las NP's. El tamaño de NP's de oro del orden nanométrico, puede modificarse por efectos de sinterizado toda vez que el catalizador sea expuesto a condiciones de reacciones extremas, trayendo como consecuencia la pérdida de actividad catalítica e inclusive la desactivación completa del catalizador.

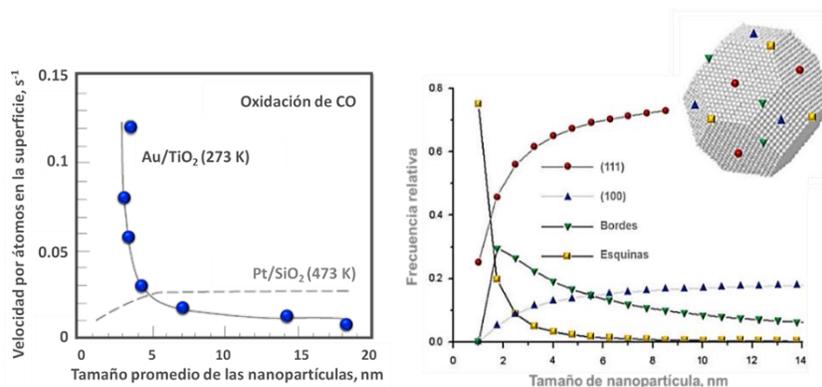


Figura 7. Efecto del tamaño de partículas de oro a la actividad catalítica en la oxidación de CO respecto al tamaño de partículas de oro (Izquierda) [29]. Fracción relativa del contenido de diferentes sitios sobre la superficie de una partícula teórica con estructura cristalina FCC (Derecha) [30].

Hoy en día el mundo está entrando en una nueva era, una vez más, la catálisis está en la frontera de la ciencia para la transición. Actualmente los avances científicos han dado pasos agigantados, la catálisis como ciencia ha impulsado grandes logros y avances científicos. Sin embargo, es necesario aumentar la eficiencia de los procesos químicos, esto es posible utilizando mejores catalizadores, catalíticamente más activos, estables, selectivos y de bajo costo. Es por eso que se presenta el esquema general de un catalizador ideal, ver figura (8). Estos aspectos se pueden mejorar mediante el diseño de los materiales catalíticos.



Figura 8. Representación gráfica de las principales características que integran un catalizador

En la nueva generación de catalizadores, las NP's son aisladas unas de otras en estructuras porosas para evitar su contacto y posterior aglomeración. El uso de cápsulas porosas ha resultado sumamente atractivo ya que, gracias a la estratégica selección de los materiales que la integran, estas pueden cumplir con ambas funciones: la de separar las NP's entre ellas, y, la de modular la actividad y/o selectividad del catalizador [31]. En la literatura científica, este tipo de estructuras se han denominado como nanorreactores.

## 2. Antecedentes

Un reactor, independientemente de su tamaño o material de construcción, es un lugar o recipiente con fronteras definidas en el que se llevan a cabo reacciones químicas en condiciones controladas (ver figura 9). Existen muchos tipos de reactores como, reactor Batch, reactor continuo, reactor heterogéneo y reactores catalíticos, entre otros. En ingeniería química, los reactores pueden nombrarse según el tipo de operación, o, haciendo referencia a su tamaño mediante un prefijo. Así, un reactor cuyas dimensiones se encuentran entre 1-500 nanómetros se considera un nanorreactor. Los nanorreactores son nanoestructuras que permiten la transformación de reactivos a productos de una forma controlada, beneficiándose de las propiedades que presentan los materiales al disminuir su tamaño al orden de nanómetros, como son: la elevada relación superficie/volumen, el confinamiento electrónico, el aumento en la presencia de sitios con baja coordinación así como de la homogeneidad del sistema [31].



Figura 9. Planta de craqueo catalítico

Los nanorreactores se caracterizan por su alta estabilidad catalítica, tanto química como térmica, atribuida al confinamiento de los centros activos en un material poroso, lo que los proyecta con un gran potencial para mejorar las transformaciones químicas. En la literatura científica, en la nomenclatura de los nanorreactores se ha adoptado el uso de “@” entre los nombres de los compuestos que integran al nanorreactor. El @ se antepone al componente interno (núcleo), mientras que el componente externo se coloca después; por ejemplo,  $\text{Au@Fe}_2\text{O}_3$  representa un nanorreactor con núcleo de oro y óxido de hierro como el material poroso que cubre al núcleo del nanorreactor (factor de confinamiento).

## 2.1. Nanorreactores en la catálisis

Los nanorreactores se han vuelto atractivos para su aplicación en catálisis, debido a las múltiples combinaciones posibles entre los elementos que conforman tanto al núcleo como a la cápsula. La estratégica selección de los materiales que integren al cuerpo del nanorreactor (núcleo y cápsula), permite explotar propiedades como: térmicas, magnéticas, ópticas, catalíticas, por mencionar algunas [32]. En la figura (10), podemos observar la tendencia de cambio en el número de publicaciones respecto al tiempo donde aparece la palabra “*nanoreactors*”. Obviamente, el tema es de naciente interés científico a nivel mundial.

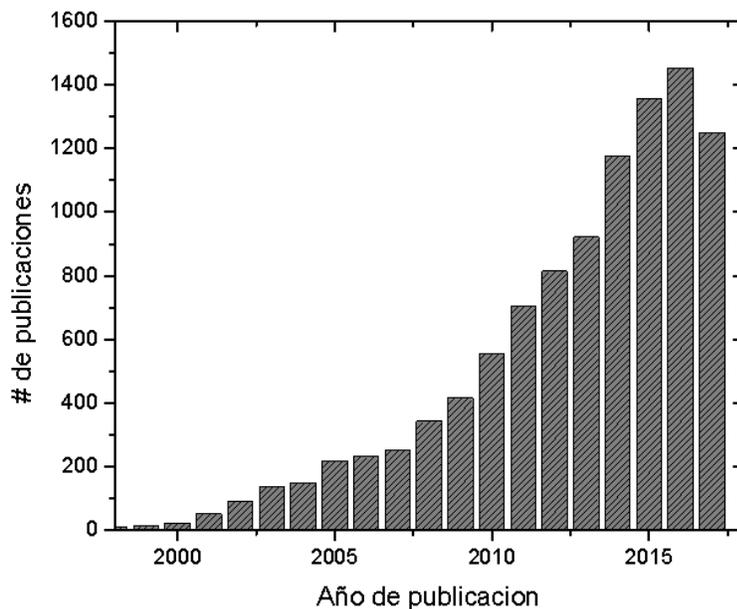


Figura 10. Número de publicaciones donde aparece la palabra nanorreactor (Scopus 2017).

En las reacciones catalíticas, los reactivos deben de tener contacto directo con la parte activa del catalizador. Así, la porosidad de las cápsulas es uno de los parámetros a considerar más importantes, para evitar problemas de transporte intrapartícula por obstrucciones estéricas.

A menudo se utilizan materiales cerámicos como cápsulas porosas de los nanorreactores, aprovechando su resistencia térmica entre otras de sus propiedades, los óxidos más comunes son;  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ .

En los nanorreactores, si bien el núcleo comúnmente es la parte activa, la cápsula también puede jugar un papel importante en el desempeño del nanorreactor. La cápsula puede promover la reacción con algunos sitios específicos (nuevos o interfaces con el núcleo), o, facilitar la separación de los catalizadores por aprovechamiento de sus propiedades físico-químicas, como las propiedades magnéticas del óxido de hierro [32,33]. Por ejemplo, la interfaz entre el núcleo metálico y el óxido de la cápsula pueden tener una gran influencia sobre la actividad catalítica del nanorreactor, como se ha presentado con los catalizadores soportados. En la figura (11) se muestran los cambios en la conversión de CO a diferentes temperaturas al utilizar los catalizadores de oro con soportes de diferente naturaleza, así como diferente carga metálica de Au. Los catalizadores soportados son más activos que el catalizador de Au másico. El catalizador soportado en un óxido con propiedades redox reduce considerablemente la temperatura de activación respecto al catalizador soportado en un óxido químicamente inerte. Lo anterior se atribuye a los diferentes sitios que generan en la interfaz metal-óxido [29]. Al disminuir la cantidad de metal, utilizando el mismo soporte reducible, la actividad catalítica se beneficia, como consecuencia de la alta dispersión de la fase activa en el óxido de hierro.

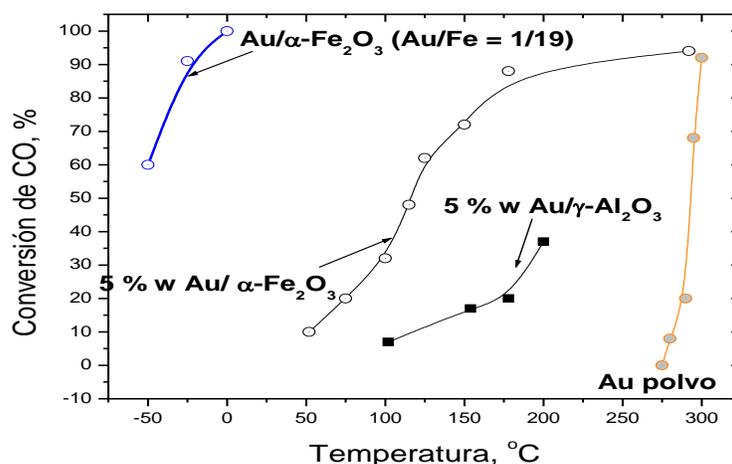


Figura 11. Oxidación del CO sobre catalizadores de Au soportado en diferentes óxidos en función de la temperatura [29].

Los nanorreactores, gracias a la alta estabilidad catalítica proveída por la cápsula, pueden utilizarse en corridas consecutivas, incrementando el periodo de vida útil del

catalizador [34]. Los nanorreactores han mostrado un desempeño favorable en la reacción modelo de la oxidación de CO [35,36]. Schütz, estudió el desempeño de los nanorreactores de Au@ZrO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación de CO. Los nanorreactores se mantuvieron estables inclusive tras un pre-tratamiento térmico a 800°C, en contraste con el resultado de los nanorreactores que fueron fracturados antes del pre-tratamiento para promover la aglomeración del núcleo [37], ver figura (12).

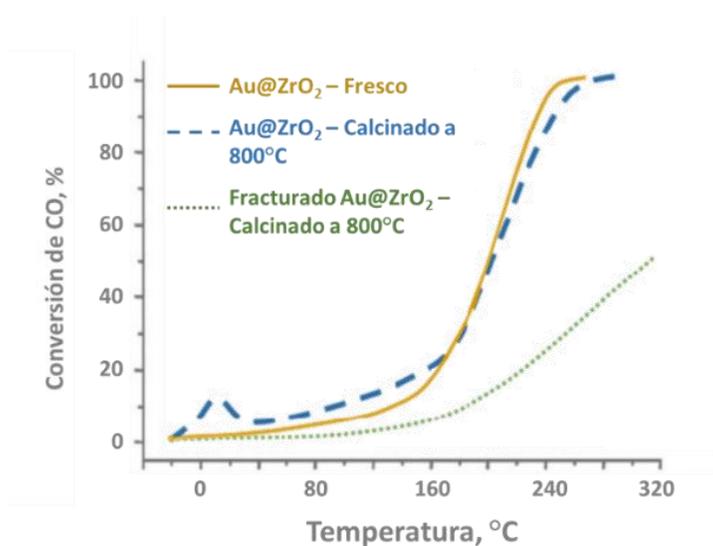


Figura 12. Actividad catalítica de los nanorreactores Au@ZrO<sub>2</sub> en la oxidación de CO [37]

Nanorreactores de diferente naturaleza de sus componentes, han sido evaluados en múltiples reacciones; por ejemplo, en la oxidación selectiva de alcoholes. Los nanorreactores Pd@C presentan una mayor regeneración catalítica en la oxidación de alcohol bencílico comparado con su catalizador homólogo soportado (Pd/C), los resultados se muestran en la tabla (2). Este efecto se atribuyen al confinamiento efectivo de las NP's de paladio por la cápsula de carbón que previene su aglomeración y consecuente pérdida de actividad [38].

Tabla 2. Comparación de catalizador soportado (Pd/C) contra nanorreactor de Pd@C [38]

<b>Catalizador</b>	<b>TOF(h<sup>-1</sup>)</b>
Pd/C	2.090
Pd@C	2.940

Los nanorreactores de Au@ZrO<sub>2</sub>, Au/Ce@ZrO<sub>2</sub> y Pt@SiO<sub>2</sub> con sus respectivos catalizadores soportados, se han comparado en la reducción de 4-Nitrofenol (4NP por sus siglas en inglés). Los nanorreactores han confirmado su alta estabilidad al ser expuestos a condiciones químicas y/o térmicas extremas, comparados con los catalizadores soportados de referencia [39 40,41], ver figura (12).

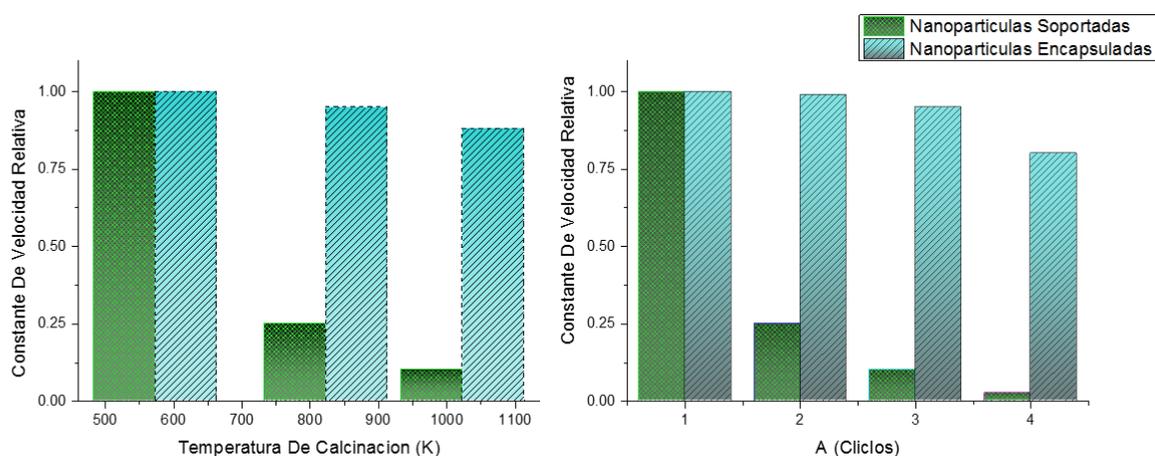


Figura 13. Izquierda) efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la actividad catalítica de NP's Au@ZrO<sub>2</sub> y soportadas en ZrO<sub>2</sub>. Derecha) Comparación de la actividad catalítica de nanorreactores de Au@ZrO<sub>2</sub> y oro soportado en ZrO<sub>2</sub> en cuatro corridas de uso [39].

La porosidad de la cápsula es de vital importancia, no solo para controlar el flujo de reactivos y productos, sino además para establecer el tamaño óptimo del núcleo. Es decir, el núcleo tiene que tener un tamaño superior al tamaño de poro que presenta la cápsula para asegurar su confinamiento ante cualquier condición. Por lo anterior, es muy importante encontrar un balance entre el tamaño efectivo del núcleo y el de los poros de la cápsula, sin perder de vista que la pared de la cápsula debe ser permeable para evitar impedimentos estéricos.

Por otro lado, las partículas magnéticas, como magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), tienen una amplia gama de aplicaciones (ver figura (14)), tales como: la liberación de fármacos terapéuticos, imágenes de diagnóstico médico, reconocimiento molecular, estimulación de células, y, en la catálisis, donde además de todo favorece la recuperación del catalizador, que llega a ser complicada después de algunas reacciones. Recientemente, se ha optado por la incorporación (en la estructura del nanorreactor) de materiales con

propiedades magnéticas para facilitar la recuperación del catalizador. El óxido de hierro es el más común. En la literatura, se ha reportado la síntesis, evaluación catalítica y fácil recuperación de nanorreactores con hierro en su estructura (como material que compone al núcleo o a la cápsula) [42].

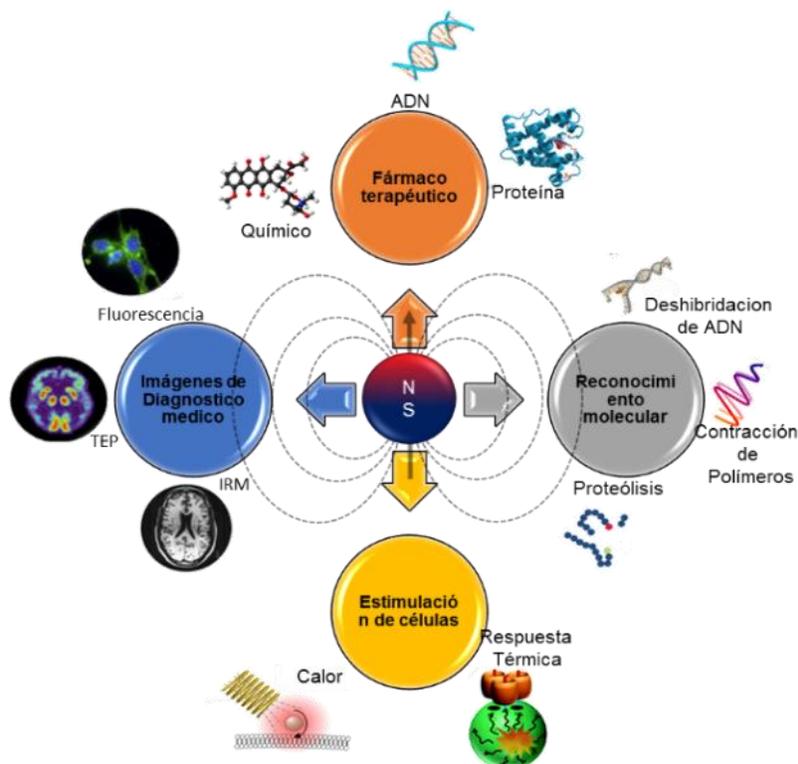


Figura 14. Plataforma de aplicación de las nanopartículas metálicas de óxido de hierro [43]

## 2.2. Síntesis de Nanorreactores

En general, las estructuras de los nanorreactores son complejas y difícil de sintetizar. Se debe trabajar en el estricto control de la porosidad y naturaleza de la cápsula y en el tamaño y química del núcleo. Se han desarrollado varios métodos para la síntesis de nanorreactores. Los tipos de síntesis existentes se clasifican en dos grupos, 1) de abajo hacia arriba (*bottom-up*) y, 2) de arriba a hacia abajo (*top-down*).

La técnica *bottom-up*, se puede simplificar en tres pasos; 1) sintetizar las NP's que sirven como núcleos de los nanorreactores, 2) encapsular las NP's dispersas para evitar su aglomeración, y, 3) modificación del núcleo del nanorreactor (antes o después del encapsulamiento) cuando se busque aumentar alguna de sus propiedades [44]. Por citar

algunos ejemplos, comúnmente se ha reportado el encapsulamiento de los núcleos metálicos, modificados o no, en cápsulas con alta densidad en sus paredes que necesitan ser tratadas para incrementar su porosidad y permitir el transporte de los componentes de la reacción a través de ellas (nanorreactor 1 en la figura (15)). En otros reportes, la cápsula inicial con alta densidad es utilizada como plantilla dura para la formación de una segunda cápsula porosa en su superficie. Una vez que la cápsula porosa del segundo óxido fue cristalizada, ésta podrá conservar su forma esférica sin necesidad de la plantilla, por lo que se procede a remover la cápsula inicial a través de un tratamiento químico (nanorreactor 2 en la figura (15)). Los núcleos iniciales también han sido utilizados como soportes para la estabilización en su superficie de los centros activos del nanorreactor

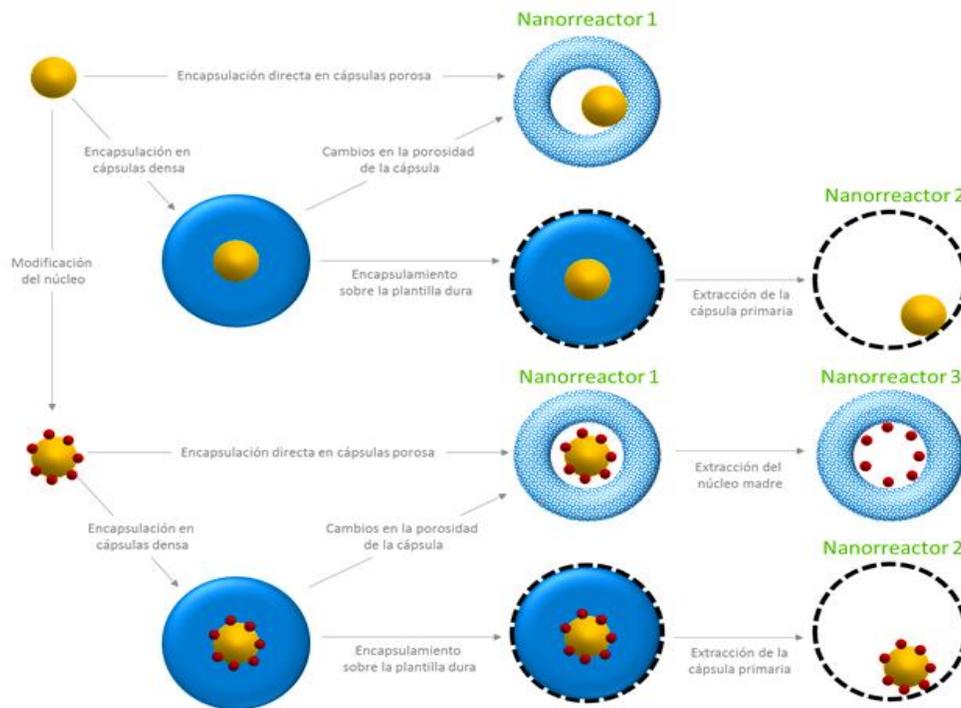


Figura 15. Esquema de las estrategias para la preparación de nanorreactores por el método bottom-up [15].

El método top-down es similar al antes descrito, solo que, en esta ocasión, el primer paso es generación la cápsula hueca y porosa. Para formar esta cápsula y posteriormente introducir las NP's dentro de la misma, es necesario un tratamiento para obtener la cápsula con una porosidad adecuada para la introducción de los precursores del núcleo, algunos trabajos utilizan esta cápsula como plantilla dura para la formación de una

segunda cápsula porosa de otro material. Una vez formada la cápsula porosa, tanto el precursor metálico como el agente reductor son difundidos al interior de las cápsulas huecas. El producto final es una partícula encapsulada con una estructura núcleo@cápsula [45]. El proceso mencionado se representa en la figura (16).

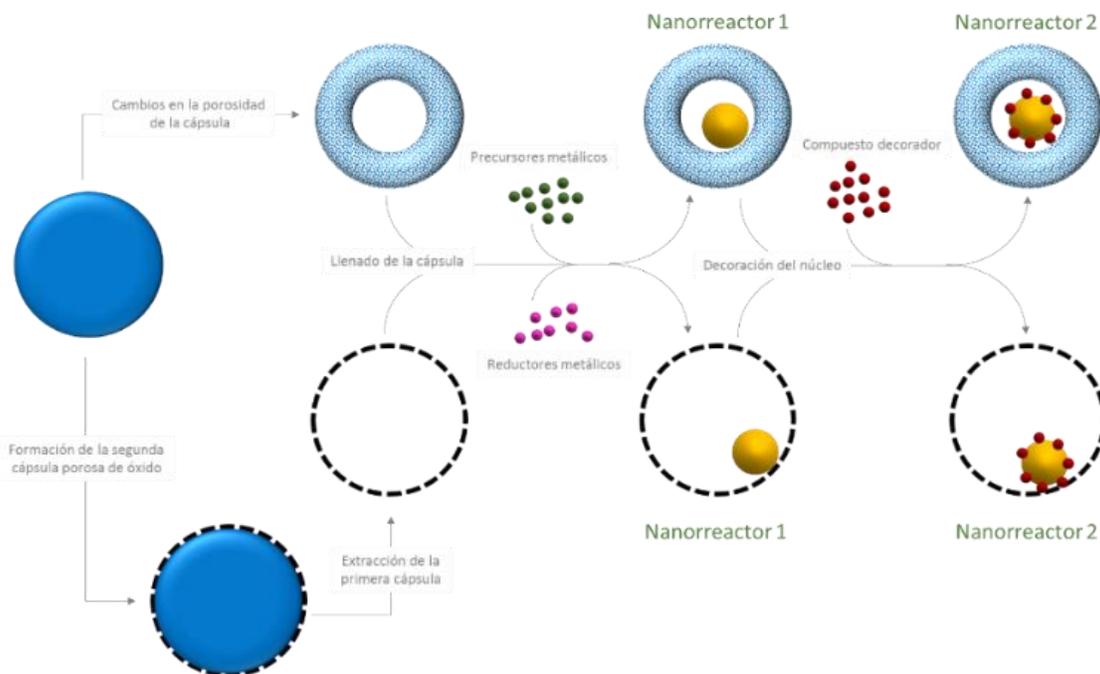


Figura 16. Esquema general de síntesis de nanorreactores por el método tipo top-down [15]

### 2.2.1. Metodologías involucradas en la síntesis de nanorreactores

La simplicidad del método de síntesis, para la obtención de nanorreactores más económicos y con propiedades novedosas, facilitará el escalamiento en su producción. Es necesario desarrollar y/o modernizar métodos alternativos altamente eficientes y que, además, permitan controlar la morfología y química de los núcleos y homogeneidad del material.

A continuación, se citan y comparan algunos métodos comúnmente utilizados para la síntesis de nanorreactores, como el método coloidal, el proceso hidrotérmal y el *spray pirólisis* (SP).

### **2.2.1.1. Coloidal**

En la síntesis de nanorreactores, el método coloidal se aplica para la preparación controlada de núcleos metálicos que posteriormente son encapsulados. Los coloides están compuestos por finas partículas individuales, con tamaños en el orden de nanómetros, dispersadas en una solución acuosa y que exhiben movimiento browniano. La aglomeración de las partículas coloidales se refleja en la aparición de un sedimento, perdiéndose el carácter coloidal de la solución [46].

A principio de los 50's del siglo pasado, Turkevich reportó el primer método estándar y reproducible para la preparación de coloides metálicos (NP's de oro con tamaño de 20 nm por medio de la reducción de  $[AuCl_4^-]$  con citrato de sodio). Este método consiste; en disolver en la fase continúa o dispersante (agua en este caso) la sal del precursor metálico, un reductor y un estabilizador. En principio, el tamaño, la distribución y la forma o morfología de las NP's pueden ser controladas variando la relación en la concentración de los precursores-reductores y la naturaleza del medio estabilizador [47].

La sílice se ha destacado por ser el material más aplicado como cápsula de nanorreactores, probablemente por su biocompatibilidad, buena transparencia óptica y su fácil disolución en medios básicos, lo que simplifica el control de la porosidad [48]. La formación de partículas densas y esféricas de  $SiO_2$  fue reportada por primera vez por Kolbe [48]. Poco después, Stöber y colaboradores prepararon partículas de sílice monodispersas bajo condiciones de crecimiento controladas, mediante la policondensación del tetraetilorsolicato (TEOS) en medio alcohólico, utilizando amoníaco como catalizador [49].

La síntesis de nanorreactores, preparados por el método bottom-up, se obtiene encapsulando NP's con una mono capa de sílice derivada del tetraetilorsolicato (TEOS), posteriormente se agrega una sub monocapa de clorometil-fenil- triclorosilano (CMTS por sus siglas en inglés) que se fija en la superficie de la sílice ( $NP's@SiO_2$ ) este sirve como agente iniciador de la polimerización [50], en el paso siguiente se forman capas poliméricas con espesor controlable en la superficie de CTMS, finalmente se remueve selectivamente la capa de sílice usando ácido fluorhídrico [51], ver figura (17-A).

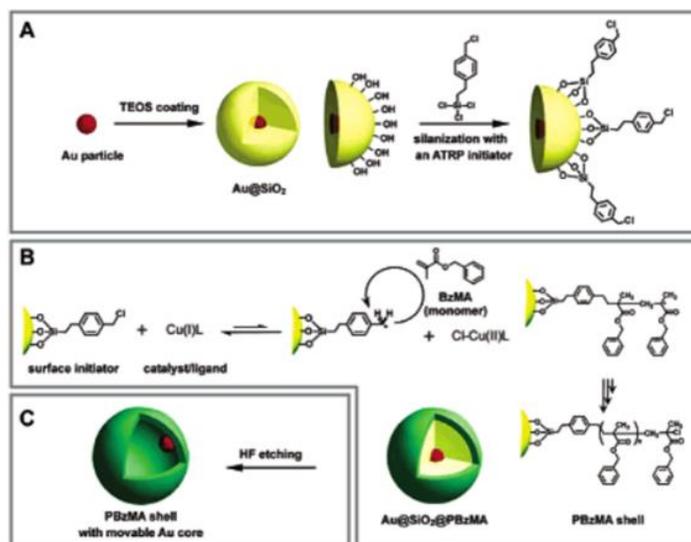


Figura 17. Esquema de formación de cápsulas de SiO<sub>2</sub> con núcleos de Au [50]

El método coloidal es muy eficiente en la preparación de los nanorreactores, sin embargo, involucra una gran cantidad de pasos a seguir. En la tabla (3) se enlistan algunas de las ventajas y desventajas del método coloidal.

Tabla 3. Comparación de las ventajas y desventajas del método coloidal

<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
Síntesis controlable	Tiempo de síntesis prolongado
Nanorreactores Homogéneos en tamaño	Reactivos complejos
	Alto costos
	Varias etapas
	Baja eficiencia en cuanto a cantidad de material

### 2.2.1.2. Hidrotermal

La síntesis hidrotermal se usa comúnmente para sintetizar cuarzo, gemas y otros cristales con alto valor comercial (esmeraldas, rubís y alejandrinas por mencionar algunos). La eficacia de la técnica, para obtener estructuras novedosas y con propiedades únicas, depende de la solubilidad de los reactivos en agua a alta temperatura y con presiones elevadas. Dadas las condiciones necesarias para la síntesis, esta se realiza en un recipiente hermético de acero que en su interior anida un vaso de material inerte, donde se colocan las soluciones precursoras, el conjunto es llamado autoclave (ver Figura 18)). Por esta técnica se logran sintetizar óxidos simples y compuestos, óxidos metálicos [52], hidróxidos, telurios [53], silicatos [54] y sulfuros,

además de cristales con alto valor comercial como el cuarzo, gemas, esmeraldas, rubís y alejandrinás, por mencionar algunos [55].



Figura 18. Autoclave para síntesis hidrotermal.

Las principales ventajas y desventajas de esta técnica se resumen en la tabla (4).

Tabla 4. Comparación de las ventajas y desventajas de la síntesis Hidrotermal

<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
Eficiencia de síntesis	Difícil de controlar la síntesis
Simplicidad del proceso	Proceso por lotes
Precusores de bajo costo	Alta presión
Ahorro de energía	Dificultad en la síntesis de materiales multicomponentes
Libre de contaminación	
Alta dispersión	
Baja temperatura de operación	
Mejor interacción entre el sólido y la especie fluida	
Fases puras y materiales homogéneos	

### **2.2.1.3. Spray Pirolisis.**

La técnica de *Spray Pirolisis* (SP) es un método continuo comúnmente utilizado en la fabricación de polvos nanoestructurados. Básicamente, se basa en la descomposición térmica de microgotas compuestas por los precursores, las cuales son arrastradas por un gas inerte a través de un reactor de flujo continuo. El SP involucra el desencadenamiento consecutivo de los siguientes pasos: (1) generación de gotas con tamaño controlado mediante atomización o nebulización, (2) evaporación/precipitación de las gotas, (3) descomposición térmica de los precursores que forman la gota y (4) sinterización [56].

Todos los procesos citados, que culminan en la formación de polvos sólidos, se realizan dentro de cada gota. Gracias a lo anterior, por dominio en las características de la gota, es posible controlar la estructura, composición de fases y la forma del material final (ver figura (18)).

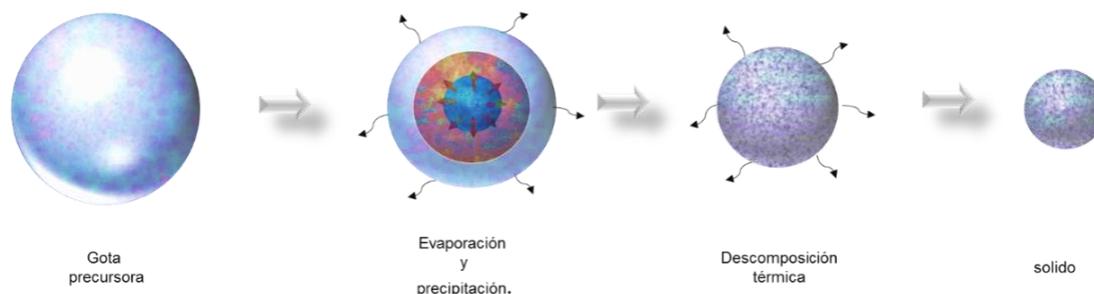


Figura 19. Mecanismo de formación de nanoestructuras por "spray pirolisis" [85].

Se han reportado diferentes variantes de esta técnica, como; *Spray Pirolisis* por combustión de emulsiones (ECM), de llamas (SFP) y en un reactor tubular, estas variantes están relacionadas con la fuente de calor, estos métodos han sido utilizados para preparar numerosos tipos de nanoestructuras (funcionalizadas o multicomponentes) [84 57]. La morfología y composición química de los productos obtenidos por SP dependen de la selección de los precursores, los aditivos y la fuente de calor. Por ejemplo: es posible obtener esferas densas, huecas mesoporosas, microporosas y con forma de varillas a escalas de nanómetros [58, 59, 60, 61, 62].

La aplicación de este tipo de estructuras son amplias, como sensores de gases [63], sensores de descomposición de alimentos [64] y en el área de la catálisis [65 66], abarcando campo estratégicos como la industria médica, alimentaria y química.

El interés científico en la técnica SP ha ido en aumento a partir del año 2000, esto quizás se deba a su alta eficiencia, mayor simplicidad respecto a otras metodologías existentes, su adaptación para la producción constante de los materiales, inclusive de aquellos con estructuras complejas, entre otros factores. En la figura (20), se presenta la tendencia de cambio en el número de publicaciones donde aparece la palabra "spray pirolisis". Como cualquier método, la técnica de SP también presenta sus desventajas, las cuales se resumen en la tabla (5).

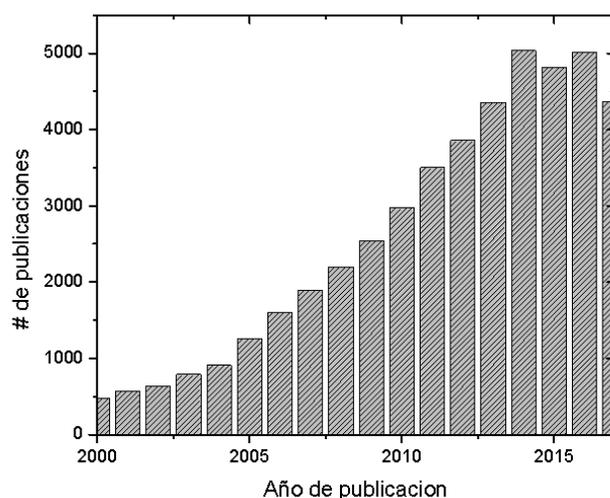


Figura 20. Número de publicaciones donde aparece la palabra *Spray Pirolisis* (Scopus 2017).

Tabla 5. Ventajas y desventajas de la técnica SP.

<b><i>Ventajas de la técnica SP</i></b>	<b><i>Desventajas de la técnica SP</i></b>
Formación de partículas con tamaños nanométricos	Dificultan en la síntesis de materiales multicomponentes
Alta pureza del producto	Dificultan de síntesis con soluciones con diferente presión de vapor
Uniformidad en el tamaño de partículas	Segregación de materiales multicomponentes
Control en la morfología	
Geometría esférica	
Producción continua	
No requiere alta presión ni vacío	

Cada día se incrementa el uso de nanoestructuras en los procesos industriales, por lo que se requiere de la modernización y/o desarrollo de métodos novedosos para la síntesis de nanoestructuras a gran escala. Al comparar los métodos comúnmente utilizados para la preparación de nanorreactores, el de SP parece ser el más idóneo para el escalamiento a niveles industriales de la producción continua de nanoestructuras novedosas y complejas. La síntesis continua y a gran escala de nanoestructuras, además, permite abrir las áreas de sus aplicaciones.

### 2.2.1.3.1. Optimización de los parámetros de la técnica SP para la síntesis de nanorreactores.

#### 2.2.1.3.1.1. Síntesis de estructuras complejas.

El arreglo experimental utilizado en la metodología de SP, parece repercutir de manera importante en la estructura de las partículas a obtener. El grupo de Huarui Xu y colaboradores utilizaron el arreglo experimental ilustrado en la figura (21) para la síntesis de esferas densas de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Su configuración consistió en la conexión de dos hornos tubulares donde, en el primer horno, se aumentó la humedad relativa en un 90%, con la finalidad de evitar una evaporación rápida de las gotas precursoras y asegurar la hidrólisis del precursor en un primer paso y, en el segundo horno, se realizó la pirólisis.

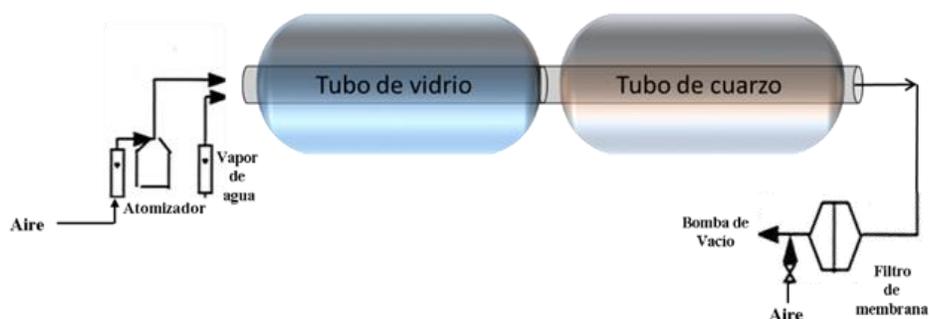


Figura 21. Esquema de reactor utilizado para la síntesis de nanoestructuras densas por el método de SP [80].

Hong y colaboradores obtuvieron esferas de  $\text{SnO}_2$  caracterizadas con doble pared, estructuras tipo *Yolk-Shell* y tamaños de entre 500 nm a 2000 nm. La propuesta involucró la extensión en la longitud del reactor (ver figura (22).), gracias a lo cual se facilitó el ajuste en las temperaturas de síntesis, variando entre los 600 y 900°C [67], otros autores, mostraron el efecto del tiempo de residencia en la obtención de esferas huecas, utilizando arreglos experimentales que incluían reactores con volúmenes menores a 2500  $\text{cm}^3$  y flujos de arrastre (10 L/min).

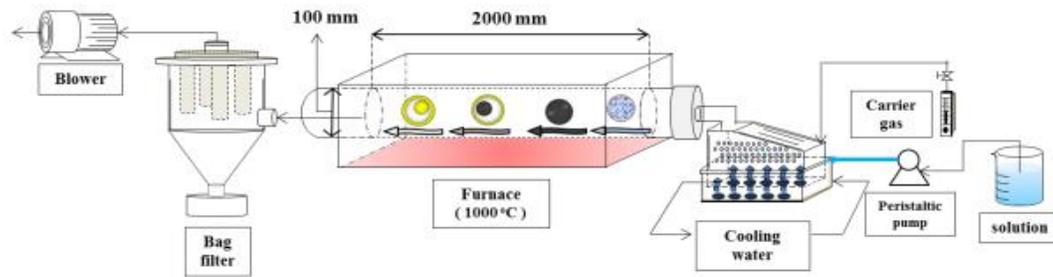


Figura 22. Esquema de reactor utilizado para la síntesis de nanocápsulas de doble pared por el método de SP.

Estructuras de tipo Core-Shell han sido obtenidas por adecuaciones en el método de atomización y selección de precursores con diferente punto de descomposición térmica. Partículas de  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$  con estructura Core-Shell (ver la figura (23)), se obtuvieron por SP asistido con ultrasonido [68]

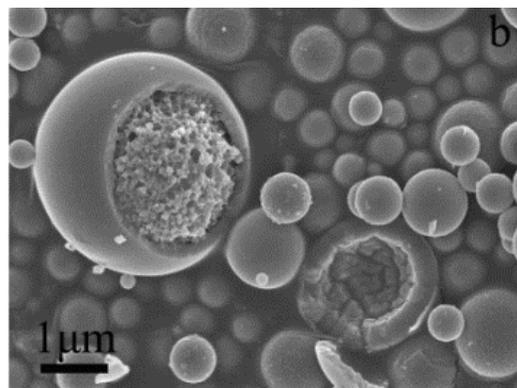


Figura 23. Imágenes de SEM de las muestras  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$  [68].

Por otro lado, la metodología de SP no solo es exclusiva para la formación de esferas, también es posible sintetizar otras formas jugando con la solución precursora, algunos ejemplos se muestran en la tabla (6). Nanotubos de  $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$  se sintetizaron bajo condiciones de SP empleando aditivo a la solución precursora (NaCl) a altas temperaturas (1000°C) [69].

Tabla 6. Diferentes estructuras obtenidas mediante SP

<b>partículas densas</b>	Solución Coloidal	$(Gd_xY_{1-x})_2O_3$ : Eu [70], Ca <sub>8</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> )Cl <sup>-2</sup> Eu <sup>2+</sup>
	Polímeros	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu, Li (Ni <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> )O <sub>2</sub> [71,72]
<b>Nanoparticulas</b>	Sal-asistida	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [73]
	Ácido Cítrico-Asistido	BaTiO <sub>3</sub> [74],
<b>Diferentes Morfologías</b>	Partículas recubiertas	Au@C [75], SnO <sub>x</sub> @C [76]
	Partículas soportes	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [77], TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>
	Partículas huecas	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [32], CeO <sub>2</sub> [79] <b>Error! Marcador no definido.</b> , WO <sub>3</sub> [64] <b>Error! Marcador no definido.</b> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [66]
	Partículas mesoporosas	SiO <sub>2</sub> [62]

#### 2.2.1.3.1.2. Solución precursora.

Las propiedades físico-químicas de la solución inicial atomizada en la síntesis por SP (como la composición, la densidad, la tensión superficial, el pH, etc.), son determinantes para la eficiente formación de las nanoestructuras con las características deseadas (morfología y tamaño).

La solución está compuesta con cantidades estequiométricas de los precursores, generalmente, disueltos en agua destilada. La solubilidad incompleta de alguno de los precursores, se refleja tanto en una caída en la eficiencia de producción de las nanoestructuras como en la heterogeneidad en la distribución de los componentes en la estructura final. Por lo tanto, cuando los precursores no son solubles en agua, se utilizan solventes orgánicos. Es importante resaltar que, la frecuencia de atomización se ajustará a la naturaleza de la solución inicial: las soluciones acuosas necesitan frecuencias relativamente más altas que las orgánicas (2.5Mhz). Las sales inorgánicas tipo nitratos, carbonatos, sulfatos y cloruros, son algunas de las más utilizadas como precursores en la síntesis de SP [78].

Se ha mostrado que el cambio en la naturaleza de precursores afecta el tamaño y la morfología del material final [69]. Por ejemplo, al usar una solución de nitrato se pueden

obtener NP's densas, mientras que el uso de citratos de amonio favorece obtener esferas huecas [32]. El grupo de Shaou & Ying, estudió el efecto de diferentes sales precursoras en la formación de estructuras de Ceria [79], concluyendo que la naturaleza de la sal precursora favorece la formación de ciertas estructuras (esferas densas, huecas y huecas con un solo poro). Además de una gran variedad de partículas con una extensa distribución de tamaño y formas, se ha logrado la síntesis de esferas huecas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_3$  y  $\text{SiO}_2$  [32, 80, 81].

Aparentemente, la clave de la uniformidad fisicoquímica de las nanoestructuras formadas por el método SP, recae sobre la estratégica de selección del precursor, considerando factores como su solubilidad y su temperatura de descomposición. Sin embargo, recientemente se ha reportado que el uso de fluidos supercríticos o líquidos iónicos promueve la uniformidad de las nanoestructuras finales [82].

La introducción de aditivos para asistir la técnica SP, ha ramificado el método en dos tipos: descomposición de aerosol convencional (por sus siglas en ingles CAD) y descomposición de aerosol por sal asistida (por sus siglas en ingles SAD). En la figura (24) se muestra el montaje experimental y el proceso de formación de NP's densas.

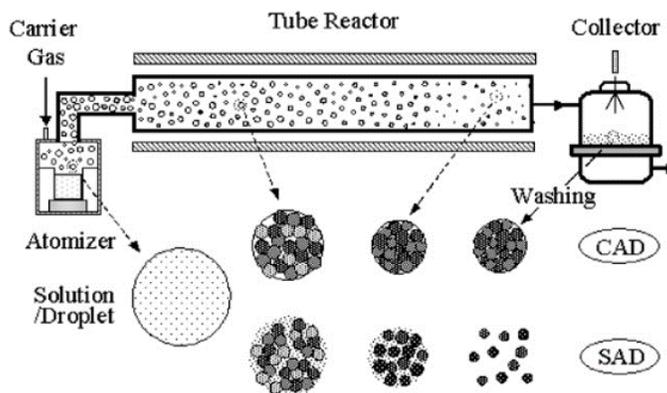


Figura 24. Esquema de síntesis de spray pirolisis por el método SAD y CAD [73; **Error! Marcador no definido.**].

El uso de glicina (GN) como aditivo para la síntesis de partículas de óxido de cerio, resulto en la formación de 4 estructuras diferentes: partículas densas, huecas, escamas y escamas porosas. Al ajustar la concentración de GN (50 a 67% mol) se controló el espesor de las paredes de las nanoestructuras obtenidas (ver figura (25)).

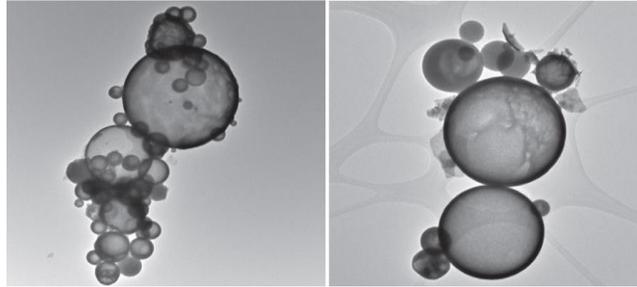


Figura 25. Imagen de TEM de las Partículas de CeO<sub>2</sub> huecas obtenidas por SP [81; **Error! Marcador no definido.**]

### 2.2.1.3.1.3. Generación de gotas

En SP, cada gota atomizada precede una nanoestructura como resultado de la aglomeración de múltiples nanocristales que se formaron durante la descomposición térmica de la gota. Obviamente, el tamaño de la gota determina el tamaño de la nanoestructura.

En principio las gotas de líquido se producen aplicando una fuerza inercial sobre una corriente líquida. Para poder atomizar el líquido, la fuerza de inercia ejercida debe de ser mayor que la tensión superficial, esta fuerza se puede representar por un número adimensional de Wenber ( $We$ ) que representa la magnitud de la fuerza relativa.

$$We = \frac{\rho v^2 l}{\sigma}$$

Ecuación 1. Fórmula de Wenber.

donde;  $\sigma$  es la tensión superficial del líquido,  $\rho$  es la densidad del líquido,  $v$  es la velocidad del líquido y  $l$  el diámetro de gota.

Existen diferentes equipos y/o métodos para la generación de gotas. La selección del método dependerá del tamaño y eficiencia que se necesite. En la tabla (7), se presenta una comparativa del rendimiento de diferentes métodos de atomización, comunes en la síntesis por SP.

Tabla 7. Distribución de tamaños de gotas generadas por diferentes métodos de atomización

<i>Atomizador</i>	<i>Tamaño de gota</i> ( $\mu m$ )	<i>Velocidad de atomización</i> ( $cm^3/min$ )	<i>Velocidad de gota</i> ( $m/s$ )
Presurizado	10-100	3- sin limite	5-20
Nebulizador	0.1-2	0.5-5	0.2-0.4
Ultrasónico	1-100	<2	0.2-0.4
Electrostático	0.1-10		

Se han desarrollado diferentes métodos para la producción de las gotas, por ejemplo: empleado un atomizador ultrasónico (básicamente un humidificador domestico), que consiste de un piezoeléctrico de vibración, aplicando este en una columna liquida se generan gotas con diámetros menores a los 10  $\mu\text{m}$ .

El tamaño de las gotas formadas por atomización ultrasónica se puede estimar teóricamente a través del modelo de ondas tridimensionales para esferas y sistemas elipsoidales. El proceso de oscilación ultrasónica es una interacción entre los campos físicos exteriores e interiores, que pueden ser utilizados para explicar y cuantificar diversos fenómenos.

La fuerza de un oscilador ultrasónico provoca la generación de oscilaciones equivalentes dentro de una columna líquida, la generación de ondas se comportan de forma transversal (perpendicular al plano de oscilador ultrasónico) y longitudinal (paralelo al plano del oscilador ultrasónico) [83], como se muestra en la figura (26).

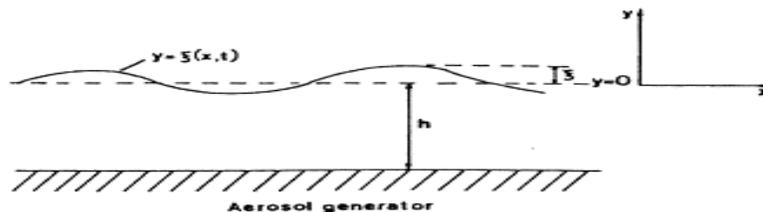


Figura 26. Onda en la superficie de una columna de líquido inducida por un generador de onda ultrasónica (presentada en el plano x-y).

El tamaño de la gota generada con el atomizador ultrasónico depende de los siguientes parámetros; tensión superficial, viscosidad líquida, geometría del vaso (profundidad de la columna del líquido) y la fuerza del oscilador (frecuencia).

Para valores suficientemente bajos de la profundidad de la columna del líquido, las ondas inducidas se pueden modelar suponiendo que se comportan de una forma esférica (el factor de amortiguamiento para las ondas transversales se puede comparar con las de las ondas longitudinales que se propagan en las capas laminares del líquido con resistencia casi despreciable).

Suponiendo el caso de generación de ondas esféricas y, que la presión del líquido (tensión superficial) es mayor que la presión en la fase gaseosa fuera del líquido (presión

atmosférica) y realizando más consideraciones , es posible estimar el tamaño de las gotas formadas por el atomizador ultrasónico utilizando ecuación 2 [83].

$$d = \sqrt[3]{\left(\frac{\pi\sigma}{\rho f^2}\right)}$$

Ecuación 2. Estimación teórica del tamaño de gotas [83]

Donde; **d** es el diámetro de la gota, **σ** es la tensión superficial del líquido, **ρ** es la densidad del líquido y **f** es la frecuencia de atomización.

Entre otro métodos para la generación de gotas, diferente a la atomización, se encuentra la expansión de una corriente ejerciendo una presión a través de una boquilla, en este caso la velocidad de la corriente líquida y la termodinámica de expansión están limitadas por el diámetro de la boquilla; el diámetro de las gotas presentan una amplia distribución en el rango de 50 μm. [84],

#### **2.2.1.3.2. Morfología de las partículas**

Los parámetros que afectan principalmente a la morfología de las partículas y/o estructuras generadas por SP, son: 1) la naturaleza del precursor, explicado en la sección anterior; 2) la velocidad de flujo volumétrico del gas de arrastre, que repercute en el tiempo de residencia de la gota dentro del reactor, es decir, en la descomposición/transformación de la gota a la nanoestructura bajo las condiciones del reactor; y, 3) la temperatura, para la transformación de la gota, dentro del reactor.

El control de la morfología es uno de los objetivos más importantes en la síntesis de nanoestructuras. Se ha reportado, que a través del ajuste estratégico de las condiciones de síntesis por SP, se pueden obtener morfologías diversas, como: sólidos densos, partículas esféricas, partículas huecas o fragmentadas, partículas de un solo cristal o policristalinas. La introducción de una atmósfera reactiva que acelere la precipitación en las gotas a menudo es más fácil y más eficiente que el control de la solubilidad de los materiales de partida. En la figura (27), se muestran las estructuras obtenidas por SP, ante ciertas condiciones utilizadas en la etapa de la pirólisis de sus precursores.

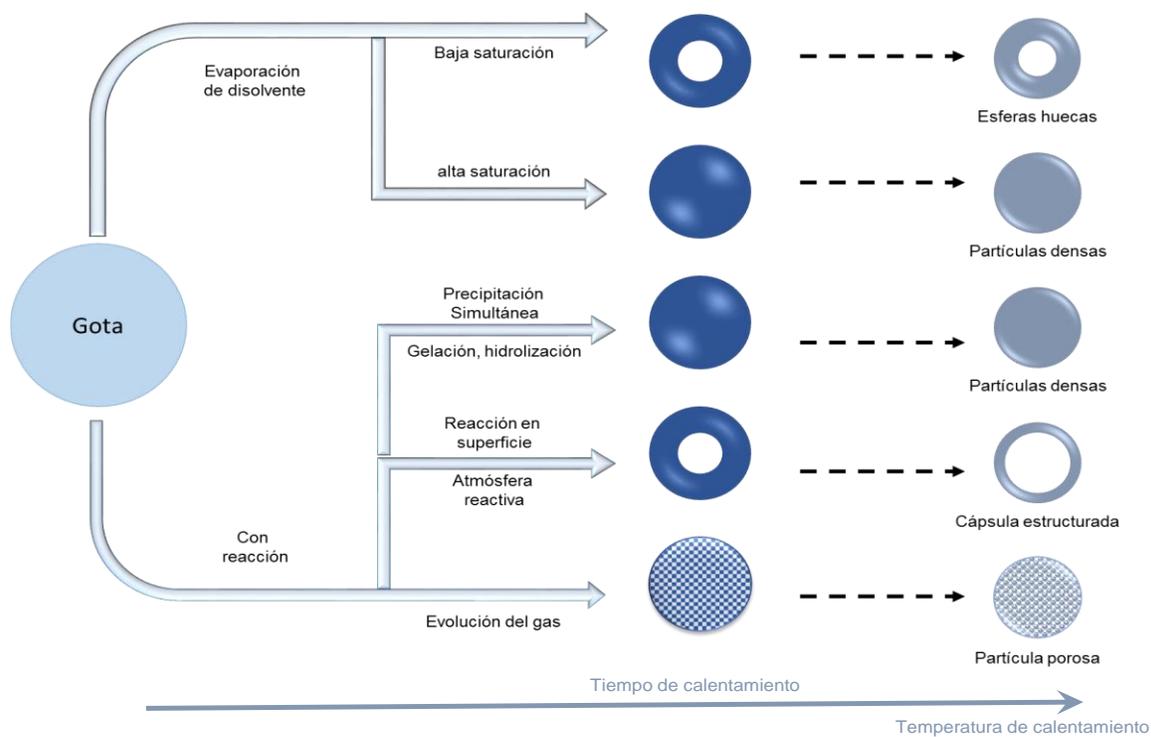


Figura 27. Formación de las diferentes estructuras de las NP's en la etapa de pirólisis [85].

El mecanismo de precipitación/aglomeración de los cristales que conforman la estructura obtenida, depende tanto de la solubilidad de la sal como la concentración de la solución de la solución precursora. La pirólisis se realiza en la superficie de la gota (precipitación de superficie), con o sin un flujo de gas reactivo, o dentro de la gota (precipitación volumétrica) produciendo partículas huecas o densas [85].

En la tabla (8), se resume lo anterior esquemáticamente.

Tabla 8. Etapas de formación de la partícula y factores implicados en la obtención de las diferentes estructuras.

Atomizado      Secado      Descomposición      Sinterización  
térmica

**Factores necesarios para la formación de varias estructuras.**

<b>Partícula hueca</b> 	Gotas grandes	Velocidad de evaporación rápida; reacciones en la superficie; precipitación en superficie.	Liberación y difusión de gases; baja permeabilidad de la superficie.	Baja temperatura; corto tiempo de residencia; densificación deficiente.
<b>Partícula densa</b> 	Gotas pequeñas	Velocidad de vaporación lenta; alta supersaturación; Gelación/polimerización; Hidrolización	Alta permeabilidad en superficie; alta temperatura de descomposición.	Alta temperatura; largo tiempo de residencia; densificación; contracción uniforme.
<b>Partícula formada como Monocristal</b> 	Gotas pequeñas	Velocidad de evaporación lenta; alta supersaturación; gelación/polimerización; Hidrolización	Alta permeabilidad en superficie; alta temperatura de descomposición	Alta temperatura; largo tiempo de residencia; densificación; completo crecimiento de grano
<b>Partícula formada por varias capas</b> 	Gotas pequeñas	Gran diferencia de solubilidades	Sin reacción entre las diferentes fases.	Transferencia de masa; separación de fases;

El proceso de SP tiene varias ventajas sobre otras técnicas de síntesis, incluyendo: (1) operación simple (se obtienen polvos en un solo paso), (2) los polvos obtenidos son de una alta pureza, (3) un excelente control de la homogeneidad química y estequiométrica en los sistemas complejos y, (4) operación continua [80].

### **2.3. Propuesta**

En este trabajo doctoral se propone el diseño, fabricación e implementación de un equipo para la síntesis sustentable y en escala de nanorreactores por el método de *Spray Pirólisis*. Además, se da prioridad a la optimización de las condiciones de síntesis del método para el encapsulamiento efectivo en óxido de hierro de los núcleos de Au o Pd y Au-Pd, para su aplicación como catalizadores en la reducción de 4- nitrofenol como reacción modelo.

### **3. Hipótesis**

El arreglo experimental diseñado será efectivo para la síntesis de nanorreactores con alta calidad (homogeneidad estructural y estequiométrica) por el método *Spray Pirólisis*. Los catalizadores sintetizados con estructuras de tipo yolk-shell, de Au@óxido de hierro, Pd@óxido de hierro y Au-Pd@óxido de hierro, serán activos y estables en la reducción de 4-nitrofenol.

### **4. Objetivos**

#### **4.2. Objetivo General**

- Sintetizar nanorreactores Au@óxido de hierro, Au-Pd@óxido de hierro, Pd@óxido de hierro usando el método de *Spray Pirólisis*.

#### **4.3. Objetivos específicos**

- Diseño y ensamblaje del equipo experimental para la síntesis, por la metodología de SP, de nanorreactores con alta calidad.
- Ajuste y optimización de los parámetros sintéticos (concentración y naturaleza de los precursores, perfil de temperatura para la síntesis, flujo de gas de arrastre) para la fabricación efectiva de los nanorreactores.
- Caracterización de los nanorreactores obtenidos por técnicas físico-químicas.
- Evaluación del desempeño catalítico de los nanorreactores obtenidos en la reducción de 4-nitrofenol.

## 5. Metodología

En este capítulo se describe el desarrollo del equipo experimental para su uso en la síntesis de nanoestructuras por la metodología de spray pirólisis. Así mismo, se presentan los procedimientos para la síntesis de los nanorreactores propuestos y las técnicas de caracterización físico-química que fueron aplicadas para su estudio. Por último, se detalla el protocolo experimental para la evaluación catalítica de los nanorreactores.

### 5.1. Síntesis de nanorreactores

#### 5.1.1. Equipo experimental de la síntesis

El equipo de síntesis de SP consiste en tres partes principales: 1) Atomizador ultrasónico, fuente de las gotas precursoras de nanorreactores; 2) Zona de síntesis, horno tubular con nueve zonas de calentamiento donde se da la transformación de gotas precursoras a los nanorreactores y, 3) Trampa fría, donde se lleva la recolección de nanorreactores recién preparados (implementación de una bomba de vacío para compensar obstrucciones de flujo). El arreglo del equipo de síntesis se muestra en la figura (28).

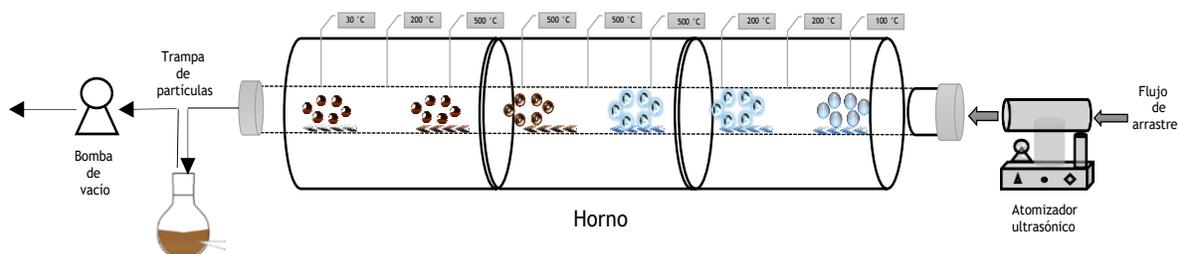


Figura 28. Arreglo de equipo para síntesis de nanorreactores por *spray pirólisis*

Para un funcionamiento óptimo del equipo de reactor tubular, fue necesario el diseño y construcción de piezas que son fundamentales en la síntesis, la descripción de cada una de estas se enuncia a continuación.

Simulador de flujo laminar, es indispensable para evitar la aglomeración de las gotas antes de su entrada a la zona de síntesis, se implementó para tener un flujo de arrastre uniforme (ver figura (29)).

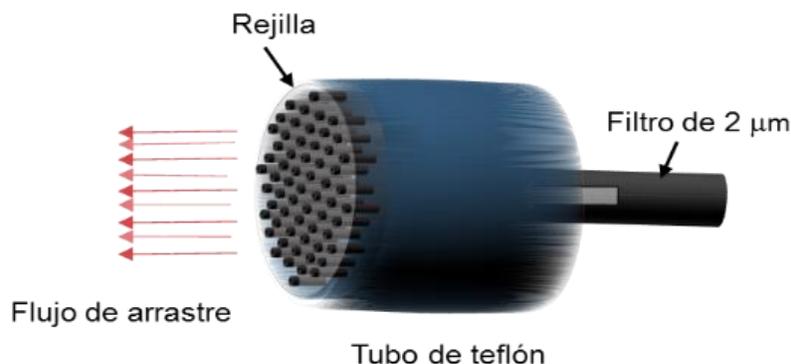


Figura 29. Simulador de flujo laminar en entrada de flujo de arrastre

Posteriormente, se encuentra la zona de atomización equipada con un recipiente para la solución precursora, un sensor óptico para comprobar los niveles de la solución precursora, una válvula check que controla la entrada de la solución precursora.

En la parte inicial de la zona de síntesis se encuentran una serie de piezas que sirven para simular un flujo laminar dentro del tubo de cuarzo integrado a los hornos tubulares, un accesorio para recircular solución precursora restante optimizando el desperdicio de reactivo (ver figura (30)).

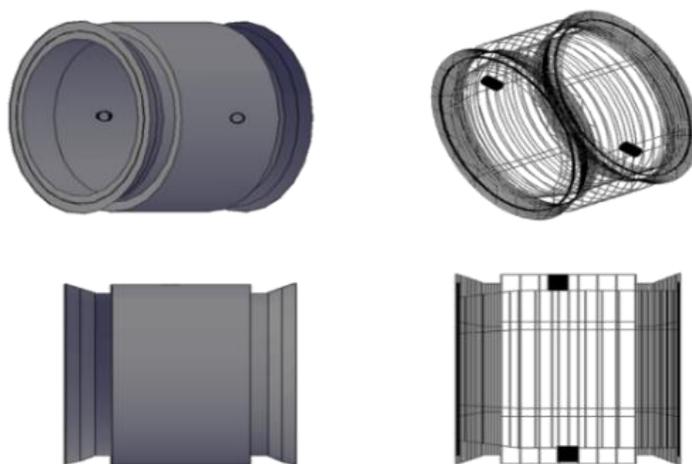


Figura 30. Pieza para recircular solución precursora.

La conexión a la entrada de los hornos tubulares es muy importante, ya que es necesario que las gotas precursoras no tengan contacto con el interior del tubo de cuarzo, para esto se implementaron las conexiones de diferentes diámetros entre el tubo de cuarzo y

la zona de atomización, algunos de los accesorios utilizados para las conexiones efectivas en la zona de los hornos tubulares se muestran en la figura (31).



Figura 31. Pieza de entrada (izquierda) y salida al horno (derecha)

La zona de síntesis está constituida por 3 hornos tubulares con 9 zonas de calentamiento cada una con una longitud de 10 cm. El número de zonas es importante para el control en la formación de materiales con estructuras complejas y de multicomponentes. Por otra parte, el control adecuado de los parámetros de síntesis permite una síntesis más efectiva.

## 5.1.2. Condiciones de síntesis

### 5.1.2.1. *Tamaño de las gotas*

La distribución del tamaño de los nanorreactores se puede determinar desde el tamaño de las gotas atomizadas y la concentración inicial de la solución precursora (es indispensable controlar este parámetro), la formula (2 (página 29)) nos facilita la estimación del tamaño de la gota atomizada.

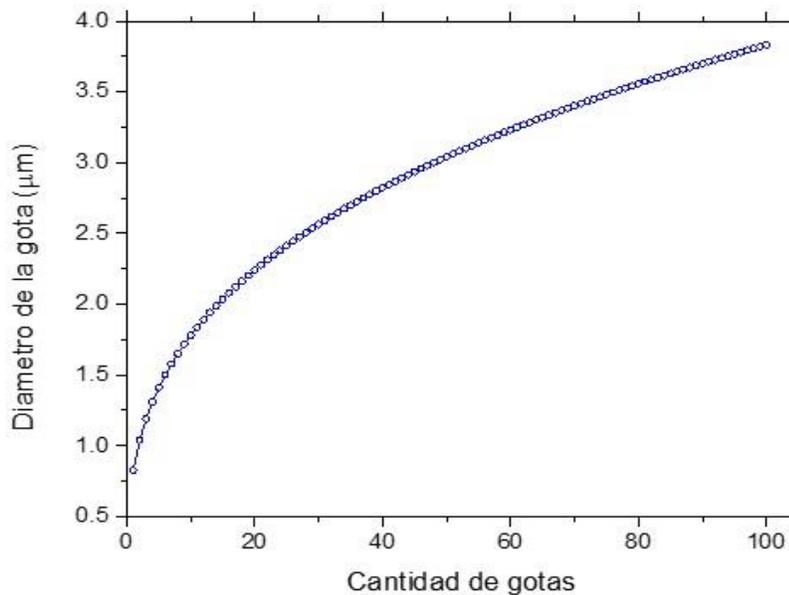


Figura 32. Dependencia del tamaño de la gota respecto a la coagulación de gotas

En la Figura 32) podemos observar el comportamiento de las partículas respecto al tamaño de gota precursora, utilizando la densidad y tensión superficial del agua a una frecuencia de 2.4 MHz y sustituyéndolos en la fórmula (2) obtenemos el tamaño de la gota inicial de  $1.9\mu\text{m}$ . partiendo de este valor podemos observar el comportamiento de las gotas al aglomerarse.

Suponiendo que cada gota evolucionara en una partícula podemos estimar el comportamiento respecto al tamaño de la misma. Utilizando los datos estimados con la fórmula (2), sabemos que para gotas de  $1.9\mu\text{m}$  tendremos partículas con un tamaño de  $1.2\mu\text{m}$  (ver Figura 33)). La tendencia del tamaño de las partículas no sufre grandes cambios para tamaños elevados de las gotas precursoras. Esto se puede relacionar a la cantidad de material disponible en la gota precursora.

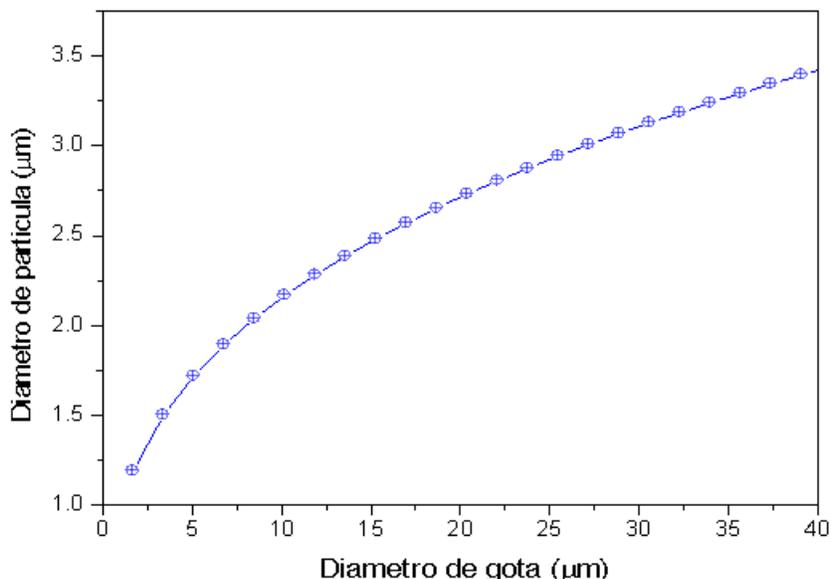


Figura 33. Grafica de comparación de gota precursora de óxido & el diámetro de partícula final de óxido de hierro.

Para la formación de las gotas precursoras se utilizó un atomizador ultrasónico de la marca Sonaer 2.4 MHz modelo 241PGT/PG.

### 5.1.2.2. Concentración de la solución precursora

La concentración de la solución precursora es uno de los parámetros que controlan el tamaño de las estructuras finales de las partículas, así como la selección de los reactivos adecuados. En la tabla (9) se enlistan los reactivos involucrados en la síntesis de nanocápsulas y nanorreactores.

Tabla 9. Reactivos utilizados en la síntesis por SP.

Proceso	Precursores
Preparación de los núcleos de Au	Ácido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Alfa-Aesar), Ácido cítrico trisódico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ , Sigma Aldrich)
Preparación de los núcleos de Au-Pd	Cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ ) Tetrakis (hidroximetil) fosfonio cloruro
Formación de la cápsula de óxido de hierro.	Citrato de amonio férrico ( $\text{C}_6\text{H}_{5+4y}\text{Fe}_x\text{N}_y\text{O}_7$ , Sigma Aldich)

En este trabajo doctoral se utilizaron 3 procedimientos para la preparación de las soluciones precursoras.

**Procedimiento 1.** Síntesis de nanocápsulas de hierro. La preparación de la solución precursora consistió en pesar 0.6 g de citrato de amonio férrico para disolverlos en 500 ml de agua des-ionizada, posteriormente se dejó en agitación (700 RPM) durante 30 minutos a una temperatura de 25 °C, este procedimiento se repito en 3 ocasiones ajustando el peso del precursor para obtener las concentraciones que se ilustran en la tabla (10). Los materiales obtenidos por este procedimiento se etiquetaron como se muestra en tabla siguiente.

Tabla 10. Concentración de solución precursora de nanocápsulas de óxido de hierro

<b>#</b> <b>Experimentó</b>	<b>Muestra</b>	<b>Concentración</b> <b>(<math>\mu</math>M)</b>
1	Cápsula-1	3
2	Cápsula-2	4
3	Cápsula-3	7

**Procedimiento 2.** La preparación de nanorreactores con nucleó monometálico se realizó como se menciona a continuación.

Núcleo de oro. Primero se preparó una solución precursora de tetracloruro de oro ( $2.9 \times 10^{-3} \text{M}$ ), posteriormente se tomó una alícuota de 2  $\mu\text{L}$  y se mezcló con citrato sódico utilizando una relación en pesos (1:1 y 1:2) respecto al oro y al ácido cítrico trisódico (Citrato), por último, se diluyo en 100 mL de solución precursora de hierro ( $3 \times 10^{-3} \text{M}$ ), dejándose en agitación a 700 RPM durante 30 minutos a una temperatura de 25°C. Este procedimiento se repito durante 5 ocasiones. Las muestras obtenidas por este procedimiento se etiquetaron como; oro soportado en óxido de hierro y encapsulado en óxido de hierro ((Au)/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C).

Núcleo de paladio. Primero, se preparó una solución precursora de cloruro de paladio ( $2.2 \times 10^{-3} \text{M}$ ) la sal de paladio se disolvió agregando ácido clorhídrico ( $50 \times 10^{-3} \text{M}$ ), posteriormente se tomó una alícuota de 2  $\mu\text{L}$  y se mezcló con citrato sódico utilizando

una relación en pesos (1:1) respecto al paladio y al Ácido cítrico trisódico (Citrato), por último, se diluyó en 100 mL de solución precursora de hierro ( $3 \times 10^{-3}$  M), dejándose en agitación a 700 RPM durante 30 minutos a una temperatura de 25°C. Este procedimiento se repitió durante 5 ocasiones. Las muestras obtenidas por este procedimiento se etiquetaron como; paladio soportado en óxido de hierro y encapsulado en óxido de hierro ((Pd)/Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C).

**Procedimiento 3.** En la preparación de nanorreactores con núcleos bimetalicos se prepararon dos lotes de muestras. La preparación del primer lote consistió en la preparación de una solución de cloruro de paladio con una relación molar de (1:2) respecto al oro y al paladio quedando la concentración de la solución precursora de paladio ( $2.2 \times 10^{-3}$  M), la sal de paladio se disolvió agregando ácido clorhídrico ( $50 \times 10^{-3}$  M). Posteriormente se tomó una alícuota de 2  $\mu$ L y se mezcló homogéneamente con 2  $\mu$ L de solución precursora de oro después se añadió el citrato sódico utilizando una relación en pesos (1:1 y 1:2) respecto a los metales y al reductor químico. Por último, se diluyó en 100 mL de solución precursora de hierro ( $3 \times 10^{-3}$  M), dejándose en agitación a 700 RPM durante 30 minutos a una temperatura de 25°C.

En el segundo lote se repitieron todos los pasos anteriores añadiendo un segundo reductor químico Tetrakis (hidroximetil) fosfonio cloruro (Tetrakis) con una relación en peso (1:2) respecto a los metales y el reductor químico. Las muestras obtenidas por este procedimiento se etiquetaron como (Au-Pd) /Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C para el primer lote y (Au-Pd) /Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CT para el segundo lote.

#### **5.1.2.3. Tiempo de residencia**

La velocidad del gas de arrastre (aire seco) de las gotas precursoras en este trabajo fue de 6 L/min, considerando las dimensiones del equipo de síntesis el tiempo de residencia de las gotas precursoras fue de 20 segundos.

#### **5.1.2.4. Perfil de la temperatura**

El perfil de temperatura utilizado en la síntesis de las nanocapsulas y los nanorreactores se obtuvo por análisis experimental de la descomposición térmica del precursor de las nanocapsulas y nanorreactores utilizando la técnica de TGA, en la figura (34 y 35) se

observa dicho análisis TGA y el perfil de temperatura utilizado para la síntesis. La temperatura inicial fue de 50 y 200°C, esto para asegurar que la evaporación del disolvente fuera lenta en un primer instante y posteriormente la evaporación se diera casi espontánea, con la finalidad de asegurar la formación de nanoesferas huecas como se menciona en la literatura. Posteriormente se utilizó una temperatura de 500°C para garantizar la descomposición total de los precursores y por ultimo una temperatura de 200°C para facilitar la recuperación de las muestras.

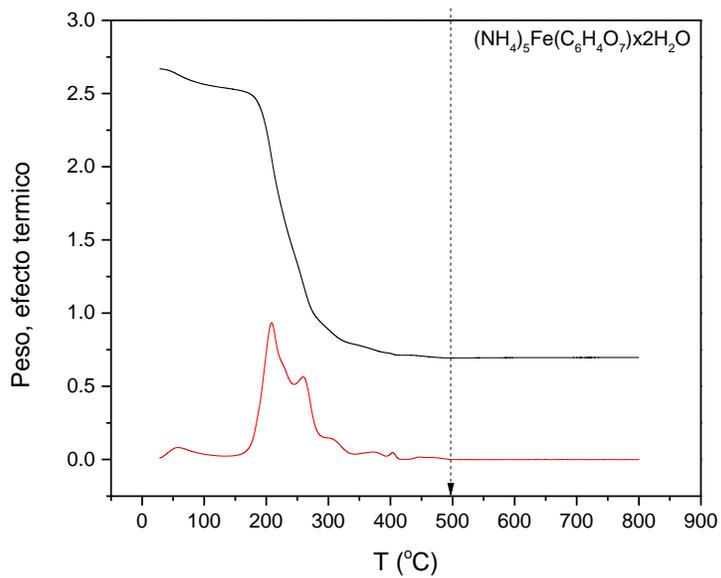


Figura 34. Análisis de TGA para el precursor de óxido de hierro

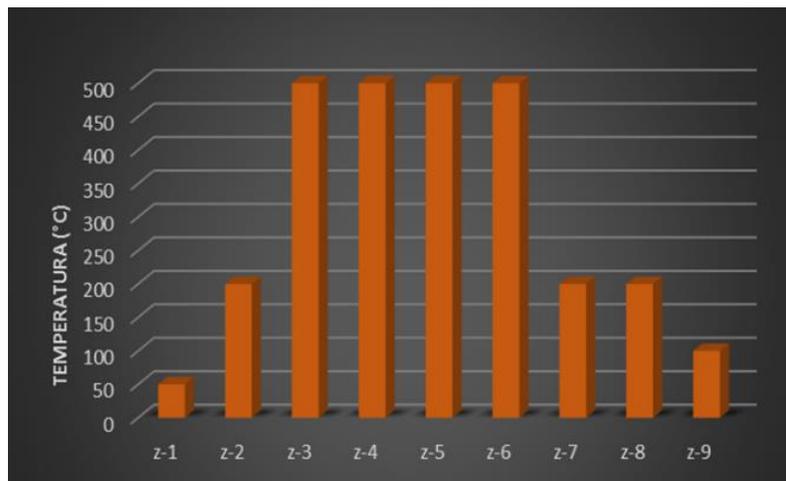


Figura 35. Perfil de temperatura de síntesis de cápsulas huecas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{Fe}_2\text{O}_3$  y nanorreactores.

## **5.2. Técnicas de caracterización**

La posibilidad de potencializar la aplicación de los nanorreactores va a depender en gran medida del conocimiento que se disponga de ellos. La composición química y las características físicas de los catalizadores son estudiadas por diferentes técnicas descritas a continuación.

### **5.2.1. Difracción de rayos X (XRD)**

El análisis de la fase cristalina de nanorreactores se realizó mediante la técnica de XRD. Esta caracterización se llevó a cabo en un Difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert, en el cual el tubo de Rayos X está fijo, el porta muestras y el detector están en movimiento. Como condiciones de operación se establecieron la radiación Cu- $\alpha$  con un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA, con un tamaño de paso y tiempo de 0.02 y 0.5 segundos, respectivamente en un intervalo de análisis ( $2\Theta$ ) de 10-70°.

Para la realización de este análisis se tomaron porciones de 0.5 g de la muestra. Los sólidos fueron colocados en material de vidrio para ajustar la altura del polvo sobre el porta muestras del equipo. Para la identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras se utilizaron, los patrones de difracción de las fichas cristalográficas de la base de datos PDFWIN. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller, así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción.

### **5.2.2. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)**

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones, infrarrojo cercano (12800 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), medio (4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ) y lejano (200 a 10  $\text{cm}^{-1}$ ).

En IR las moléculas son excitadas a un estado de mayor energía cuando absorben radiación infrarroja. Como los demás procesos de absorción es un proceso cuantizado y para la mayoría de las moléculas, las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. Una molécula absorbe sólo

en frecuencias seleccionadas de la radiación infrarroja, la absorción corresponde en el orden de 8 a 40kJ/mol. La radiación en este rango de energía corresponde al rango que abarca las frecuencias de estiramiento y vibración en la mayoría de las moléculas con enlaces covalentes [86].

Los espectros moleculares se pueden dividir en tres categorías: rotacional, vibracional y electrónico.

En general los tipos de vibración en una molécula que absorbe radiación infrarroja, son de estiramiento o tensión y de flexión. Una vibración de estiramiento o tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre átomos; mientras que las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijera, balanceo, aleteo y de torsión, (ver Figura 36).

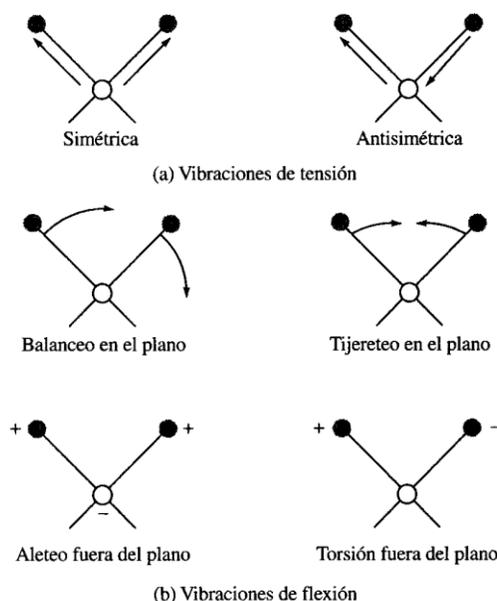


Figura 36. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano hacia adelante, - indica un movimiento del plano hacia atrás [86].

La frecuencia de vibración de un enlace se cuantifica en  $\text{cm}^{-1}$  mediante la siguiente expresión:

Ecuación 3. Fórmula para calcular la vibración de un enlace

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Donde  $v_m$  es la frecuencia natural de vibración del oscilador mecánico o resorte (enlace),  $k$  es una constante que representa físicamente la resistencia al estiramiento del resorte o según la ley de Hooke, la constante de fuerza, que depende de la rigidez del resorte y  $m$  la masa de cuerpo unido al resorte.

Una condición importante, es que, el enlace esté formado por átomos de diferente electronegatividad y así no coincidan el centro de carga positivo con el centro de carga negativo del enlace, para que haya un momento dipolar, de esta manera la variación del momento dipolar permite que el fenómeno de intercambio de energía sea posible entre éste y la radiación electromagnética.

Mientras más grande sea el cambio en el momento dipolar provocado por la excitación en el enlace, mayor será la intensidad de la absorción [86].

### 5.2.3. Adsorción de N<sub>2</sub> (BET)

La permeabilidad de las estructuras es uno de los factores más importantes de los nanorreactores, debido a que los reactivos tienen que transportarse dentro del nanorreactor y a su vez los productos salgan fácilmente, por lo cual es estrictamente necesario conocer la porosidad de los nanorreactores.

El resultado de adsorber moléculas de prueba como el N<sub>2</sub> nos permite calcular el tamaño y volumen de poros y el área superficial de los materiales. Las isotermas de adsorción-desorción resultantes, serán una característica específica del tipo de interacción entre el adsorbente y el adsorbato. La histéresis formada por las isotermas representa la posible estructura de los poros, las cuales se clasifican como: H1 para poros cilíndricos bien definidos; H2 para poros desordenados (bloqueados o bajo fenómenos de percolación); H3 para poros conectados como rendijas; y, H4 para microporos.

Esta técnica de caracterización se realizó en un equipo Quantachrome. Se utilizó el modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) para estudiar el volumen y diámetro de los poros

de los nanorreactores y la isoterma de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para cuantificar el área superficial de los mismos.

Previamente al análisis, las (0.1 g) fueron tratadas en vacío ( $10^{-3}$  torr) a una temperatura de 200 °C durante 1 hora utilizando un sistema de desgasificación de Quantachrome con la finalidad de remover gases adsorbidos sobre la superficie

#### 5.2.4. Espectroscopia de UV-Vis

En los análisis de UV-Vis de las muestras se distinguieron transiciones electrónicas en el régimen de las longitudes de onda en estudio: ultravioleta (UV 190-370 nm), visible (Vis 370-700 nm) y cercana al infrarrojo (NIR 700- nm). La reflectancia difusa se presenta cuando los materiales son regularmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

El equipo utilizado para este análisis fue un espectrofotómetro de UV-Visible Ava-Spec-ULS2048 equipado con una fuente de luz AvaLigth-DHS, una cámara de oscuridad modelo CUV-UV/VIS-TC que además nos permite controlar la temperatura y la agitación en la celda de medición. Para el análisis de las muestras de forma ex-situ (después del tratamiento), estas se colocaron en la celda de medición, ver figura (36). La celda de medición se encuentra conectada a una sonda de cuarzo que facilita la irradiación de la muestra con las longitudes de onda en el intervalo Ultravioleta y visible y al mismo tiempo toma lecturas de las mediciones efectuadas.

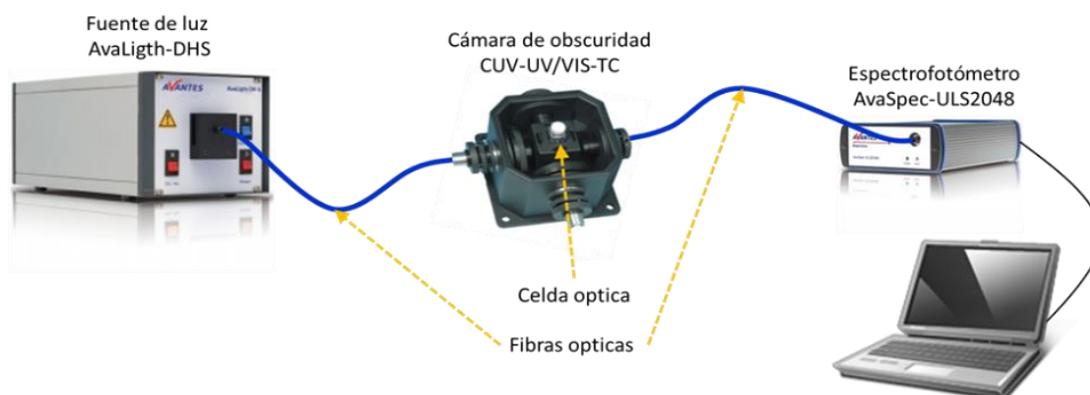


Figura 37. Configuración del equipo experimental utilizado para las mediciones por espectroscopia de UV-Vis en modo transmitancia.

### **5.2.5. Microscopía de transmisión electrónica y de barrido (TEM y STEM)**

El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (sin fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas. Las cuales producen una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en una pantalla o una placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales las cuales pueden hacer una caracterización estructural y química. Los electrones que interaccionan con la muestra se pueden clasificar en dos tipos: los transmitidos son aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente y los difractados que son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son aquellos que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra portan información sobre las características estructurales de ésta.

El microscopio electrónico cuenta con tres aperturas que realizan distintas funciones. La apertura condensadora nos permite obtener un haz electrónico más homogéneo, puesto que al no permitir el paso de los electrones que se han desviado bastante del eje óptico, reduce en gran medida la aberración cromática. La apertura colocada después de la lente objetiva es utilizada para permitir el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados, y el haz transmitido. Si la imagen es producida dejando pasar solo el haz transmitido, se dice que se observa una imagen de campo claro. El contraste de este tipo de imágenes es producido por diferencias de intensidades, ya que se han excluido los haces difractados: las regiones en las cuales se producen los haces difractados produce una imagen de campo oscuro. La apertura localizada en el plano-imagen de la lente objetiva se conoce como apertura de área selecta, nos permite seleccionar con alta precisión el área de donde se obtiene el patrón de difracción.

La microscopía de transmisión electrónica de barrido (STEM) es un modo de operación del TEM donde el haz de electrones hace una exploración a través de la muestra. La preparación de las muestras para realizar las observaciones por TEM es simple. Una

gota de la dispersión coloidal que incluye las nanoestructuras dispersada en propan-2-ol es depositada sobre una rejilla recubierta con una película de carbón suficientemente delgada para obtener un buen contraste. La estructura y tamaño de los núcleos de las cápsulas de los nanorreactores fueron determinadas por el análisis de las imágenes obtenida por los microscopios JEOL JEM-2100 y JEM-2100F, respectivamente. Para estimar el valor del diámetro promedio de los nanorreactores, así como el espesor y diámetro promedio de las cápsulas, más de 100 especímenes fueron considerados. El diámetro promedio ( $d_p$ ) de las partículas fue calculado usando la Ecuación 4), donde:  $x_i$  es el número de partículas y  $d_i$ , es el diámetro.

Ecuación 4. Fórmula para calcular tamaño promedio de los nanorreactores

$$d_p = \sum_i \frac{x_i d_i}{x_i}$$

#### 5.2.6. Actividad catalítica en la reducción de 4-nitrofenol

Los compuestos nitro-aromáticos producidos comúnmente durante la fabricación industrial de productos agroquímicos, colorantes y productos farmacéuticos se pueden reducir efectivamente a sus aminas aromáticas correspondientes en la presencia de NP's de diversos metales nobles, entre ellos el Au [87]. Debido a la importancia de los aminofenoles hay una demanda por la reducción catalítica directa de nitrofenoles. La reducción catalítica del 4-NF, considerado un compuesto cancerígeno, contaminante del agua, produce 4-aminofenol (4-AP), el cual es un intermediario en la preparación de varios fármacos (analgésicos y antipiréticos tales como el paracetamol, la acetanilina, fenacetina, etc.), es un agente reductor fuerte que se utiliza como un revelador fotográfico, también se utiliza como un inhibidor de la corrosión en pinturas y un agente anticorrosión-lubricante en combustibles para motores de dos tiempos, entre muchas otras aplicaciones importantes.

La reducción de 4-NF a 4-AP usando  $\text{NaBH}_4$  como fuente de hidrógeno ha sido adoptada como reacción modelo para evaluar la eficiencia catalítica de los catalizadores en la reducción de nitrocompuestos. Lo anterior puede atribuirse a sus principales ventajas: 1) la reacción procede a presión atmosférica en condiciones suaves de temperatura (incluso a temperatura ambiente); 2) fácil monitoreo por espectroscopía de UV-Vis; y, 3) el alto impacto de la reacción en la química fina y ambiental.

La ruta de reacción que actualmente es aceptada por la comunidad científica para la reducción de nitrocompuestos se publicó en 1898 por Haber. Existen dos rutas de reacción propuestas para formar los productos (ver Figura 38).

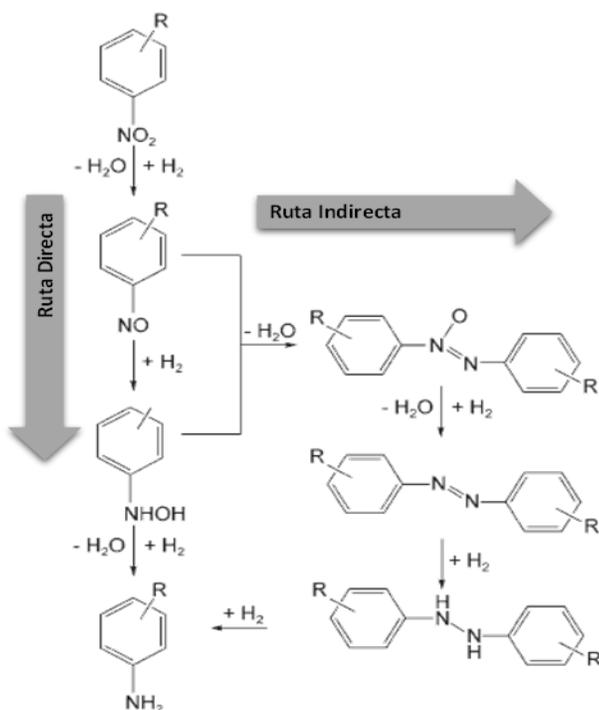


Figura 38. Rutas de reacción para la hidrogenación de nitrocompuestos a anilinas, propuestas por Haber en 1898.

La primera o ruta directa incluye la reducción consecutiva del grupo nitrato, iniciando con la reducción rápida del grupo nitrilo a nitroso y luego a hidroxilamina, para finalizar con su reducción lenta al derivado de anilina; y, 2) la ruta indirecta incluye la condensación de los intermediarios nitroso e hidroxilamina, para dar el compuesto azoxi, que secuencialmente se reduce al compuesto azo, hidrazo y finalmente al derivado de anilina, el paso más lento.

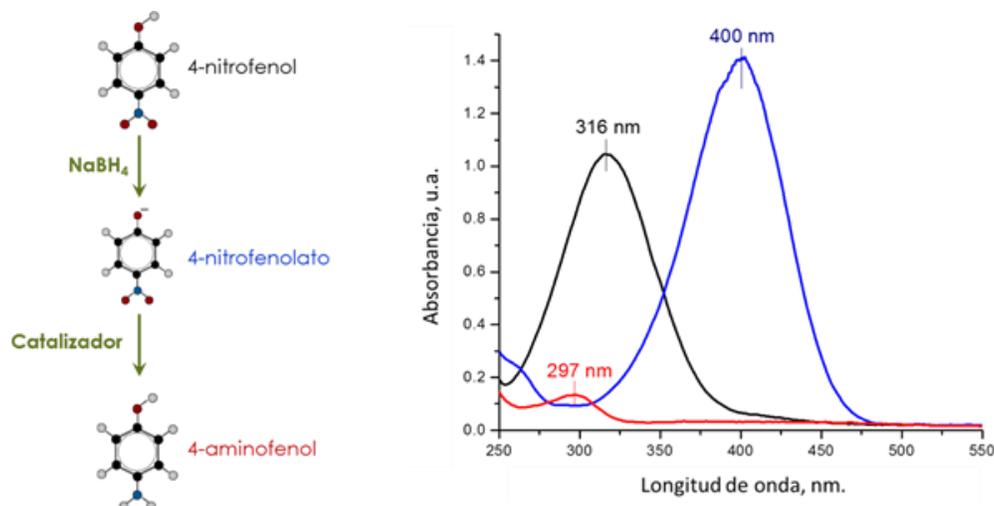


Figura 39. Izquierda: representación de la transformación de 4-NF a 4-NFt por su contacto con el  $\text{NaBH}_4$  y la reducción del 4-NFt a 4-AF en la presencia del catalizador. Derecha: espectros de UV-Vis de los componentes principales de la reacción de reducción de 4-NF a 4-AF: 4-NF en negro, 4-NFt en azul y 4-AF en rojo. Los espectros fueron tomados de soluciones acuosas a una concentración  $1 \mu\text{M}$ .

Datos experimentalmente han mostrado un fuerte pico de absorción de luz a 400 nm, el cual es el característico del ion 4-nitrofenolato (4-NFt) que aparece al mezclar el 4-NF con  $\text{NaBH}_4$  (ver Figura 39). En el caso del 4-NFt, la carga negativa sobre el oxígeno es deslocalizada a lo largo del anillo bencénico (efecto de conjugación) y se vuelve estabilizado por la resonancia [88]. La cinética de la reacción se puede estudiar mediante el monitoreo de la desaparición de la señal característica del ion 4-NFt y por la aparición de la señal a 300 nm, atribuido al producto 4-AF. Comúnmente, la reacción de la reducción de 4-NF con un exceso de  $\text{NaBH}_4$  se describe mediante la ley de velocidad de primer orden con respecto a la concentración de 4-NFt [89]. Por lo tanto, el valor de la constante de velocidad de reacción aparente se estima a partir de una pendiente lineal de la intensidad relativa del pico característico del 4-NFt ( $A/A_0$ ) en forma logarítmica, metodología aceptada en la literatura.

Las nanocápsulas y nanorreactores obtenidos fueron probados en la reacción de reducción de 4-NF con un exceso de  $\text{NaBH}_4$ , a temperatura controlada de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Principalmente se preparó una mezcla de reacción utilizando, una solución recién preparadas de 4-NF ( $0.01 \text{ mL}$ ,  $30 \mu\text{M}$ ) y  $\text{NaBH}_4$  ( $2.775 \text{ mL}$ ,  $1 \mu\text{M}$ ) fueron mezcladas en una celda de cuarzo (de  $1 \text{ cm}$  de paso de la luz, con volumen de  $3 \text{ mL}$ ) con agua

desionizada (0.1425 mL) dejándola en reposo por 15 minutos bajo agitación a 1100 RPM. Posteriormente con la ayuda de micropipeta, se inyectaron a la mezcla entre 0.028-0.1 mL ( $7.1 \times 10^{-3}$   $\mu\text{mol}$  de Au) una suspensión de nanorreactores o nanocápsulas con micropipeta, ésta última, fue previamente dispersada en ultrasonido durante 30 minutos antes de su inyección.

El progreso de la reacción se monitorea de forma in-situ por espectroscopia de UV -Vis en modo transmitancia, usando espectrofotómetro de UV-Visible Ava-Spec-ULS2048 (ver Figura 37). Los espectros fueron colectados cada 1 o 2 segundos hasta el consumo total del 4-NF correspondiente, según la desaparición de su señal característica a 400 nm en los espectros de UV-Vis. Para confirmar la reproducibilidad del nivel de actividad, los experimentos fueron repetidos tres veces.

Las pruebas de estabilidad fueron realizadas por la re-inyección de 4-NF (0.01 mL, 30  $\mu\text{M}$ ) al medio de reacción bajo el monitoreo continuo por UV-Vis. Para estandarizar las mediciones, el espectro final de la corrida de reacción, es considerado como el espectro de referencia para la siguiente corrida. Tras la adición de una nueva cantidad de reactivo, la señal de 4-NF a 400 nm recupera su nivel para después empezar a disminuir. El mismo procedimiento se realizó por hasta 10 corridas consecutivas en algunos casos. No hay re-inyección de los otros componentes de la reacción, salida del producto obtenido, ni limpieza del catalizador entre corridas. Éste protocolo se encuentra reportado en la tesis doctoral de Brenda Acostas [90].

## 6. Resultados

### 6.1. Caracterización de las cápsulas

#### 6.1.1. Estructura de las cápsulas

Las muestras obtenidas fueron evaluadas por medio del estudio de las micrografías de TEM. Los materiales obtenidos presentan una forma esférica en su totalidad confirmando que las gotas de partida son las que definen la forma del material sintetizado. De acuerdo con el contraste de las micrografías se concluyó que dichas esferas son huecas. Además, cada una de las esferas contiene una esfera interna del mismo material ubicado a un costado de la esfera externa. Este tipo de estructuras pueden ser definidas como  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$ , donde primera palabra indica el material de la esfera interna; el prefijo “-@” (guion arroba) indican la presencia de espacio vacío entre la esfera interna y la esfera externa; el “@” indica la presencia de una cápsula; la palabra después del símbolo @ indica el material de la cápsula.

Por medio del análisis estadístico de las micrografías de TEM se estimaron los valores promedios del diámetro externo de la cápsula, el espesor de la pared, así como el diámetro de la esfera interna. Los valores obtenidos se muestran en la tabla (11).

Estudios reportados mencionan que la concentración del precursor es uno de los factores más importantes en la formación de esferas huecas [33; **Error! Marcador no definido.**]. En la Figura 40), se muestran las micrografías típicas de las cápsulas de óxido de hierro obtenidas en este trabajo con diferente concentración de precursor ( $7\mu\text{M}$ ,  $4\mu\text{M}$  y  $3\mu\text{M}$ ).

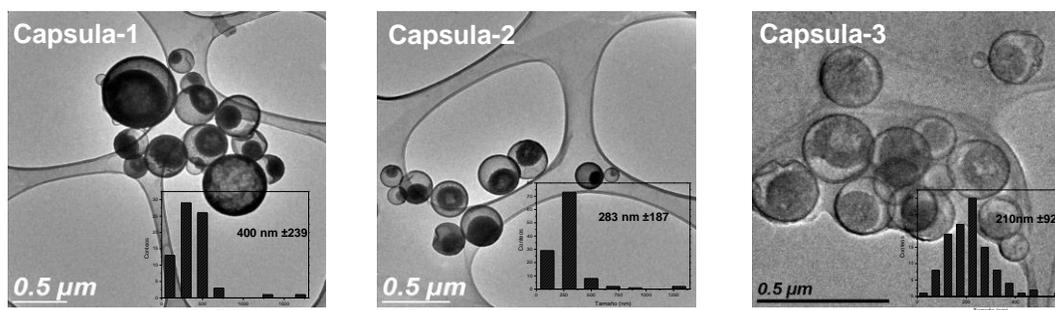


Figura 40. Micrografías de TEM para  $\text{@Fe}_2\text{O}_3$  obtenidas y distribución de valores de diámetro externo; de izquierda a derecha se muestran las imágenes para diferentes concentraciones de precursor del óxido de hierro ( $7\mu\text{M}$ ,  $4\mu\text{M}$  y  $3\mu\text{M}$ ), respectivamente.

El análisis estadístico realizado a las micrografías de TEM demostró que la disminución de la concentración de precursor desde 7  $\mu\text{M}$  a 3  $\mu\text{M}$  resultó en el cambio del diámetro promedio de la cápsula desde 400  $\pm$ 239 nm a 210  $\pm$ 92 nm, ver histogramas en Figura 40). La gota cambia su volumen durante su paso por reactor debido a la evaporación de agua. Este proceso provoca aumento en la concentración del precursor en la superficie de la gota. Se propone que el inicio del proceso de formación de la corteza de la nanoesfera está determinado por una concentración de precursor específica sobre la superficie de la gota. Es claro que para diferentes concentraciones de precursor iniciales se alcanza la concentración de precursor adecuada para formación de nanoesfera a diferentes volúmenes de las gotas y eso resalta en diferentes diámetros de las nanoesferas finales.

La distribución de los valores no es estrecha, es decir hay nanoesferas en un intervalo amplio de tamaños desde 100 nm a 1  $\mu\text{m}$ . Esta distribución está relacionada con la coagulación parcial de las gotas primarias de precursor en la cámara del atomizador.

Tabla 11. Diámetro y espesor promedio de nanoesferas de óxido de hierro en función de la concentración de precursor.

Muestra	Concentración de nitrato de amonio férrico ( $\mu\text{M}$ )	Espesor típico de la esfera externa (nm)	Diámetro promedio de la esfera externa (nm)	Diámetro promedio de esfera interna (nm)
Cápsula -1	7	5	400	180
Cápsula -2	4	5	280	169
Cápsula -3	3	5	210	162

Por otro lado el espesor de la corteza de las nanocápsulas  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  no mostro cambios significativos respecto al cambio de la concentración del precursor (ver tabla 12 y Figura 41). El volumen de la gota precursora en el momento de formación de la nanoesfera es diferente para diferentes concentraciones iniciales mientras que la distribución de precursor en estas gotas es similar. Esto explica la ausencia de cambios significativos en el tamaño del espesor de la corteza de la nanoesfera. Por otro lado, es importante notar que es difícil estimar el espesor de la cápsula por baja resolución del contraste en zona fronteriza de la nanoesfera en las imágenes de TEM.

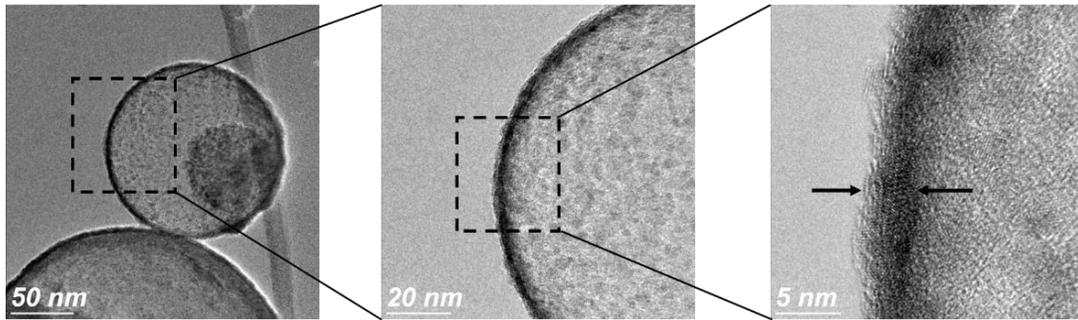


Figura 41. Micrografía de TEM a diferente resolución para la estimación del espesor de la coraza de la cápsula de óxido de hierro.

### 6.1.2. Estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD)

La cristalinidad del material de las nanoesferas se estudió mediante la difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés). La comparación de las fichas cristalográficas existentes en la literatura con el difractograma obtenido se ilustra en la Figura 43), donde; las fichas cristalográficas para magnetita y maghemita están señaladas ( $\blacktriangle$ ,  $\bullet$ ), respectivamente. Los picos con baja intensidad corresponden a refracciones con índices de Miller (311) y (400), correspondiente a la fase espinela del óxido de hierro. Las fases de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) se caracterizan con fichas cristalográficas similares [91]. Por otro lado, los picos experimentales anchos indican el carácter amorfo del material. Por esta razón es muy difícil identificar la presencia de diferentes fases de óxido de hierro en las nanoesferas. La muestra sintetizada mostro propiedades magnéticas al aplicar un campo magnético externo, Figura 42). Dado que la muestra presento propiedades magnéticas a temperatura ambiente y es de un color rojo marrón (característico para fase maghemita) se puede proponer que las nanoesferas presentan la fase maghemita.

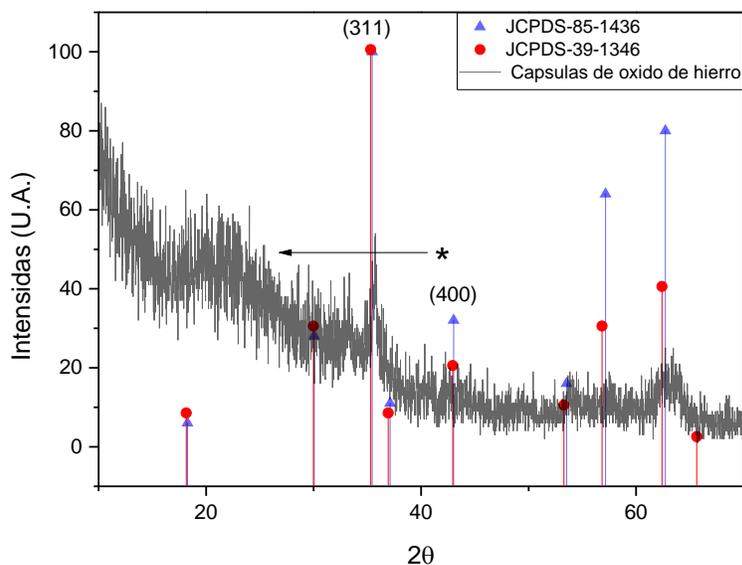


Figura 42. Difractograma de las esferas huecas (curva en gris) y las posiciones de las señales de la ficha cristalográfica para magnetita y maghemita de la base de datos PCPDFWin se representan con (▲ y ●), respectivamente.

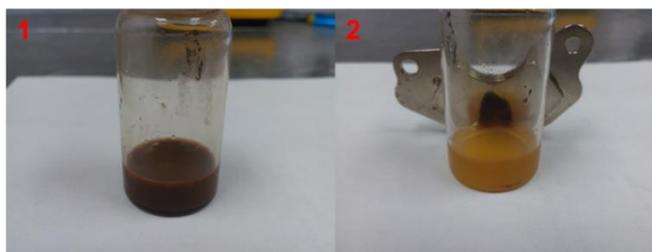


Figura 43. Muestra de óxido de hierro recién preparada por SP (1) y muestra de óxido de hierro recién preparada en contacto con campo magnético (2).

La señal que aparece a los  $20^\circ$  ( $2\theta$ ) en forma de joroba indicada (\*), posiblemente representa carbono residual como resultado de la descomposición no completa de los precursores utilizados en la síntesis. El estudio por otras técnicas se podría identificar la diferencia entre las fases de óxido de hierro aquí mencionadas.

### 6.1.3. Caracterización de nanoesferas por FTIR

Las nanoesferas  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  se estudiaron por medio de la espectroscopia infrarroja (FTIR) para establecer la naturaleza de la fase del óxido de hierro. La fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de acuerdo a la literatura, se caracteriza con bandas de absorción entre  $575$  y  $425\text{ cm}^{-1}$  [91] y la magnetita se caracteriza con bandas de absorción en  $582$  y  $640\text{ cm}^{-1}$  [92].

El espectro de FTIR para las nanoesferas recién preparadas presentó adsorción fuerte dentro del intervalo de 3660 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , tres picos a 2964, 2925 y 2856  $\text{cm}^{-1}$ , un pico a 2333  $\text{cm}^{-1}$  y un pico a 2221  $\text{cm}^{-1}$  y adsorción poco estructurada desde 1720 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción entre 3500 y 3200  $\text{cm}^{-1}$  son característicos de vibraciones de estiramientos de -OH, lo cual es de esperarse ya que los materiales obtenidos fueron lavados en alcohol isopropílico para facilitar su recuperación, (ver Figura 44). La presencia de alcohol se confirmó por la presencia de tres picos a 2964, 2925 y 2856  $\text{cm}^{-1}$ , característicos para grupos CH de alcohol. La banda de adsorción a 2221  $\text{cm}^{-1}$  refleja la presencia de CO adsorbido sobre las nanoesferas [93]. Las bandas de absorción de óxido de hierro no son detectables en la muestra recién preparada debido a la presencia de residuos de la síntesis.

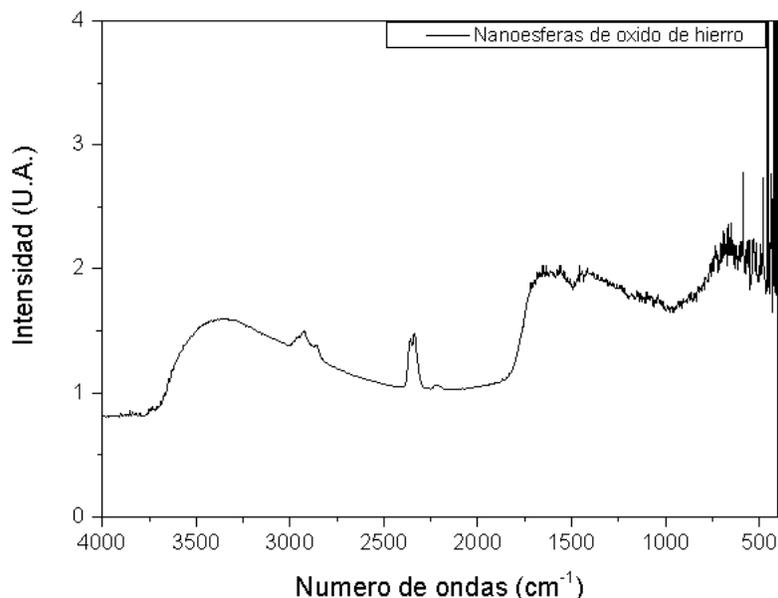


Figura 44. Espectros FTIR de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  recién preparadas.

Para eliminar las impurezas presentes en las nanoesferas las muestras se sometieron a tratamientos térmicos a 300°C en vacío y 500 °C en flujo de aire. Después del tratamiento a 300 °C en vacío, el espectro de FTIR (ver Figura 45, espectro B) muestra una clara disminución en la intensidad de las bandas entre 3500 y 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Otras bandas de baja intensidad aparecieron entre 458 y 565  $\text{cm}^{-1}$  que pueden relacionarse al modo de vibración de estiramiento Fe-O y de flexión comparativamente a las de la fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [94] (ver Figura 45 derecha, espectro B). Para las nanoesferas calcinadas a 500°C en

flujo de aire aparecieron dos bandas a 440 y 530  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales, probablemente, correspondan a un ordenamiento parcial en las posiciones octaédricas de la estructura de maghemita (ver Figura 45-C derecha) [95]. La aparición de bandas características del óxido de hierro después de los tratamientos térmicos confirmo la eliminación de los residuos de la síntesis.

De acuerdo del estudio por FTIR la fase predominante en las nanoesferas  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  es la maghemita. Para complementar el estudio de las nanoesferas es necesario la aplicación de otras técnicas.

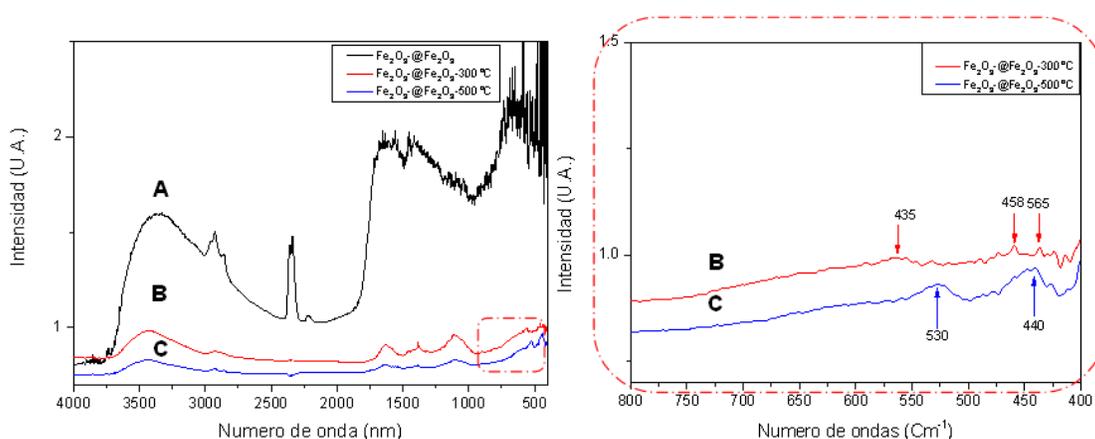


Figura 45. Espectros de FTIR de nanoesferas  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  después de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: A) Nanoesferas recién preparadas, B) 300°C en vacío y C) 500°C en flujo de aire (Izquierda). Inserción de espectros A, y B de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  en intervalo de 800 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (Derecha).

#### 6.1.4. Propiedades ópticas de las cápsulas

El estudio realizado por espectroscopia de UV-Visible de las muestras de nanoesferas recién preparadas mostro dos señales intensas, ver la figura (45). Señales a 350 y a 542 nm son parecidas con las señales características de la maghemita (340 nm) [96]. El ligero corrimiento de las señales podría marcarse por la presencia de las fases  $\gamma$ -y  $\beta$ -maghemita. En realidad, la tercera señal alrededor de 542 nm confirma la presencia de la fase de  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [96].

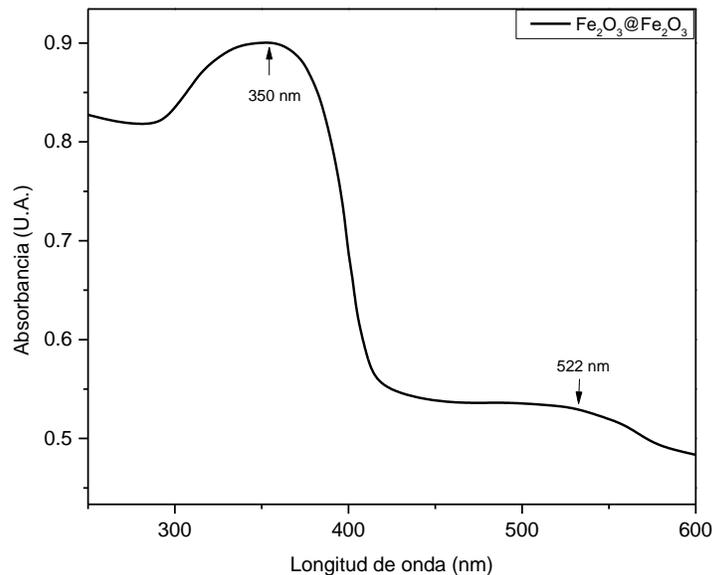


Figura 46. Espectro UV-Vis de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  nanoesferas recién preparadas

La comparación de los espectros de UV-Vis de nanoesferas después de los tratamientos se muestran en Figura 47), donde las nanoesferas recién preparadas se muestran ( $\square$ ), las nanoesferas después del tratamiento a 300 °C en vacío ( $\circ$ ) y las nanoesferas después del tratamiento a 500°C en flujo de aire ( $\Delta$ ).

Las nanoesferas después el tratamiento a 300°C mostraron la presencia de dos bandas de absorción entre 360 y 560 nm. Estas señales se pueden relacionar con la banda de absorción de la fase de  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ver Figura 47). Por otro lado, después del tratamiento a 500 °C en flujo de aire, las señales sufren pocos cambio, observando dos bandas en 358 y 546 nm, ver Figura 47). Esta banda coincide con la banda característica de la fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [96, 97].

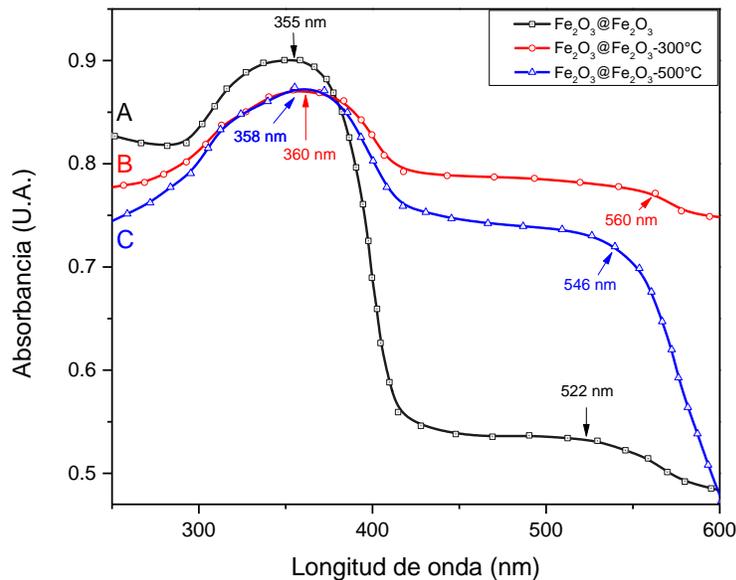


Figura 47. Espectros de Uv-Vis de nanoesferas  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  después de diferentes tratamientos térmicos: A) recién preparadas, B) 300°C en vacío y C) 500°C en flujo de aire.

### 6.1.5. Morfología de las cápsulas

La morfología de las nanoesferas de óxido de hierro se caracterizó por la adsorción térmica de  $\text{N}_2$ . Los datos obtenidos para las nanoesferas  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  después del tratamiento a 300°C en vacío se muestran en la Figura 48). Este material exhibe un tipo de isoterma de adsorción-desorción tipo IV distinguida para materiales mesoporosos. Por otro lado, en el diagrama de distribución de diámetro de poros, es claro ver 3 diferentes valores característicos para microporos y mesoporos: a 1 nm, a 1.2 nm y 4.7 nm (ver Figura 48 inserción). Los poros con diámetro promedio de 4.7 nm presentan una mayor contribución (de acuerdo al volumen adsorbido). La ausencia de poros con diámetro de 30-50 nm nos indica la ausencia de aglomeración de las nanoesferas. Además, por la forma de la histéresis (existe gran diferencia entre las curvas de adsorción y desorción en intervalo de 0.5 a 0.9 de presión relativa) es posible plantear que los poros están completamente conectados con el interior de las nanoesferas. El diámetro de los poros (4.7nm) es comparable con el espesor de la corteza de la nanoesfera (ver sección 6.1.1).

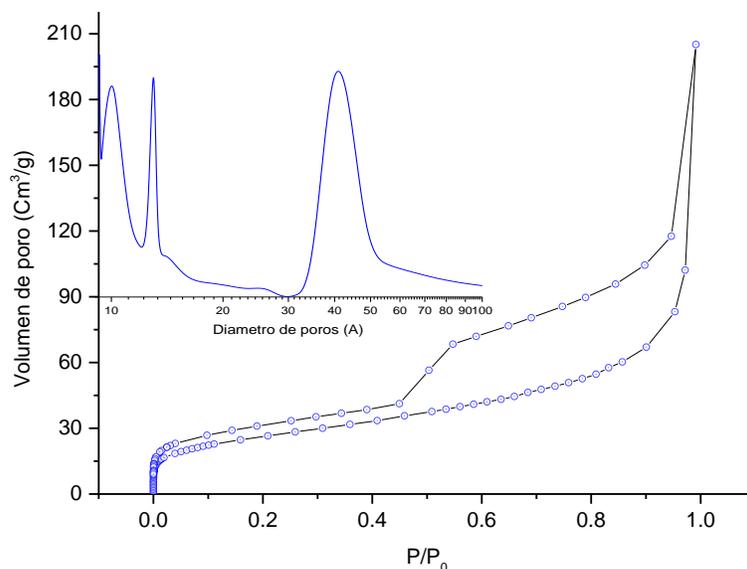


Figura 48. Isotherma de adsorción - desorción de N<sub>2</sub> en nanoesferas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recién preparadas y tratadas a 300°C en vacío. Inserción muestra la distribución de diámetro de poros.

### 6.1.6. Actividad catalítica de las cápsulas

Las nanoesferas recién preparadas se estudiaron en la reacción de reducción de 4-NF a 4-AF con un exceso de NaBH<sub>4</sub> a temperatura de 25°C, monitoreada por espectroscopia de UV-Vis *in situ* de acuerdo al arreglo experimental mostrado en la Figura 37 pag-45). El monitoreo de la reducción de 4-NF se presenta en la Figura 49), donde se muestra los espectros obtenidos durante la reacción catalítica (ver Figura 49-izquierda) y cambio de la intensidad de las señales características de 4-NFt a 400 nm y de 4-AF a 300 nm respecto al tiempo de reacción (ver Figura 49-derecha). Observando que al paso del tiempo (1hr) las nanoesferas de óxido de hierro no presentan conversión significativa de 4-NFt con la formación de producto 4-AF. Sin embargo, se observó ligera disminución en la intensidad de la señal característica del 4-NFt a 400 nm, lo cual puede ser causada por adsorción parcial del 4-NFt sobre la superficie de las nanoesferas. Estudios recientes confirman que óxido de hierro presenta la capacidad de adsorción de 4-NF [ 98]. Esto último tiene un papel importante en la reducción catalítica de 4-NF en la presencia de nanorreactor con cápsula de óxido de hierro por aumento de la concentración local de 4-NF cerca de sitios activos, presentado en [99].

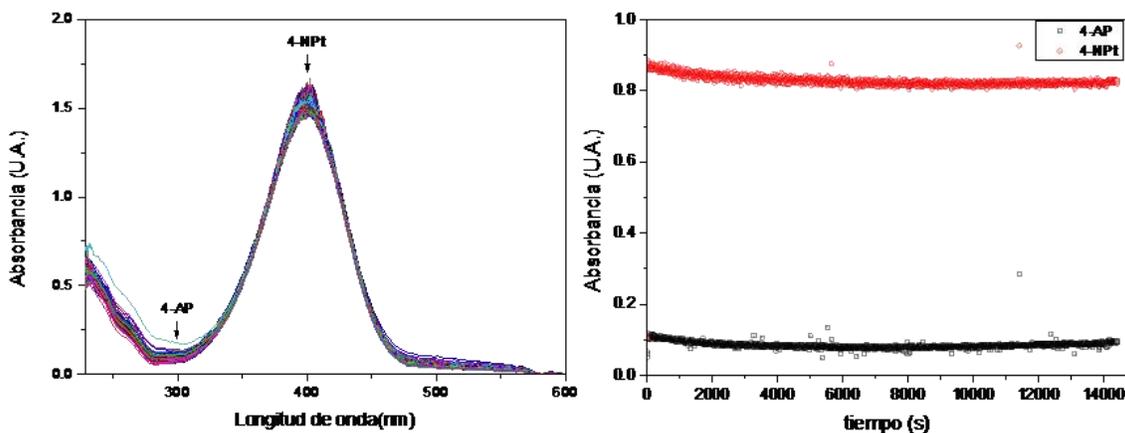


Figura 49. Espectros de UV-Vis *in situ* (Izquierda) colectados durante el contacto (1 hr) de las nanoesferas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{@Fe}_2\text{O}_3$  con la mezcla acuosa de reacción (4  $\mu\text{L}$  de agua, 0.01  $\mu\text{L}$  de 4-NF (30  $\mu\text{M}$ ), 3.7 mL de  $\text{NBH}_4$  (1  $\mu\text{M}$ ) y 0.0014 mg de Nanoesferas) colectada durante 1hr. Cambios de la intensidad de los picos centrados a 300 nm y 400 nm característicos para 4-AF y 4-NFt, respectivamente (derecha).

## 6.2. Caracterización de nanorreactores recién preparados

Los nanorreactores con especies de diferentes metales (Au, Pd y Au-Pd) fueron preparados variando la concentración y naturaleza de reductor (citrato de sodio o su mezcla con Tetrakis (hidroximetil) fosfonio cloruro) para afectar el proceso de reducción de precursor de las especies metálicas y manipular su tamaño. El contenido de metal en un nanorreactor fue  $1.93 \times 10^{-19}$  mol (Au) y  $4.91 \times 10^{-19}$  mol (Pd), respectivamente. Esto corresponde al contenido de metales (en peso) en las muestras de nanorreactores 0.045% (Au) y 0.06% (Pd) con balance de óxido de hierro.

### 6.2.1. Estructura de nanorreactores

La estructura de los nanorreactores sintetizados con la variación de reductor químico se evaluó por medio de TEM y STEM.

Es posible asumir que todos los nanorreactores preparados por esta técnica presentan una estructura parecida a las de nanoesferas presentadas en la sección 6.1.1.

La adición de precursor de las especies metálicas y del reductor resulto en cambios de tamaños de las nanoestructuras comparando con las nanoesferas discutidas en la sección 6.1.1. Por ejemplo, en el caso de la relación entre el precursor de oro y el citrato de sodio (1:1 en peso) se observó un ligero aumento del diámetro externo promedio de nanoesfera (ver Figura 50 y Figura 40).

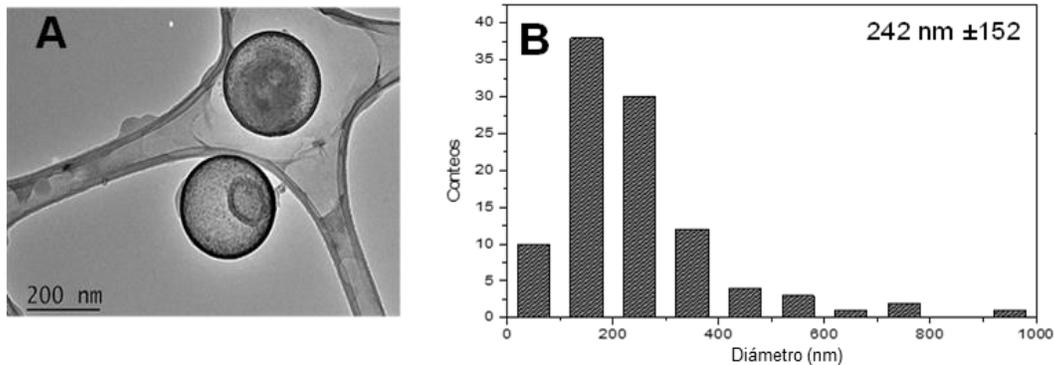


Figura 50. Micrografía TEM de nanorreactor (Au)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  con relación en peso (1:1) de precursor de oro y citrato de sodio (Izquierda) y distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de TEM (derecha).

El aumento de la concentración del citrato de sodio (relación en peso entre el precursor de oro y el citrato de sodio fue 1:2) aumentó el diámetro externo de la nanoesfera (ver Figura 51).

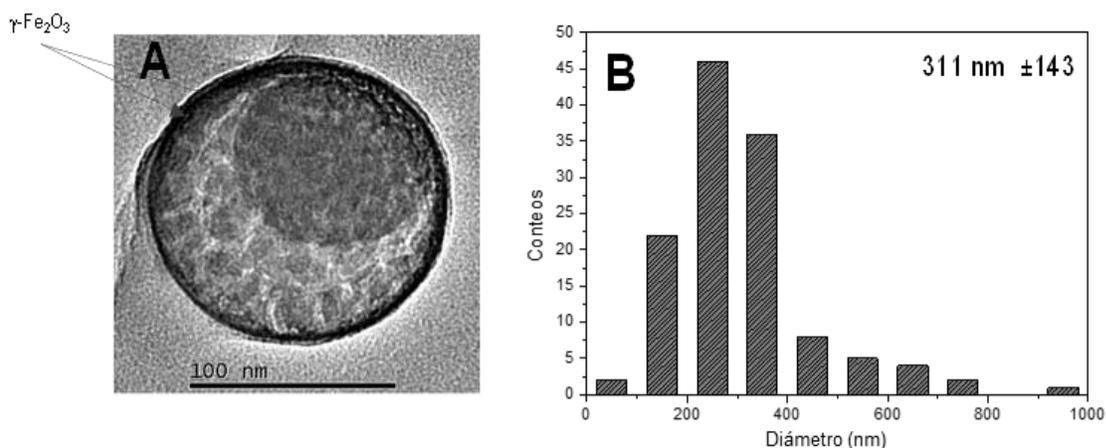


Figura 51. Micrografía TEM de nanorreactor (Au)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  con relación (1:2 en peso) entre el precursor de oro y el citrato de sodio (Izquierda) y la distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de TEM (derecha).

Además, el cambio en la concentración del reductor afectó al espesor de la corteza de las nanoesferas. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Diámetro y espesor promedio de nanorreactores vs concentración de reductor químico

Muestra	Relación entre el precursor de oro y el citrato de sodio (en peso)	Espesor de la cápsula (nm)	Diámetro externo (nm)
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:2	8	311
Au/ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1	11	242

El tamaño de las nanoesferas está relacionado con el volumen de la gota precursora, así como con el proceso de la formación de las nanoesferas. El volumen de la gota, por su lado, depende de la tensión superficial de la gota, densidad de la solución precursora y frecuencia de atomización. En todos los experimentos se utilizó la misma frecuencia de atomización (2.4 MHz). Por uso de soluciones diluidas se consideró que la densidad de solución precursora es prácticamente igual a la densidad de agua. Por otro lado, la adición de la sal precursora y particularmente el citrato de sodio, agente tenso activo, puede modificar la tensión superficial de la gota y, como consecuencia, el volumen de la gota. Además, el cambio de la concentración precursora puede afectar el proceso de la formación de las nanoesferas.

Tomando en cuenta los valores presentados en la tabla (13), es posible estimar el volumen del material de la nanoesfera y por último el volumen y diámetro promedio de la gota precursora con bajo y alto contenido de reductor. De acuerdo a las estimaciones realizadas, el volumen de la gota no depende del contenido del reductor para las condiciones antes mencionadas. Por lo tanto, el cambio en el diámetro y espesor de la corteza con aumento del contenido de reductor, puede relacionarse con el efecto del reductor a la velocidad de formación de partículas de óxido de hierro, los cuales forman la estructura final. Alta concentración de reductor (agente tenso activo) aumenta la concentración de precursor de óxido de hierro en la superficie de la gota y provoca formación temprana de las nanoesferas. Entonces, las nanoesferas con mayor contenido de reductor se caracterizan con mayor diámetro externo.

La siguiente etapa del análisis es la identificación de las especies metálicas en las nanoesferas. En la Figura 52 (izquierda) se muestra la imagen típica del nanorreactor (Au)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -@ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en campo oscuro. Esta imagen se caracteriza por la presencia de puntos brillantes en toda la zona de la nanoesfera (marcados con flechas). Estos puntos pueden relacionarse con la presencia de especies de alta densidad: nanopartículas de oro o cristales de óxido de hierro de alta cristalinidad. Para distinguir entre las nanopartículas de oro y cristales de óxido de hierro se llevaron a cabo las mediciones en contraste Z, ver Figura 52 (derecha). Las mediciones en contraste Z reveló la desaparición de dichos puntos. La desaparición de estos puntos brillantes nos permite proponer que ellos pertenecen a cristales de óxido de hierro de alta cristalinidad.

Es claro ver que por el estudio convencional de TEM no es fácil encontrar las nanopartículas de oro, posiblemente por su tamaño subnanométrico. Para distinguir entre los diferentes elementos de las nanoesferas (especies metálicas, material de la cápsula) es necesario realizar estudios más avanzados como la técnica EDX, la cual permite llevar a cabo el análisis químico y elemental de nanorreactores.

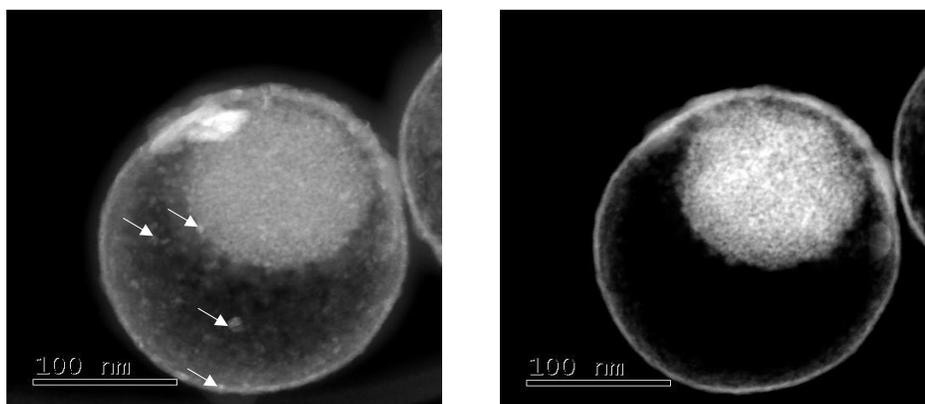


Figura 52. Imágenes típicas de STEM para nanorreactor (Au)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -@ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : Campo Oscuro (izquierda) y Contraste Z (derecha).

La imagen de STEM y los mapas elementales correspondientes de Au, O y Fe para (Au)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -@ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanorreactor con relación entre el precursor de oro y el citrato de sodio 1:1 en peso, se presentan en la Figura 53). Es fácil distinguir, que el mapa de Au, O y Fe reproduce exactamente la imagen de STEM del nanorreactor. En base de este estudio

se puede concluir que los tres elementos están dispersados de igual manera en el volumen del nanorreactor. El mapeo de Au nos permite proponer que las especies de Au se caracterizan por tamaño subnanométrico dispersados uniformemente.

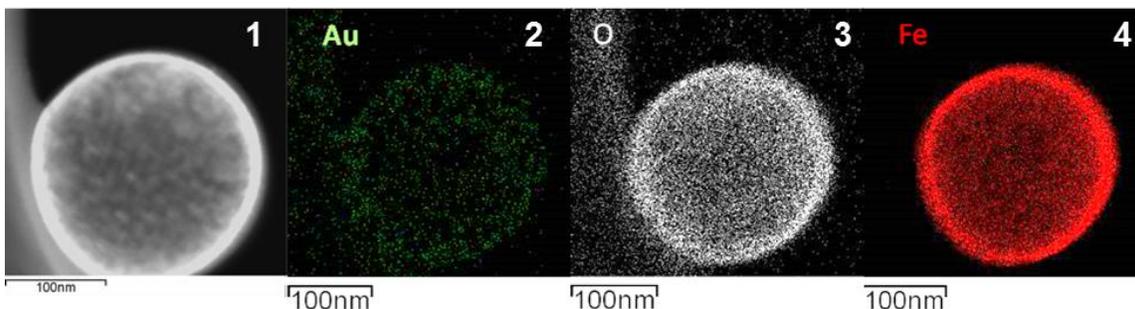


Figura 53. La micrografía de STEM en campo oscuro (1), acompañada por el mapeo químico de Au (2), O (3) y Fe (4) para el nanorreactor (Au) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El escaneo lineal para la misma muestra del nanorreactor (Au) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ilustra en la Figura 54). Los perfiles de O y Fe corresponden a la distribución de dichos elementos en la nanoesfera del nanorreactor. La misma forma del perfil de Au nos indica que las especies de Au están localizadas en la parte interior de la corteza del nanorreactor (Au) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

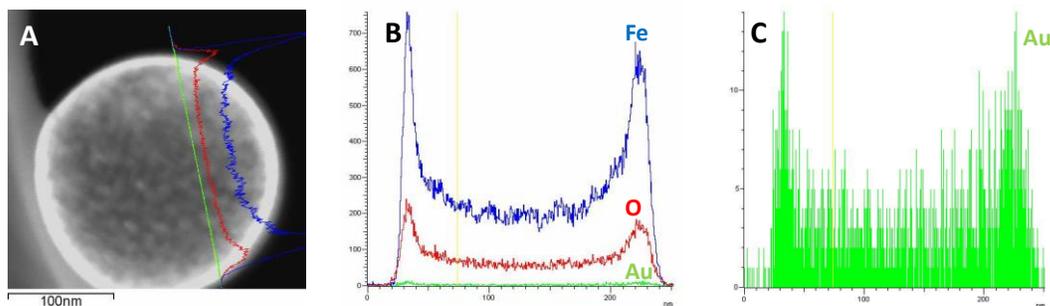


Figura 54. El escaneo lineal para la muestra de nanorreactor (Au) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A) línea de análisis de la parte transversal. B) Perfiles de Au, Fe y O por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea y C) Perfil de Au en otra escala.

En el caso de los nanorreactores que contienen también una esfera interna de óxido de hierro ubicado en el interior de la nanoesfera presentan una localización adicional de las especies de oro. La imagen de STEM y los mapas elementales correspondientes de Au, O y Fe para nanorreactor (Au) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con relación entre el precursor de oro y el citrato de sodio 1:2 en peso, se presentan en la Figura 55). De igual manera, los mapas

de O y Fe reproducen la imagen de STEM, confirmando que la corteza y nanoesfera interna tienen la misma naturaleza química ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). La intensidad del mapeo químico de Au es relativamente inferior a la de Fe y O por su bajo contenido molar. Por otro lado, el mapa de Au mostró una localización de las especies de Au en la parte interior de la corteza y sobre la nanoesfera interna del óxido de hierro, ver Figura 55-2).

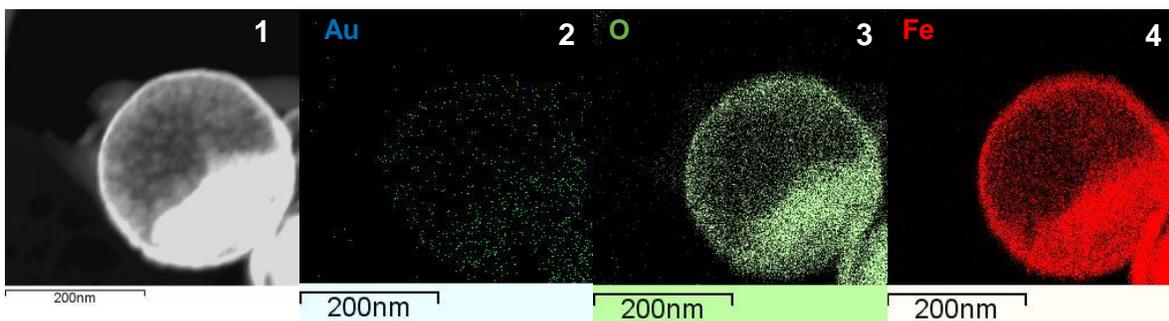


Figura 55. La imagen de STEM en campo oscuro (1), acompañada por el mapeo químico de Au (2), O (3) y Fe (4) para el nanorreactor (Au)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -@ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

El escaneo lineal, ver Figura 56), confirmó la conclusión anterior. El perfil de Au coincide con los perfiles de O y Fe.

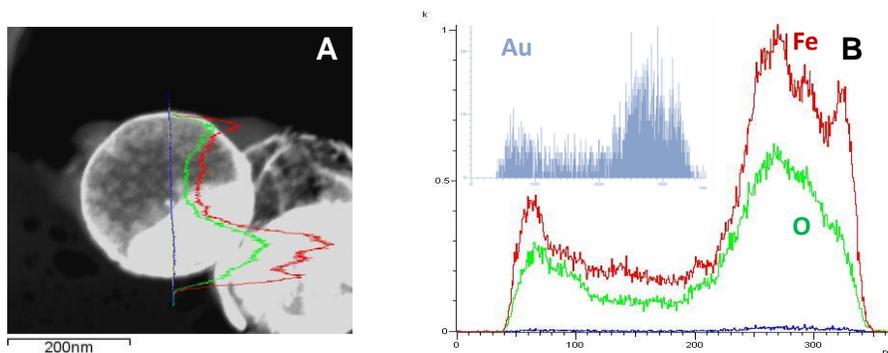


Figura 56. El escaneo lineal para la muestra de nanorreactor (Au)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -@ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A) línea de análisis de la parte trasversal. B) Perfiles de Au, Fe y O por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea. Inserción el perfil de Au en otra escala.

También, la dispersión de las especies de oro se analizó de manera puntual. Se eligieron 3 zonas características del nanorreactor: zona 1; corteza del nanorreactor, zona 2; espacio vacío dentro del nanorreactor y zona 3; la nanoesfera interna del nanorreactor, (ver Figura 57 Izquierda). La zona de análisis 1 mostro una mayor concentración de las especies de oro respecto a las zonas 2 y 3, indicando que las especies de oro están

localizadas en la nanoesfera interna y una cantidad sobre la parte interna de la corteza del nanorreactor.

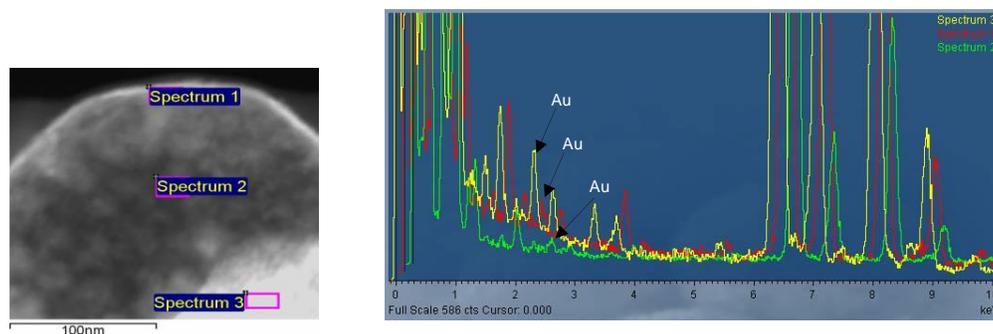


Figura 57. Análisis puntal de nanorreactor relación en peso (1:2) con especies de oro, izquierda; zona de análisis y derecha; resultado de EDS para los 3 punto de análisis.

Este tipo de estructuras pueden ser definidas como  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3\text{-@Au/Fe}_2\text{O}_3$ , donde la primera palabra indica el material de las NP's soportadas en la nanoesfera interna; el prefijo “-@” indica la presencia de espacio vacío entre la nanoesfera interna y la esfera externa; el “@” indica la presencia de una cápsula; la palabra después del símbolo @ indica el material de la cápsula (ver Figura 58).

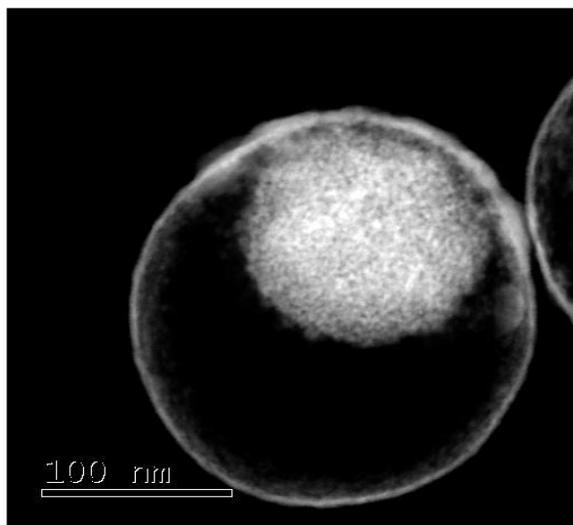


Figura 58. La micrografía de STEM de nanorreactor  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3\text{-@Au/Fe}_2\text{O}_3$  en campo oscuro.

La adición de un nuevo precursor de las especies metálicas y del reductor resulto en cambios de tamaños de las nanoestructuras como se discutió al inicio de esta sección. Por ejemplo, en el caso de la adición de precursor de paladio con relación de precursor

metálico y citrato de sodio 1:1 en pesos, se observó un ligero aumento del diámetro externo promedio de la nanoesfera y del espesor de la corteza de las nanoesferas (ver Figura 59).

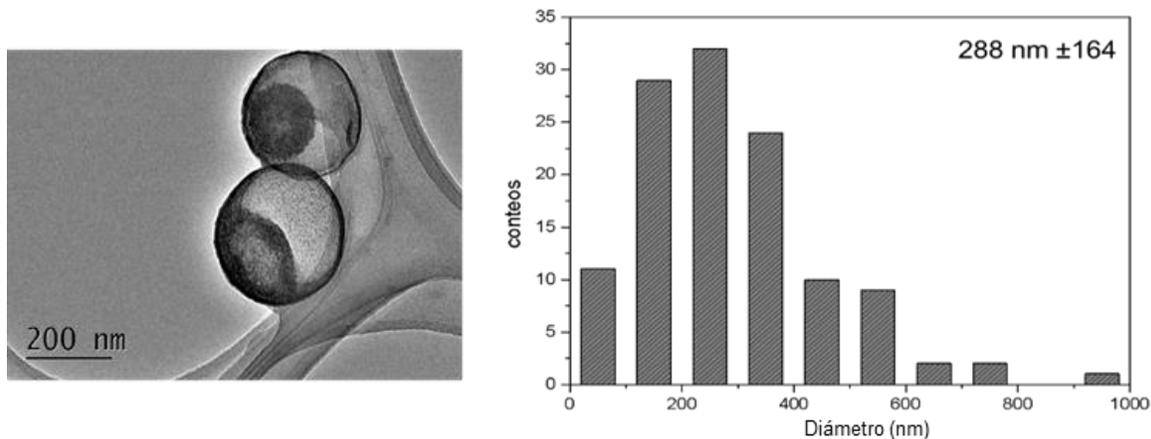


Figura 59. Micrografía TEM de nanorreactor (Pd)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  con relación en peso (1:1) de precursor de paladio y citrato de sodio (Izquierda) y distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de STEM (derecha).

Se encontró, que la ubicación de las especies de Pd en los nanorreactores basados en Pd es similar con la de especies de Au en nanorreactores  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3\text{-@Au/Fe}_2\text{O}_3$ . La imagen de STEM y los mapas elementales correspondientes de Pd, O y Fe para (Pd)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  nanorreactor con relación de precursor de paladio y citrato de sodio 1:1 en peso, se presentan en la Figura 60). La intensidad del mapa químico del paladio es similar a los de hierro y oxígeno. Por otro lado, el mapa de Pd muestra una distribución de las especies de Pd en toda la zona del nanorreactor (ver Figura 60-2).

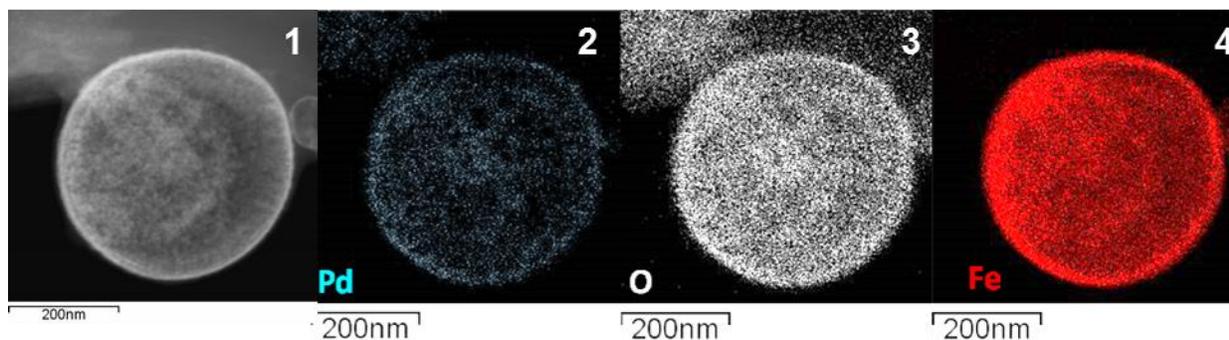


Figura 60. Mapeo químico elemental de los nanorreactores con núcleo de Pd y corteza de óxido de hierro. La imagen de STEM en campo oscuro representa la zona de análisis (1), acompañada por los mapas resultantes para Pd (2), O (3) y Fe (4).

El escaneo lineal (ver Figura 61) confirmó la conclusión anterior. El perfil de Pd coincide con los perfiles de oxígeno y hierro.

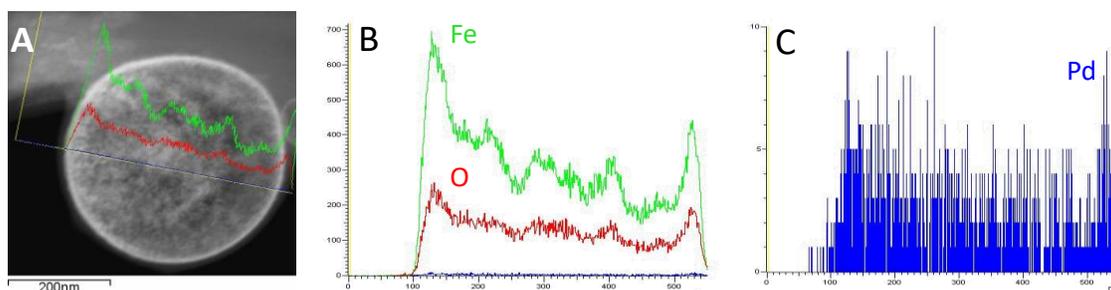


Figura 61. A): representación del escaneo en línea de la parte trasversas de (Pd)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$ . B): Perfiles de Pd, Fe y O por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea y C) Perfil de Pd, por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea aumentado.

Igualmente, que en  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3\text{-@Au/Fe}_2\text{O}_3$  nanorreactor, la dispersión de las especies de Pd se analizó de manera puntual. Se eligieron 3 zonas características del nanorreactor (ver Figura 62-izquierda). El contenido de Pd, así como de O y de Fe, se presentan en la Figura 62 derecha). En base del análisis del contenido de especies en tres zonas selectas del nanorreactor basado en Pd, se concluyó que las especies de Pd están localizadas de igual forma que las de Au en los nanorreactores  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3\text{-@Au/Fe}_2\text{O}_3$ . Por lo tanto, la estructura para este tipo de nanorreactor se define como  $\text{Pd/Fe}_2\text{O}_3\text{-@Pd/Fe}_2\text{O}_3$ .

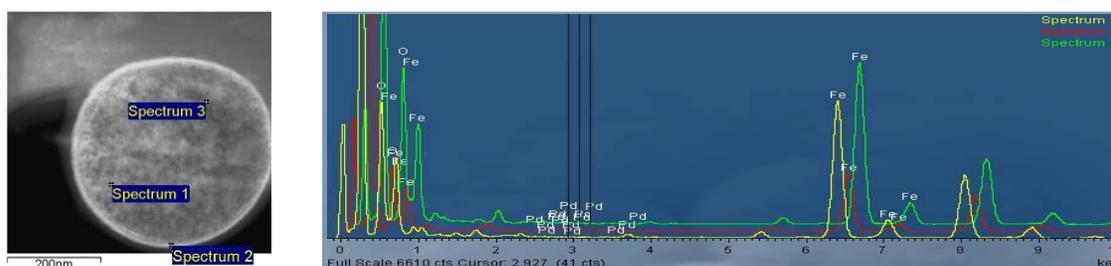


Figura 62. Análisis puntual de nanorreactor  $\text{Pd/Fe}_2\text{O}_3\text{-@Pd/Fe}_2\text{O}_3$  sintetizado con relación en peso entre el precursor de especies de Pd y citrato de sodio 1:1. (izquierda) zona de análisis y (derecha) resultados de EDS para los 3 puntos del análisis.

El cambio del precursor de las especies de Au al precursor de las especies de Pd no afectó significativamente a la estructura de nanorreactor final.

Los nanorreactores que contienen la mezcla de las especies metálicas de Au y Pd fueron estudiados por la técnica convencional de STEM. Por el estudio de múltiples imágenes

de STEM, se encontró que las nanoesferas con especies bimetálicas presentan una estructura similar a las discutidas en la sección 6.1.1 (ver Figura 63).

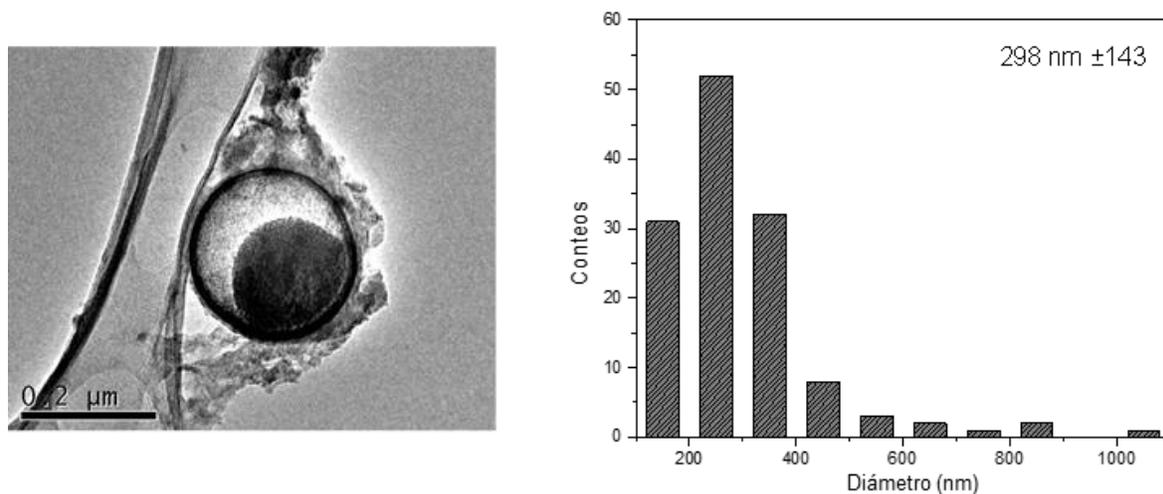


Figura 63. Micrografía TEM de nanorreactor (Au-Pd)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  con relación en peso (1:1) de precursor de paladio y citrato de sodio (izquierda) y distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de STEM (derecha).

De igual manera que en caso de los nanorreactores de  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3\text{-@Au/Fe}_2\text{O}_3$  el aumento de la concentración del citrato de sodio (relación en peso entre el precursor de especies metálicas y citrato de sodio 1:2) provocó incremento en el diámetro externo de las nanoesferas (Figura 64) así como, en el espesor de la corteza del nanorreactor (ver Tabla 13).

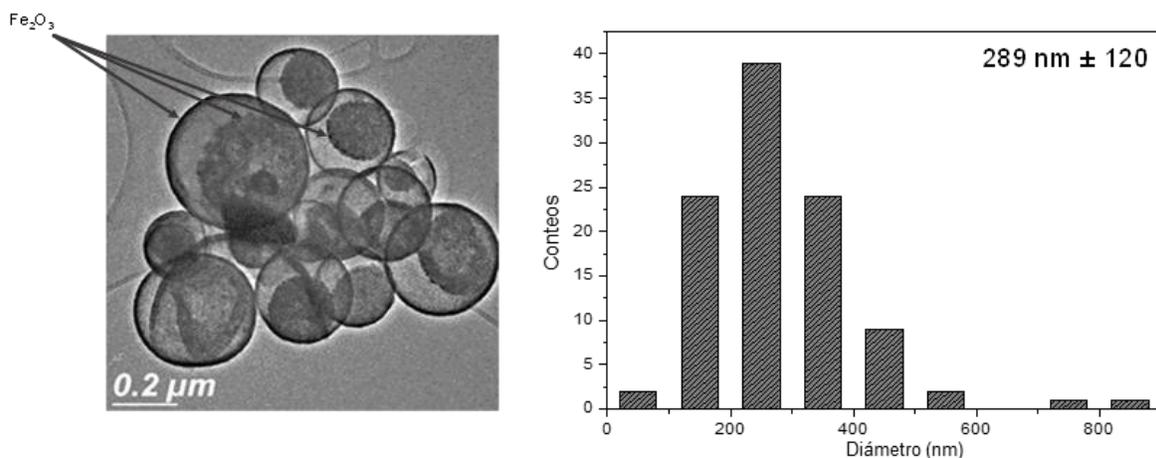


Figura 64. Micrografía TEM de nanorreactor (Au-Pd)  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Fe}_2\text{O}_3$  con relación en peso (1:2) de precursor de paladio y citrato de sodio (izquierda) y distribución de sus diámetros externos evaluados a partir de las imágenes de STEM (derecha).

La preparación de las especies bimetálicas puede llevarse a cabo de manera simultánea, involucrando la descomposición térmica de los precursores metálicos. Esta descomposición promueve el depósito de unas especies metálicas sobre la superficie del metal formado inicialmente. Es bien conocido, que velocidad de reducción del Au es más rápido con respecto al Pd. Entonces, es más probable esperar la formación de especies bimetálicas con estructura tipo *core-shell* Au@Pd.

Tabla 13. Tamaño y espesor promedio de los nanorreactores bimetálicos vs la concentración de reductor químico

Muestra	Relación de precursor en peso	Espesor de la nanoesfera (nm)	Diámetro de la nanoesfera (nm)
(Au-Pd) /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - @ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1)	1:1	8	298
(Au-Pd) /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - @ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:2)	1:2	11	289

De igual forma las especies bimetálicas presentan tamaños subnanométrico como en los casos anteriores. ¿Ahora, en realidad tenemos especies bimetálicas en las nanoesferas?

La coexistencia de las especies de Au y Pd fue investigada a través de la técnica STEM-EDS en los modos de mapeo espacial, escaneo en línea y puntual de los elementos.

Los mapas elementales de Au, Pd, O y Fe de nanorreactores (Au-Pd) /Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados con relación entre los precursores metálicos y el citrato de sodio (1:1 en peso) se muestran en la Figura 65). El mapeo elemental de Au y Pd prácticamente reproduce la imagen de STEM del nanorreactor en igual manera como en el caso de los nanorreactores con las especies monometálicas presentados en el inicio de la sección. La intensidad de los puntos en los mapas químicos de Au y Pd es relativamente similar que puede ser relacionado con contenido similar de metales en nanorreactores estudiados. Las especies metálicas de Au y Pd se caracterizan con distribución similar, sin embargo, no hay evidencia de su interacción mutua.

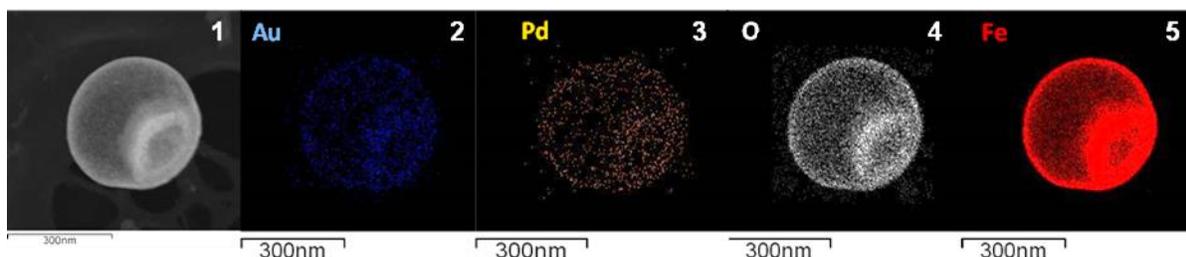


Figura 65. Mapeo químico elemental de los nanorreactores con especies de Au-Pd y corteza de óxido de hierro. La imagen de STEM en campo oscuro representa la zona de análisis (1), acompañada por los mapas resultantes para Au (2), Pd (3), O (4) y Fe (5).

El escaneo lineal de la sección transversal de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorreactor se presenta en la Figura 66), donde las curvas en azul y rojo indican los perfiles de Au y Pd, respectivamente. La forma de las curvas con la cresta en zona de la nanoesfera interna nos permite proponer la localización preferente de las especies de Au y de Pd sobre la superficie de la nanoesfera interna y la pared interna de la nanoesfera externa.

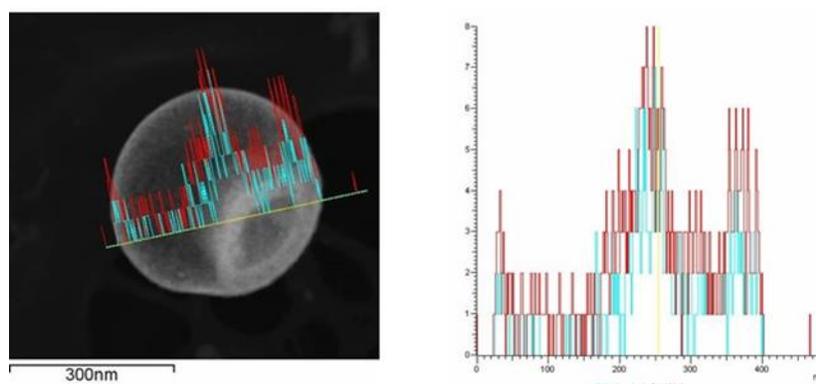


Figura 66. Izquierda: representación del escaneo en línea de la parte trasversas de nanorreactor Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado con relación en peso entre precursor de las especies metálicas y el citrato de sodio 2:1. Derecha: Perfiles de Au (Azul) y Pd (Rojo) por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea aumentado.

La segunda serie de los nanorreactores con especies bimetálicas fue sintetizada con la adición de un segundo reductor Tetrakis (hidroximetil) fosfonio cloruro en cantidad similar a la de citrato de sodio. La relación en peso entre el precursor de especies metálicas, citrato de sodio y Tetrakis (hidroximetil) fosfonio cloruro (tetrakis) fue 1:2:2. El segundo reductor químico se utilizó para la modificación del proceso de reducción de las especies bimetálicas, este compuesto se caracteriza con alta actividad de reducción.

A cuerdo del análisis de las micrografías de STEM los nanorreactores obtenidos con el uso de un reductor más fuerte (tetrakis) no presentaron cambios significativos en el diámetro de las nanoesferas (ver Figura 67 y Tabla 14).

En la Figura 68), se presentan los mapeos elementales de Au y Pd, así como la micrografía de STEM. La aplicación del reductor de alta actividad resultó en la disminución notable de la intensidad de los puntos correspondientes a Au y Pd. Tomando en cuenta que el contenido de las especies metálicas de Au y Pd es igual a las de nanorreactores sintetizados con la aplicación de un solo reductor químico (citrato de sodio) dicho cambio de intensidad del mapeo químico se puede relacionar con la disminución del tamaño de las especies bimetálicas.

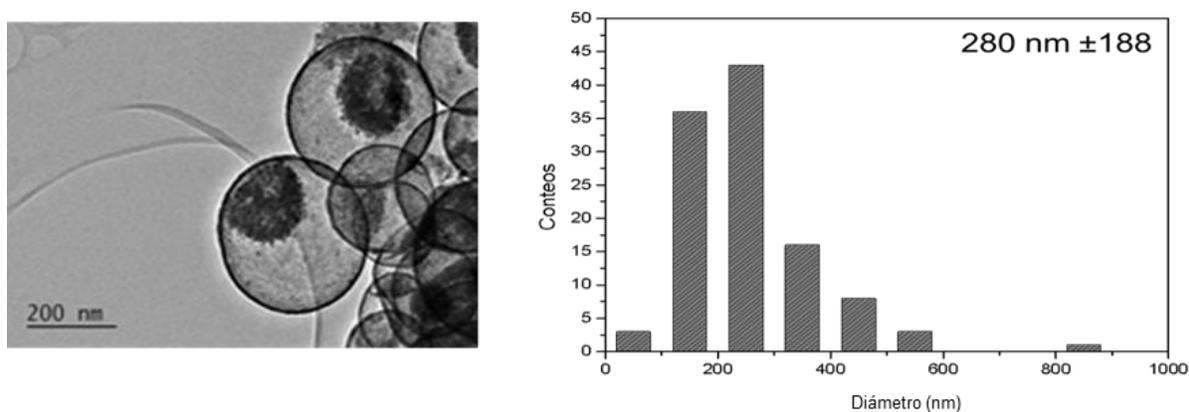


Figura 67. Nanorreactor de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Citrato+Tetrakis. Izquierda: Micrografía tomada con TEM. Derecha: Histograma de la distribución del diámetro de los nanorreactores efectuado a partir de las imágenes de TEM.

Tabla 14. Diámetro promedio de nanorreactores Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados con relación en peso entre los precursores de Au y de Pd, citrato de sodio y tetrakis 2:2:2.

Muestra	Espesor de la corteza de la nanoesfera (nm)	Diámetro promedio de la esfera externa (nm)
Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	5	255



Figura 68. La imagen de STEM en campo oscuro representa la zona de análisis de nanorreactores con núcleo bimetalico Au-Pd (1), acompañada por los mapas resultantes de Au (2) y de Pd (3) obtenidos por la técnica EDX.

El escaneo lineal de la sección transversal de nanorreactor Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presenta en la Figura 69), donde las curvas en azul y rojo indican los perfiles de Au y Pd, respectivamente. La aplicación del reductor más fuerte no modificó a la distribución de las especies bimetalicas.

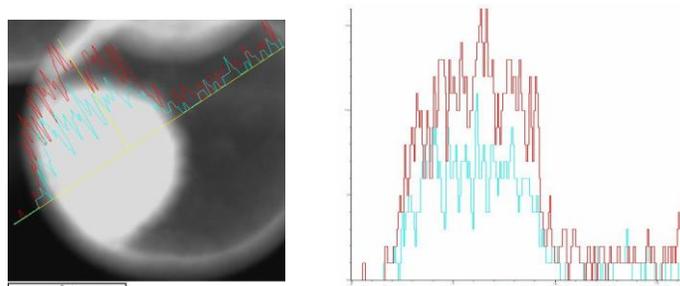


Figura 69. Izquierda: representación del escaneo en línea de la parte trasversas de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado con relación en peso entre precursor de las especies metálicas y el citrato de sodio y tetrakis 2:2:2. Derecha: Perfiles de Au (Azul) y Pd (Rojo) por la técnica de STEM-EDS en modo escaneo en línea.

El análisis puntual de los nanorreactores Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados con la relación en peso entre los precursores de las especies de Au y de Pd, citrato de sodio y tetrakis 2:2:2 se presenta en la Figura 70). Los resultados obtenidos indicaron que el uso de un reductor más fuerte no altero el contenido relativo entre metales en los puntos de estudio.

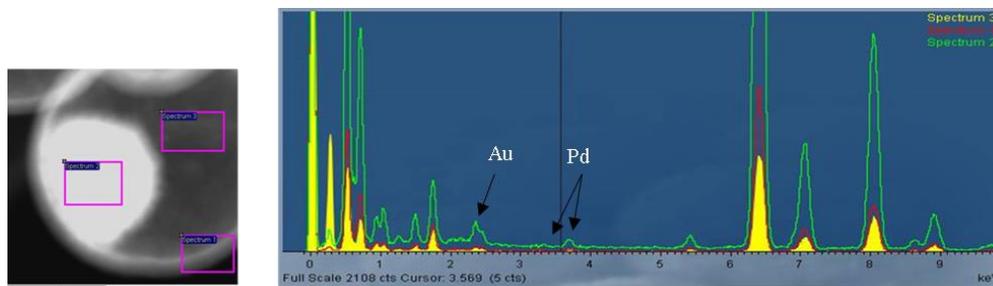


Figura 70. El análisis puntal de nanorreactor Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado con la relación en peso entre los precursores de las especies de Au y de Pd, citrato de sodio y Tetrakis 2:2:2. Izquierda: zona de análisis y Derecha: resultados de EDS para los 3 puntos del análisis.

### 6.2.2. Morfología de nanorreactores

La morfología de los nanorreactores con especies mono y bimetálicas sintetizados con el uso de diferentes concentraciones del reductor químico, así como su naturaleza, se caracterizó por la adsorción térmica de N<sub>2</sub>.

Los nanorreactores con especies de Au, preparados con relación en peso entre el precursor de especies de Au y citrato de sodio como reductor químico 1:2, se caracterizan por la isoterma de adsorción-desorción del tipo IV, típica para materiales mesoporosos (ver Figura 71). Sin embargo, la inserción muestra la presencia de microporos con diámetros entre 3 y 9 Å. Por otro lado, de acuerdo al volumen de N<sub>2</sub> adsorbido, nos permite concluir que los poros predominantes se caracterizan con diámetro entre 2 y 8 nm.

Es claro ver que la adición de las especies metálicas de Au afecto la porosidad de las nanoesferas. Los poros con el diámetro cerca de 1.2 nm desaparecieron completamente. El efecto puede ser atribuido a dos posibles factores: 1) las nanopartículas de las especies metálicas de Au recién formadas pueden tener el tamaño comparable con el tamaño de estos poros y por esta razón bloquear dichos poros; 2) la presencia del precursor de las especies metálicas de Au en la gota cambia el proceso de la formación de las nanoesferas.

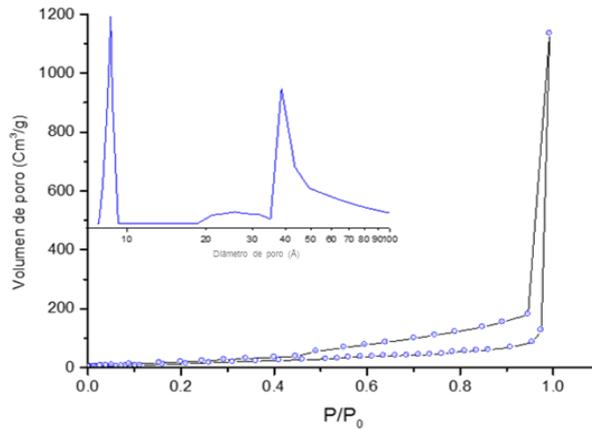


Figura 71. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los nanorreactores Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La inserción muestra la distribución del diámetro de poros calculada a partir de la isoterma.

Los nanorreactores que incluyen las especies metálicas de Au y de Pd, sintetizados con relación en peso entre el precursor de especies metálicas y el reductor químico citrato de sodio 1:2, también, se caracterizan por isoterma del tipo IV y una distribución de poros similar a los de nanorreactores Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Figura 72-1). La aplicación de otro reductor químico (tetrakis) no afectó drásticamente la morfología de los nanorreactores Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Figura 72-2), pero provocó la disminución del volumen de los poros. El diámetro de los poros es comparable con el espesor de la corteza evaluada por TEM, por esto es posible concluir que las nanoesferas son permeables para moléculas con tamaño de 1 nm hasta 10 nm.

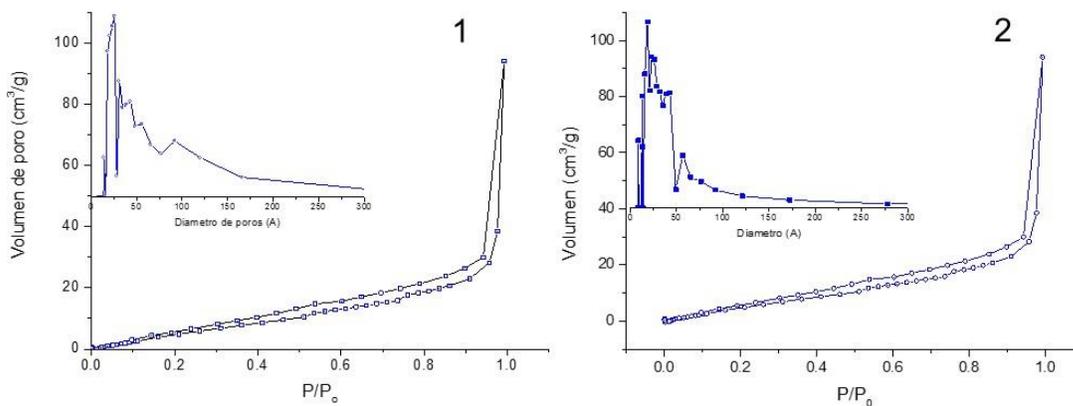


Figura 72. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra: 1) Au-Pd/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C y 2) Au-Pd/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CT. La inclusión muestra la distribución del diámetro de poros calculada a partir de la isoterma.

En la Tabla 15), se concentran los resultados del estudio de la adsorción de N<sub>2</sub> sobre los nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:2), Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:2), y Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:2:2).

Tabla 15 .Resultados de análisis BET de la cápsulas huecas de óxidos y nanorreactores

Datos	Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -@ Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:2)	Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - @ Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(1:2)	Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - @Au-Pd/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(1:2:2)
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	91.5	74.4	33.5
Diámetro promedio de poro (nm)	4.1	2.5	1.8

### 6.2.3. Propiedades ópticas de nanorreactores

Los espectros de UV-Vis de los nanorreactores Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de diferentes tratamientos térmicos, se presentan en la Figura 73). Se observaron dos señales a 346 y 560 nm para los nanorreactores recién preparados, después del tratamiento térmico a 300°C en vacío solamente se observó un ligero corrimiento en la señal a 567 nm. Sin embargo, después del tratamiento térmico a 500°C en flujo de aire se observó un corrimiento en la señales de 346 a 349 nm y de 560 a 550 nm esto, podrían ser atribuidas a la fase maghemita que se caracteriza con bandas a 340 nm [87]. El ligero corrimiento de las señales podría marcarse por la presencia de especies de oro metálicas (Au) presentes en el interior de las nanoesferas. En general las especies metálicas de Au se caracterizan por señal de plasmón alrededor de 510-550 nm en función del su tamaño [100]. La señal del plasmón de Au no se aprecia posiblemente porque se traslapa con la banda de absorción de las nanoesferas debido a su bajo contenido.

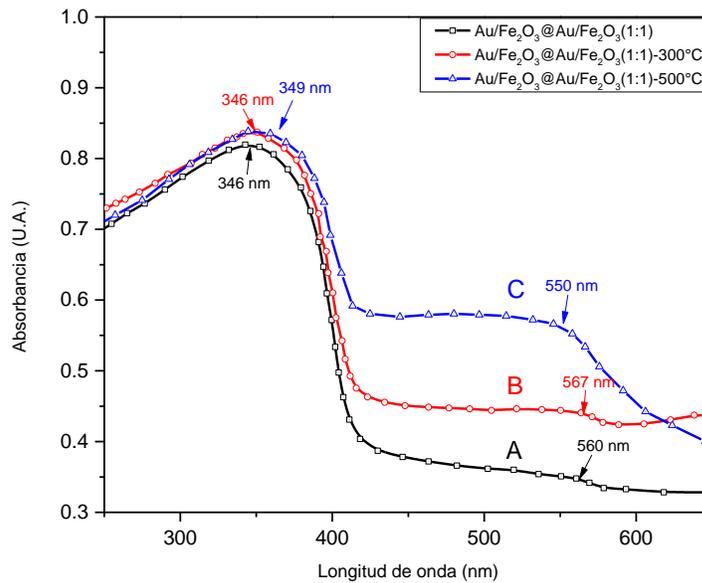


Figura 73. Espectros de Uv-Vis de nanorreactor  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3\text{-@Au/Fe}_2\text{O}_3$  después de diferentes tratamientos térmicos, (A): nanorreactores recién preparados (B):  $300^\circ\text{C}$  en vacío y (C)  $500^\circ\text{C}$  en flujo de aire.

La adición del precursor de especies de paladio no afectó en gran medida las propiedades ópticas de las nanoesferas (ver Figura 74). Sin embargo, se presentó un ligero corrimiento de la banda de transferencia de carga de las nanoesferas de 350 a 349 nm, posiblemente por la presencia de las especies de Pd-O presentes en las nanoesferas.

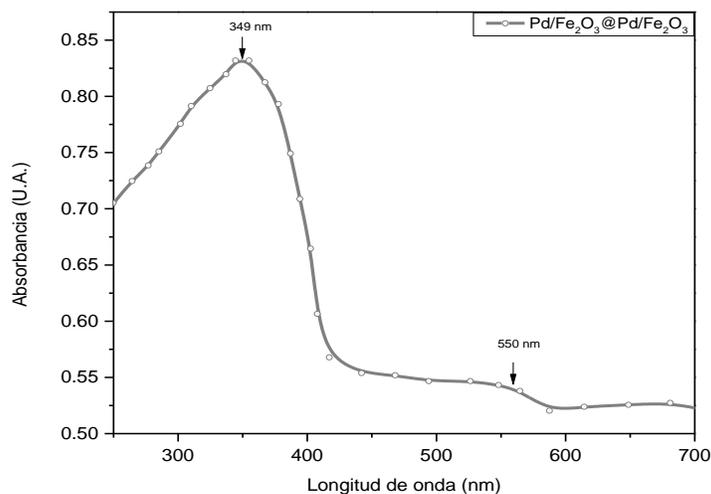


Figura 74. Espectro de UV-Vis de nanorreactor Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recién preparado, relación en peso respecto al precursor de oro y citrato de sodio (1:1).

Los espectro de UV-Vis de nanorreactores bimetálicos con espíes de Au y Pd preparados con una relación de precursor de oro y citrato (1:1 en peso), además, con la adición de un nuevo reductor químico (tetrakis) se muestran en la Figura 75). Los nanorreactores bimetálicos relación (1:2 en peso) presentan dos picos; el primero a 357 nm y el segundo alrededor de 500 nm. Por otra parte, los espectros de UV-Vis de nanorreactores preparados con la adición de un nuevo reductor con una relación respecto a las especies metálicas y al reductor de citrato y tetrakis (1:2:2 en peso), se presentan en la Figura 75-B). Este último, mostro dos señales similares a los naorreactores sintetizados con menor cantidad de reductor, a 359 y a 500 nm. Es bien conocido, que la mezcla bimetálica de Pd y Au, presenta cambios drásticos en la intensidad y posición del plasmón de Au, además la maghemita se caracteriza con la adsorción notable en la misma longitud de onda característica del Au metálico. Por otro lado, la ausencia de la señal del plasmón de Au puede relacionarse al bajo contenido de Au.

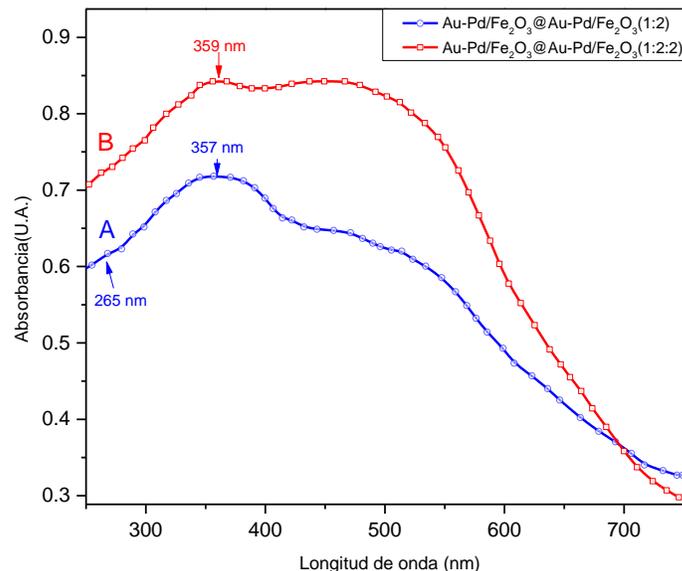


Figura 75. Espectros de UV-Vis de nanorreactor Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recién preparado (A), relación en peso respecto al precursor de oro y citrato de sodio (1:2) (B), relación en peso respecto al precursor de oro y tetrakis (1:2) (C).

La señal a 265 nm podría relacionarse con la banda de transferencia de carga del PdO. De hecho, en las condiciones de síntesis de los nanorreactores (500°C y aire) es posible esperar oxidación completa de paladio a su óxido [101].

#### 6.2.4. Caracterización de nanorreactores por FTIR

Para establecer la naturaleza de la fase del óxido de hierro en las nanoesferas con la adición de especies monometálicas (Au, Pd) y bimetálicas (Au-Pd), así como de los reductores químicos (citrato de sodio y tetrakis) a diferentes concentraciones se realizó el estudio de espectroscopia infrarroja (FTIR).

El espectro de FTIR para los nanorreactores con especies de Au y Pd con relación de metal y reductor químico (1:1, 1:2 en peso) recién preparadas se caracterizó por la presencia de adsorción fuerte dentro del intervalo de 3600 a 2000 cm<sup>-1</sup>, similar a los nanorreactores bimetálicos (ver figura 76-1 y 2). Además, en ambos casos se presentó adsorción poco estructurada desde 1720 a 400 cm<sup>-1</sup>. La presencia de alcohol se confirmó por la presencia de tres picos a 2964, 2925 y 2856 cm<sup>-1</sup>, característicos para grupos CH de alcohol como en caso a las nanoesferas [93] (ver apartado 6.1.3).

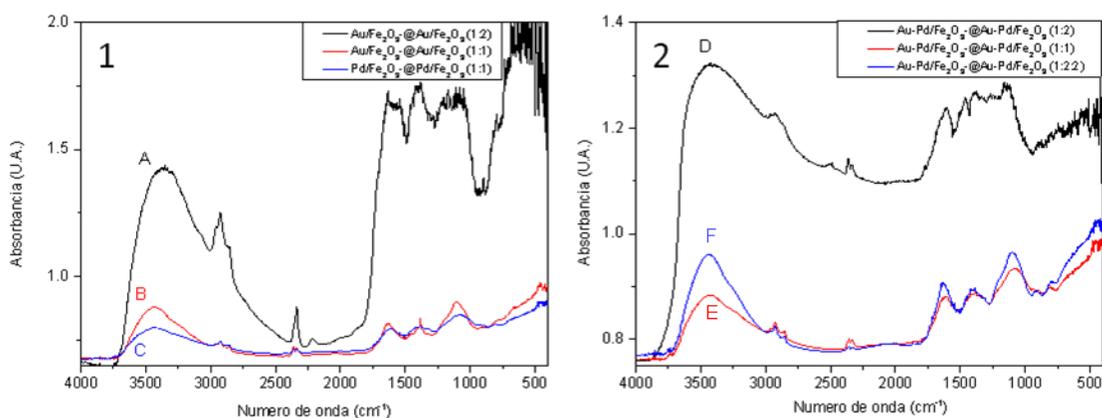


Figura 76. Espectros de FTIR de las muestras de nanorreactores con especies metálicas de Au, Pd y bimetálicas de Au-Pd a diferentes concentraciones de reductor químico. A) Relación respecto al precursor de Au y reductor químico (1:2 en peso). B) Relación respecto al precursor de Au y reductor químico (1:1 en peso). C) Relación respecto al precursor de Pd y reductor químico (1:1 en peso). D) Relación respecto al precursor de Au-Pd y reductor químico (1:2 en peso). E) Relación respecto al precursor de Au-Pd y reductor químico (1:1 en peso) y F) relación respecto al precursor de Au-Pd y reductor químico citrato más tetrakis (1:2:2 en peso).

Así mismo, en ambos casos se detectó un incremento en la intensidad de los picos de absorción entre  $1000$  y  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Estas señales pueden ser atribuidas con residuos del reductor químico (citrato de sodio) (ver Figura 76). Se notó, que la intensidad de estas señales decrece a menor contenido del reductor químico, ver Figura 76-1 B y C). La misma tendencia se observó en las muestras con núcleos bimetálicos (ver Figura 76 -1 E y D). El alto contenido de impurezas, posiblemente, afecta a la posibilidad de detectar las bandas de absorción características de óxido de hierro.

### 6.2.5. Actividad catalítica de nanorreactores

Los nanorreactores preparados en este trabajo ( $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@ Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@ Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au-Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@ Au-Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) fueron estudiados en la reducción de 4-NF a 4-AF.

Unas de las características principales de los nanorreactores son la actividad catalítica y estabilidad en condiciones de reacción. En este trabajo se pretende estudiar el efecto de la naturaleza del metal noble (Au, Pd y Au-Pd) y las condiciones de la síntesis en la actividad catalítica de la reducción de 4-NF a 4-AF en presencia de  $\text{NaBH}_4$  como fuente de hidrogeno.

La actividad catalítica de los nanorreactores fue monitoreada por UV-Vis *in-situ*, las condiciones de reacción se muestran en la sección 5.2.6. La evolución típica de los espectros de UV-Vis colectados en el tiempo de la reacción se muestra en la Figura 77). La señal característica de 4-NFt (400 nm) permaneció inalterada durante la formación de la mezcla de los reactivos. La inyección de la suspensión de los nanorreactores resulto en la desaparición gradual de la señal característica de 4-NFt y aparición de la señal característica del 4-AF (300 nm). El tiempo para la conversión total de 4-NF a 4-AF fue de 2000 segundos, más de 10 mil segundos y 100 segundos para los nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

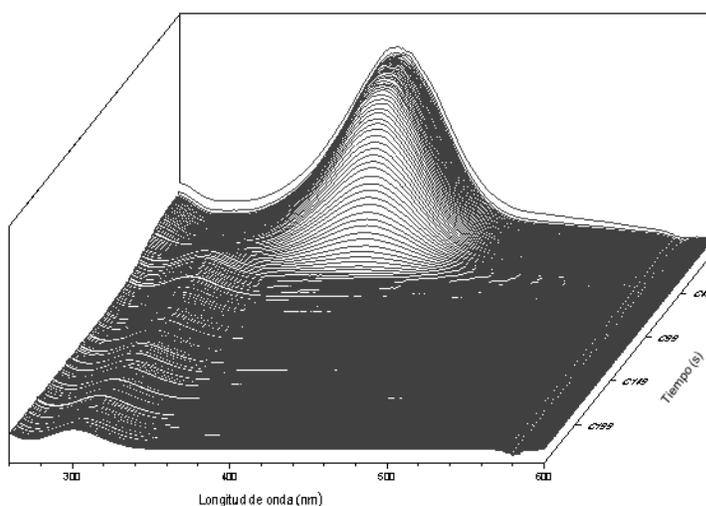


Figura 77. Proyección en 3D de los espectros típicos de UV-Vis colectados *in situ* durante la reducción de 4-NP en la presencia de nanorreactores.

Por otra parte, la estabilidad catalítica de los nanorreactores fue monitoreada por la desaparición de la señal de 4-NFt durante corridas consecutivas: cinco para los nanorreactores Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Figura 78-1) y, seis para los nanorreactores con especies bimetálicas Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Figura 78-2).

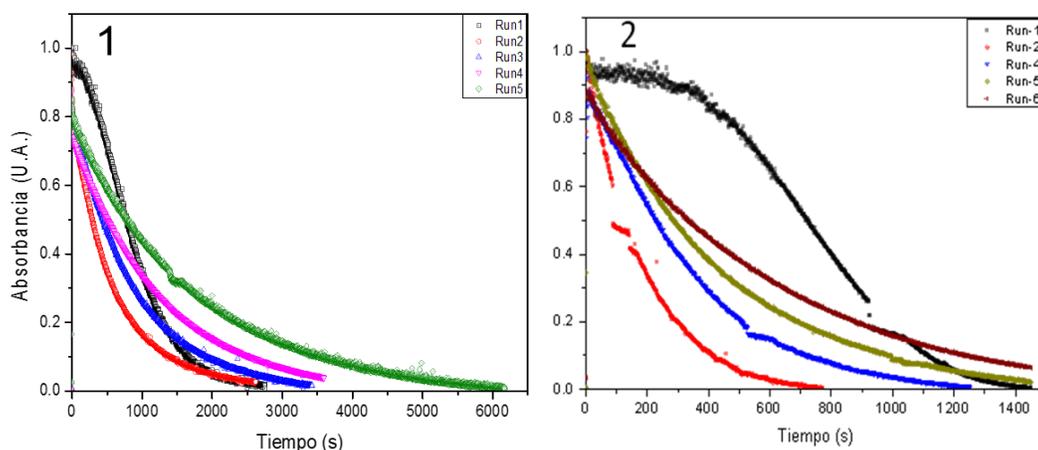


Figura 78. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico del 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas, en presencia de los nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) y por Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2).

Las corridas consecutivas para la reducción del 4-NF en la presencia de los nanorreactores, con especies metálicas de Au, Pd y Au-Pd como núcleos, son presentadas en la Figura 78). En general, en la primera corrida se presenta un periodo de inducción, mientras que las corridas posteriores no lo presentaron. Por el cambio de la pendiente de la curva, la segunda corrida presento aumentó en la actividad catalítica, en contraste con la pérdida en la actividad en corridas posteriores.

Los valores estimados de las constantes de velocidad ( $K_{ap}$ ) de las reacciones en presencia de los nanorreactores Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, acuerdo de la sección 5.2.6, se presentan en la Figura 79) donde, los datos las  $K_{ap}$  y el número de corridas aparecen en la abscisa y en la ordenada, respectivamente.

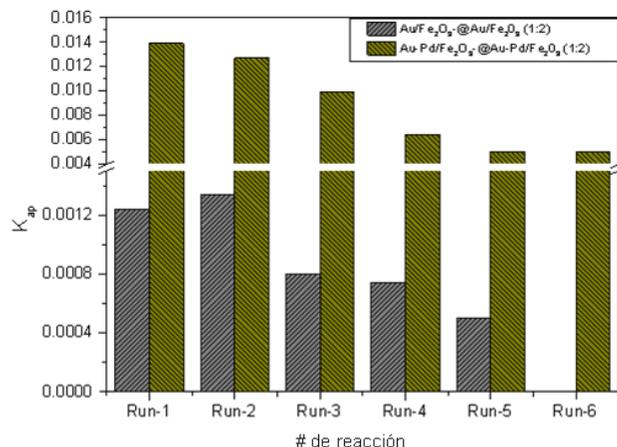


Figura 79. Constantes de velocidad aparente ( $K_{ap}$ ) de las corridas consecutivas en la reducción de 4-NF en presencia de nanorreactores. Nanorreactor con especies metálicas de oro (gris) y nanorreactores con especies bimetalicas de Au-Pd (verde).

Los nanorreactores basados en núcleos bimetalicos presentaron actividad superior por un orden de magnitud, a los nanorreactores con núcleos monometálicos. Interesantemente, la actividad catalítica de los nanorreactores mono y bimetalicos se caracteriza con la misma tendencia en la pérdida de su actividad (hasta de un 70% después de seis corridas consecutivas) (ver Figura 79).

Aparentemente, los nanorreactores aquí estudiados presentan menor estabilidad que los reportados en la literatura. El protocolo del estudio en nuestro trabajo no incluye etapa de limpieza de los nanorreactores entre corridas en contraste con las condiciones reportadas. Las condiciones seleccionadas para este trabajo parecen ser las más próximas a las condiciones reales de operación en la industria. Sin embargo, lo anterior provoca la acumulación del producto de la reacción en el medio de reacción. Los nanorreactores sintetizados contienen especies metálicas y bimetalicas con tamaño subnanométrico (ver apartado 6.1.2). Las especies metálicas en el orden de nanómetros, presentan una disminución en el número de coordinación (número de átomos vecinos) en el cristal, aumentando su facilidad para quimisorber moléculas, debido, a la presencia de un exceso de energía superficial disponible [30]. Esto, nos permite proponer que los nanorreactores con especies metálicas de Au y Au-Pd son sensibles a la adsorción del producto que podría provocar bloque de sitios activos y consecuente pérdida en la actividad catalítica.

Con la finalidad de confirmar si el cambio de actividad catalítica tiene relación con la naturaleza de la superficie de las especies metálicas y bimetálicas en la reacción de 4-NF a 4-AF, se propone, evaluar catalíticamente los nanorreactores sintetizados con diferentes concentraciones y naturaleza del reductor con el propósito de cambiar el tamaño de las especies metálicas y bimetálicas. El ajuste de la naturaleza del reductor y su concentración permite controlar el tamaño final de las especies metálicas. En general, la aplicación de un reductor fuerte resulta en la formación de NP's de menor tamaño respecto a un reductor débil debido al efecto del balance en la formación de los centros de nucleación y su crecimiento.

Las NP's de Au han demostrado un excelente papel como catalizadores. Por ejemplo, en algunas reacciones se ha encontrado un aumento casi exponencial en la actividad catalítica de las NP's por debajo de los 5nm [29]. El tamaño de los núcleos del nanorreactor tiene un papel importante en la reacción de reducción de 4-NF, a menor tamaño de las partículas mayor actividad catalítica [102].

Se sintetizaron nanorreactores utilizando como reductores el citrato de sodio (reductor débil) y tetrakis (reductor fuerte). La actividad catalítica de los nanorreactores fue monitoreada durante varias corridas consecutivas (ver Figura 80 y 80).

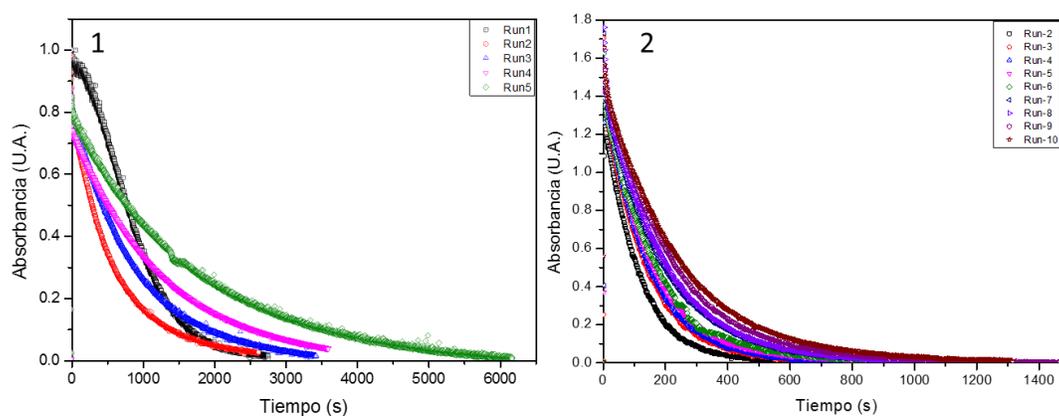


Figura 80. Dependencia de los cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NF) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1) nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1 en peso) y 2) nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:2 en peso).

Los resultados obtenidos muestran claramente el efecto de la concentración del reductor (citrato de sodio) sobre el desempeño catalítico del nanorreactor Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El incremento en la concentración de reductor mejoro la actividad catalítica y relativamente su estabilidad (ver Figura 81).

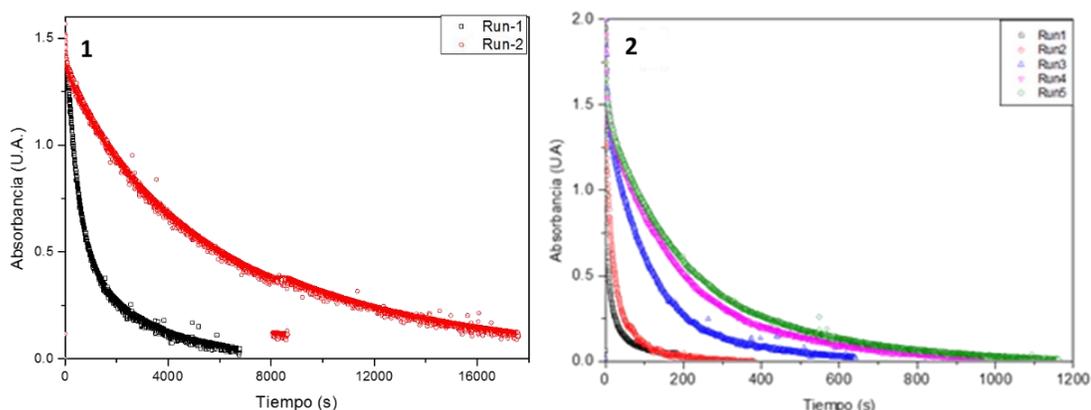


Figura 81. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1) nanorreactores de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1 en peso) y 2); nanorreactores de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato más tetrakis (1:2:2 en peso).

La aplicación de un reductor relativamente más fuerte (citrato de sodio mas tetrakis) modifico significativamente la actividad y estabilidad catalítica del nanorreactor Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Figura 81). El nanorreactor sintetizado con reductor fuerte se caracteriza con actividad catalítica 100 veces más alta comparado con la del nanorreactor obtenido con reductor débil. Lo anterior mencionado fue esperado por el efecto conocido del tamaño de la NP's del metal noble a actividad catalítica [102].

Los nanorreactores con especies de paladio no presentaron una conversión total del 4-NF a 4-AF durante tres horas. La nula actividad de los nanorreactores con especies de Pd se puede relacionar con la naturaleza de las especies de O-Pd las cuales son inactivas para la formación de hidrogeno atómico, necesario para llevar acabo la reducción de 4-NF.

Estudios recientes indican que partículas metálicas de Au pueden ser aglomeradas después de tratamientos térmicos [100]. Por lo anterior, los nanorreactores fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos (300°C en vacío, 500°C en flujo de aire).

Los datos obtenidos para los nanorreactores después de diferentes tratamientos térmicos se presentan en las Figura 82 y 81). En efecto, los nanorreactores después del tratamiento térmico a 300°C en vacío, presentaron cambios en la actividad catalítica dependiendo de la naturaleza de los núcleos. En caso de los nanorreactores con núcleo de Au no se observaron cambios drásticos (ver Figura 82), mientras que, los nanorreactores con núcleo de Au-Pd presentaron el aumento notorio en la actividad. La temperatura a 300 °C no es suficiente alta para provocar aglomeración de los núcleos de Au acuerdo [100], esto puedo explicar los pocos cambios en la actividad catalítica de los nanorreactores con núcleos de Au. Por otro lado, tratamiento térmico a 300°C en vacío de la muestra contaminada con alcohol por las condiciones de la síntesis (ver sección 6.2.4) la cual puede resultar en la reducción parcial de las especies de Pd-O a Pd. La aparición de las especies metálicas de Pd debe de mejorar la actividad catalítica. En efecto, los nanorreactores con núcleos de Au-Pd después del tratamiento térmico mostraron incremento de la actividad catalítica (ver Figura 83).

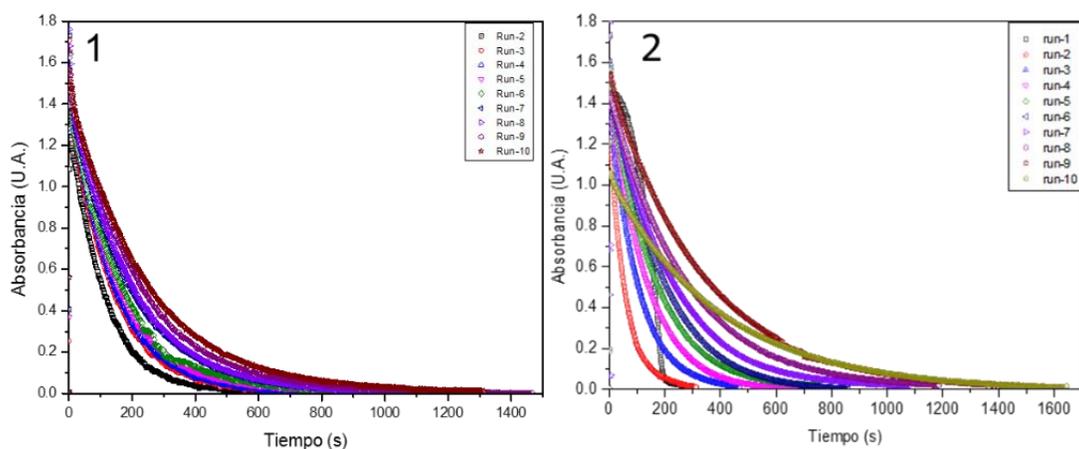


Figura 82. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1) nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación de precursor de especies metálicas y citrato (1:2 en peso) y 2) nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación entre precursor de especies metálicas y citrato (1:1 en peso) después de tratamiento térmico a 300°C en vacío.

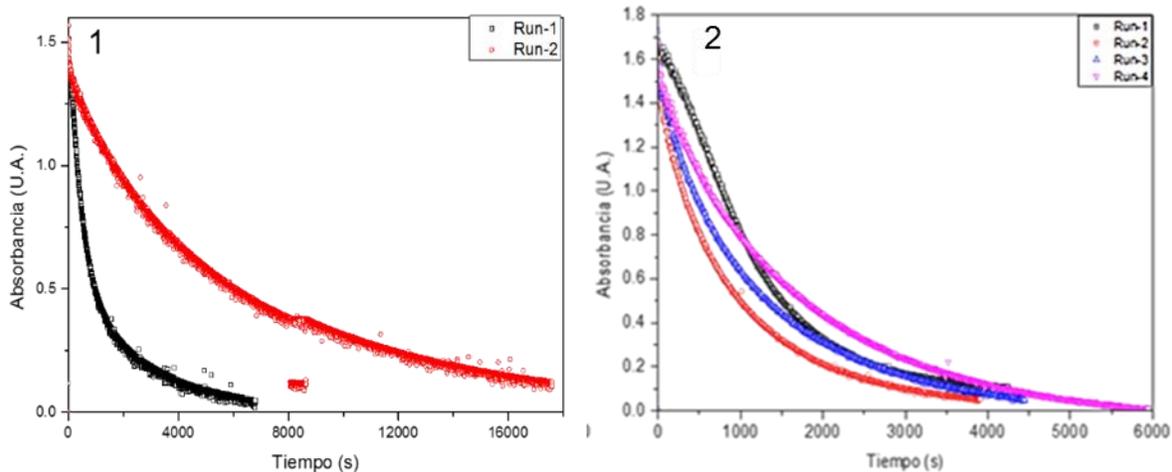


Figura 83. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1) nanorreactores de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación de precursor de especies metálicas y citrato (1:2 en peso) y 2) nanorreactores de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación entre precursor de especies metálicas y citrato (1:2 en peso) después de tratamiento térmico a 300°C en vacío.

El efecto más drástico del tratamiento térmico a 300°C en vacío se observó para los nanorreactores con núcleo de Pd. La muestra recién preparada no presento actividad catalítica, mientras que los nanorreactores sometidos al tratamiento térmico a 300 °C en vacío se caracterizan con actividad y estabilidad relativamente alta (ver Figura 84).

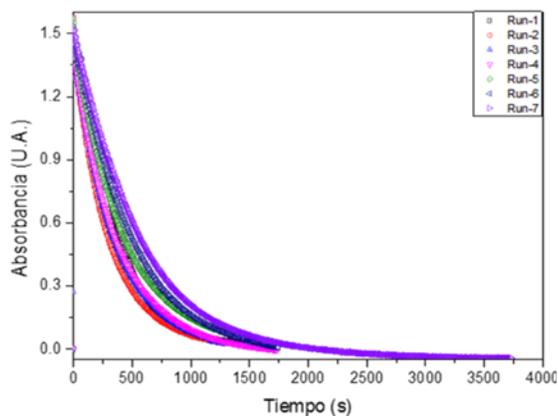


Figura 84. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por nanorreactores de Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación entre precursor de especies metálicas y citrato (1:1 en peso) después de tratamiento térmico a 300°C en vacío.

Después del tratamiento térmico a 300°C en vacío, el color de la muestra de nanorreactores pasó de ser rojo marrón a negro (ver Figura 85). Esto, posiblemente

indica un cambio de la fase del óxido de hierro. Mismo cambio de color se observó para todos los nanorreactores recién preparados durante su contacto con  $\text{NaBH}_4$ .

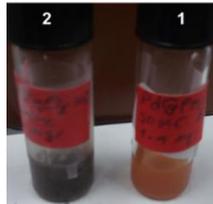


Figura 85. Fotografía de nanorreactores en suspensión acuosa. 1) nanorreactores recién preparados y 2) nanorreactores después del tratamiento térmico a  $300^\circ\text{C}$  en vacío.

Para cambiar aún más el tamaño de las especies metálicas de los nanorreactores de  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au-Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-@Au-Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tratados a  $300^\circ\text{C}$  en vacío fueron sometidos al tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  en flujo de aire. Es interesante notar, cambio de color (desde negro a rojo intenso) de nanorreactores después de tratamiento. Lo anterior se puede relacionar con transformación de la fase magnetita a la fase maghemita de las nanoesferas.

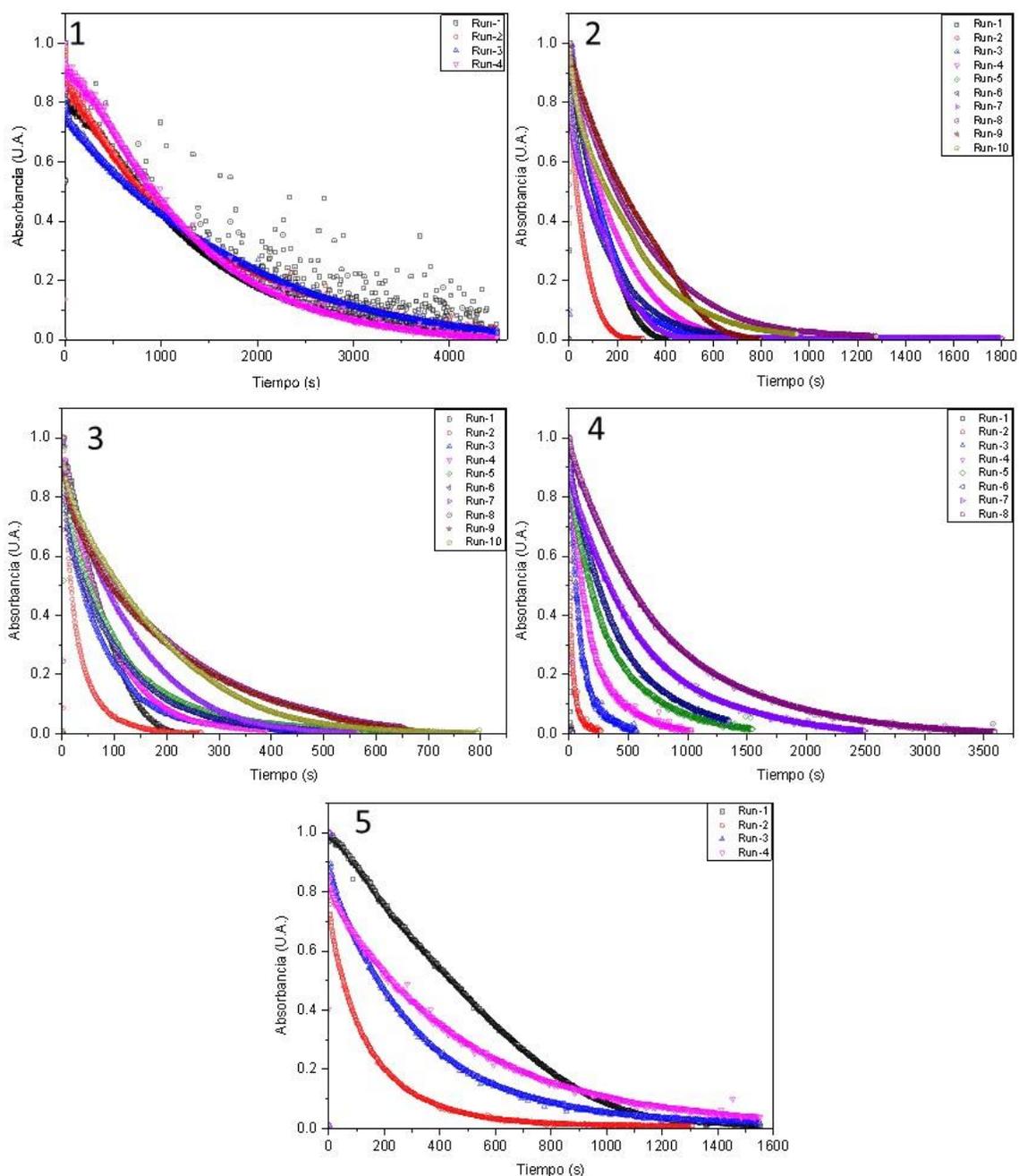


Figura 86. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NFt) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1) nanorreactores de  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -@  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:2), 2) nanorreactores de  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -@  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1), 3) nanorreactores de  $\text{Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -@  $\text{Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1), 4) nanorreactores de  $\text{Au-Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -@  $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1:2) y 5) nanorreactores de  $\text{Au-Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -@  $\text{Au-Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato más tetrakis (1:2:2), después de tratamientos térmico a 500°C en flujo de aire.

Además, la estabilidad de los nanorreactores sufrió cambios drásticos como resultado del tratamiento térmico a 500°C en flujo de aire. Por ejemplo, los nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:2) presentaron estabilidad catalítica durante 4 corridas consecutivas. Sin embargo, los nanorreactores sintetizados con menor cantidad de reductor químico Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1) evaluados durante 10 corridas consecutivas no presentaron alta estabilidad catalítica. Por otro lado, dichos nanorreactores aumentaron su actividad catalítica durante la segunda corrida (ver Figura 87-1 y Figura 87-2). Sin embargo, su actividad catalítica disminuyó drásticamente en las corridas posteriores. Los nanorreactores de Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron un comportamiento similar a los nanorreactores con especies metálicas de Au (ver Figura 86).

Los nanorreactores bimetalicos Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1:2) y Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:2:2) mostraron la misma tendencia que los nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1) (ver Figura 87-2). Sin embargo, los nanorreactores bimetalicos sintetizados con menor cantidad de reductor Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1) no presentaron actividad catalítica después del tratamiento térmico a 500°C en flujo de aire.

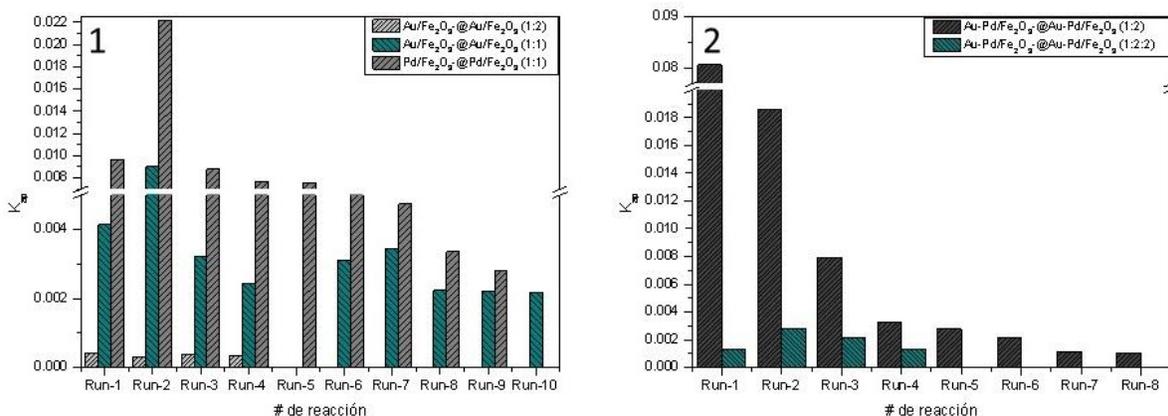


Figura 87. Comparación de K<sub>ap</sub> de nanorreactores. 1) Nanorreactores monometalicos y 2) nanorreactores bimetalicos.

Los nanorreactores con especies de Pd y Au-Pd presentaron actividad catalítica después del tratamiento a 500°C en flujo de aire incluso, durante corridas consecutivas al igual que los nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El Pd al contrario con el Au puede ser

oxidado parcialmente, esto causa cambio en la superficie del Pd [101]. El aumento de actividad después de la segunda corrida es causada posiblemente por una reducción parcial del óxido de paladio durante el tiempo de la reacción de reducción de 4-NF a 4-AF (ver figura 86 y 87). La falta de estabilidad de los nanorreactores Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1:2) y Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:2:2) después del tratamiento térmico a 500°C puede ser atribuida al bloqueo parcial de sitios activos, además la fase del óxido de hierro (maghemita) también se reduce por hidrogeno activado sobre la especie metálica durante el tiempo de reacción pasando a ser magnetita (cambio de color de las muestras después de la reacción de reducción de 4-NF).

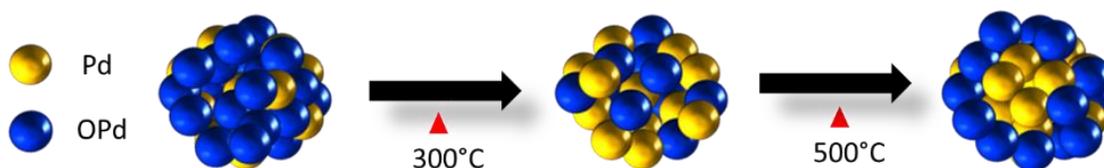


Figura 88. Representación sobre el efecto del tratamiento térmico sobre las partículas de Pd

Con la finalidad de evaluar la actividad catalítica en la reacción de reducción de 4-NF a 4-AF en presencia de los nanorreactores con especies metálicas y bimetálicas los nanorreactores se sometieron a un pretratamiento de reducción en contacto con NaBH<sub>4</sub> antes de la evaluación catalítica.

Los nanorreactores con especies monometálicas y bimetálicas presentaron un comportamiento similar a los nanorreactores antes del pretratamiento en presencia de NaBH<sub>4</sub>. Se presentó una conversión total de 4-NF a 4-AF durante varias corridas consecutivas en presencia de nanorreactores monometálicos y bimetálicos (ver Figura 89). No obstante, los nanorreactores Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1:1) sintetizados con una menor concentración de reductor químico, no presentaron conversión total de 4-NF durante tiempos prolongados (3 horas).

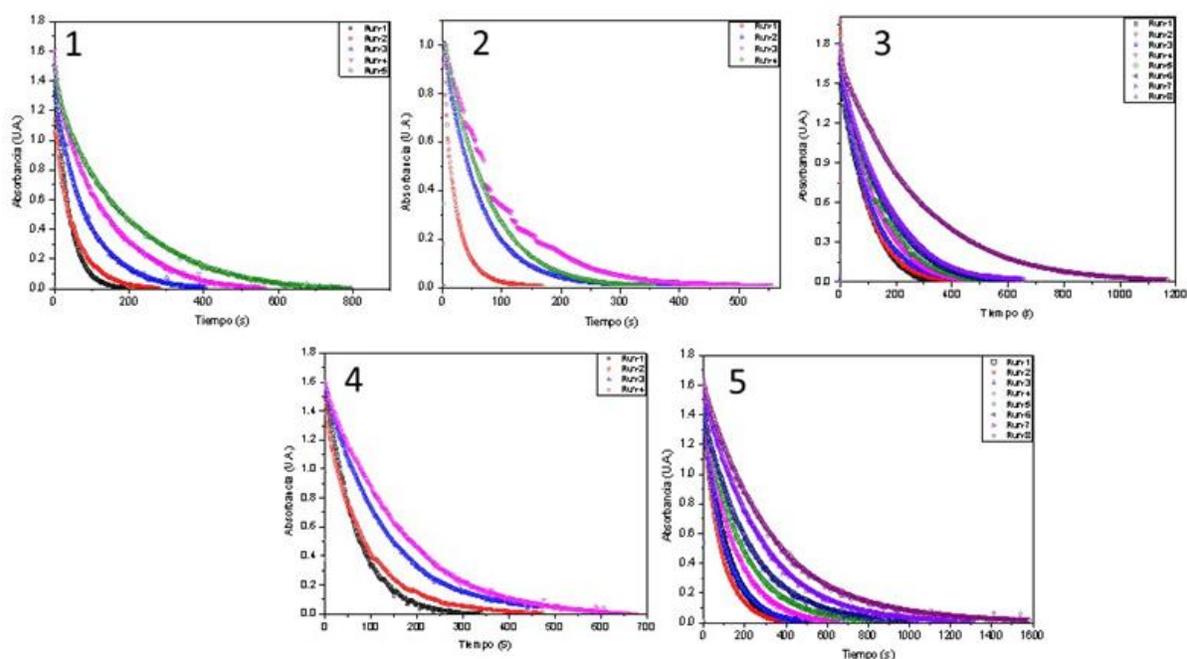


Figura 89. Cambios en la intensidad de la absorbancia a 400 nm (pico característico de 4-NF) contra el tiempo de reacción en corridas consecutivas catalizadas por, 1) nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:2), 2) nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1), 3) nanorreactores de Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1), 4) nanorreactores de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:2) y 5) nanorreactores de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> citrato (1:2:2), después de pre reducción con NaBH<sub>4</sub>.

Por otra parte, los nanorreactores con especies metálicas de Au no presentaron estabilidad catalítica en la reacción de reducción de 4-NF durante 4 y 5 corridas consecutivas. Sin embargo, los nanorreactores Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:1), presentaron estabilidad catalítica durante 5 corridas consecutivas, al igual que los nanorreactores de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:2:2) (ver Figura 90).

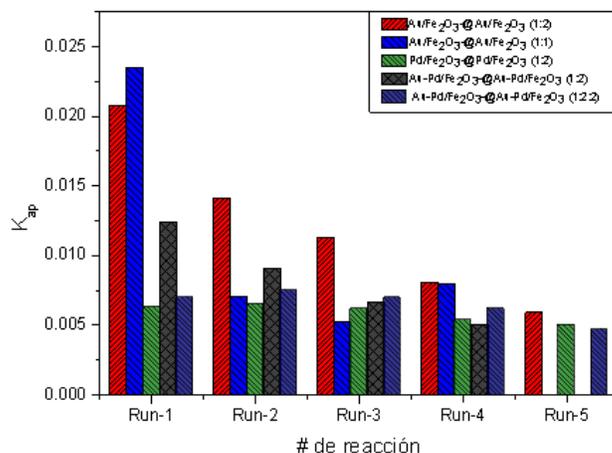


Figura 90. Comparación entre constantes de velocidad de las reacciones consecutivas en la reducción de 4-NF en presencia de. Rojo): nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:2), Azul) nanorreactores de Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1) , Verde) nanorreactores de Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relación en peso de precursor de especies metálicas y citrato (1:1), Gris ); nanorreactores de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@ Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1:2) y azul cian) nanorreactores de Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-@Au-Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> citrato (1:2:2), después de pre reducción con NaBH<sub>4</sub>.

A base de la evaluación catalítica de los nanorreactores después del pretratamiento en presencia de NaBH<sub>4</sub> se puede concluir que, la pre-reducción permite prevenir el efecto de la reducción de las nanoesferas y de Pd–O (ver figura 91). Durante la reacción y con ello aumenta la estabilidad de los nanorreactores. Además, es posible proponer que la interface de Au y maghemita es menos activa que el Au y magnetita en la reacción de reducción de 4-NF.

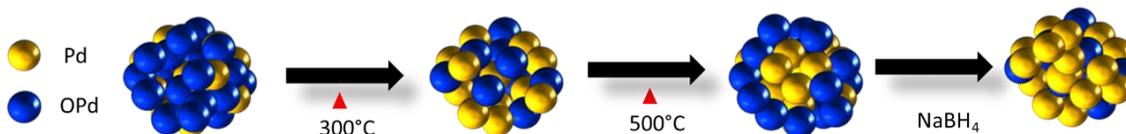


Figura 91. Representación sobre el efecto del tratamiento térmico y químico sobre las partículas de Pd

## 7. Conclusiones

- Se mostró la alta eficiencia del equipo de spray pirólisis desarrollado en este trabajo doctoral para la síntesis de nanorreactores con cápsula de óxido de hierro con propiedades magnéticas y núcleos de oro, paladio y oro-paladio.
- La optimización de los parámetros de la síntesis permitió obtener nanorreactores con cápsulas porosas huecas con doble pared.
- La técnica de síntesis desarrollada permitió obtener nanorreactores con múltiples núcleos metálicos con tamaño subnanométrico dispersados uniformemente sobre la superficie interna de las cápsulas.
- Se logró obtener nanorreactores con alta actividad catalítica y estabilidad en la reacción de la reducción de 4-nitrofenol.
- Se estableció el efecto sinérgico de oro y paladio en la reacción de la reducción de 4-nitrofenol en presencia de nanorreactores de Au-Pd/óxido de hierro-@óxido de hierro.
- La transformación del material de la cápsula  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  resultó en el aumento de la eficiencia de nanorreactores en la reacción de la reducción de 4-nitrofenol.

### Anexo A

#### Producción Primaria durante estancia doctoral

##### I. Artículos Científicos

1. **Lopez M.**, Olga A., Smolentseva E, Simkaov A., et all “*Gold Particle size effect in biomass-derived lignin hydroxymatairesinol oxidation over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*”, Applied Catalysis A: General (2015) Vol. 504,248–255.
2. Vargas E., Smolentseva E., Estrada M., Fuentes S., Simakov A., **Lopez M.**, Beloshapkin S., “*CO oxidation over gold nanoparticles on Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO subjected to different redox treatments*”, Int. J. Nanotechnol., (2016) vol. 13. 1/2/3.

##### II. Presentaciones en Congresos Nacionales

1. Viridiana **Evangelista H.**, Brenda J. Acosta R., **Martin Lopez C.**, Elena Smolentseva, Serguei Miridnonov, Andrey Simakov. **Desempeño Catalítico de Nanorreactores de Au-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ZrO<sub>2</sub> y Au@ ZrO<sub>2</sub> en la Reacción de Reducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol**, 13 al 16 de junio del 2017, Ensenada, Baja California Norte, México.
2. Brenda J. Acosta R., Viridiana **Evangelista H.**, **Martin Lopez C.**, Elena Smolentseva, Serguei Miridnonov, Andrey Simakov. **Nanoparticulas Coloidales de Au y AuPd. Efecto de su Reducubrimiento en la Reduccion de p-Nitrofenol a p-Aminofenol**, 13 al 16 de junio del 2017, Ensenada, Baja California Norte, México.
3. Sandra Beatriz Aguirre Vega, **Martin Lopez Cisneros**, Elena Smolentseva, Andrey Simakov. **Síntesis One-Pot de Nanoesferas Huecas de @CuO, @CeO<sub>2</sub> y @ZrO<sub>2</sub> por la Técnica Spray Pírolisis**, 13 al 16 de junio del 2017, Ensenada, Baja California Norte, México.

### III. Presentación de Cartel en Congresos Internacionales

1. Elena Smolentseva, Vinicius V. Costa, Olga Simakova, Miguel Estrada\*, **Martin Lopez\***, Sergey Beloshapkin, Eunice Vargas, Elena V. Gusevskaya, Dmitry Yu. Murzin, Andrey Simakov, ***Effect of alumina on the aerobic oxidation of primary (benzyl alcohol) and secondary (hydroxymatairesinol) alcohols over gold-alumina supported catalysts***, Conference poster program "NAM24. Catalysis at the confluence of science and technology", June 14-19, 2015, Pittsburg, USA (poster). p. 74. P-W-B-118.
2. **Martin Lopez**, Brenda Acosta, Elena Smolentseva, Andrey Simakov. Sintesis de Nanorreactores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por *Spray-Pyrolysis*. **3rd International Symposium on Nanoscience and Nanomateriales**, 10-14 de March 2014.

## Anexo B

Equipo de síntesis diseñado y ensamblado durante tesis doctoral



Imagen 1. Equipo experimental para la síntesis de spray pirolisis

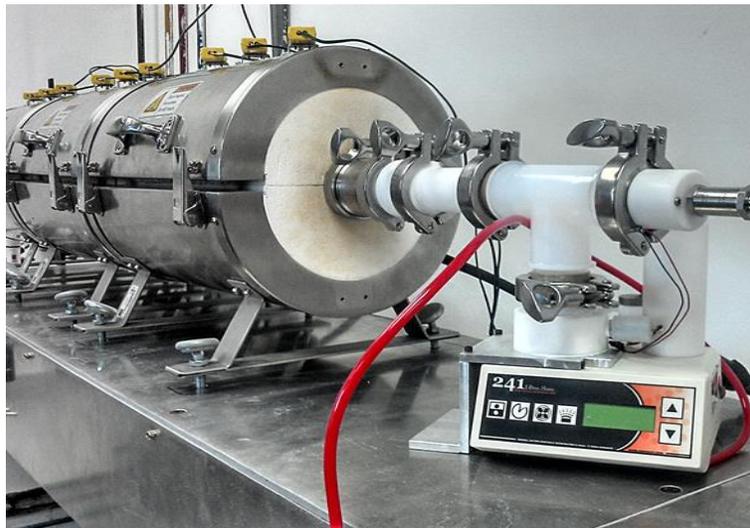


Imagen 2. Equipo de atomización en entrada de hornos de calentamiento en equipo de spray pirolisis.



**Imagen 3. Trampa fría en la salida de equipo de spray pirolisis**

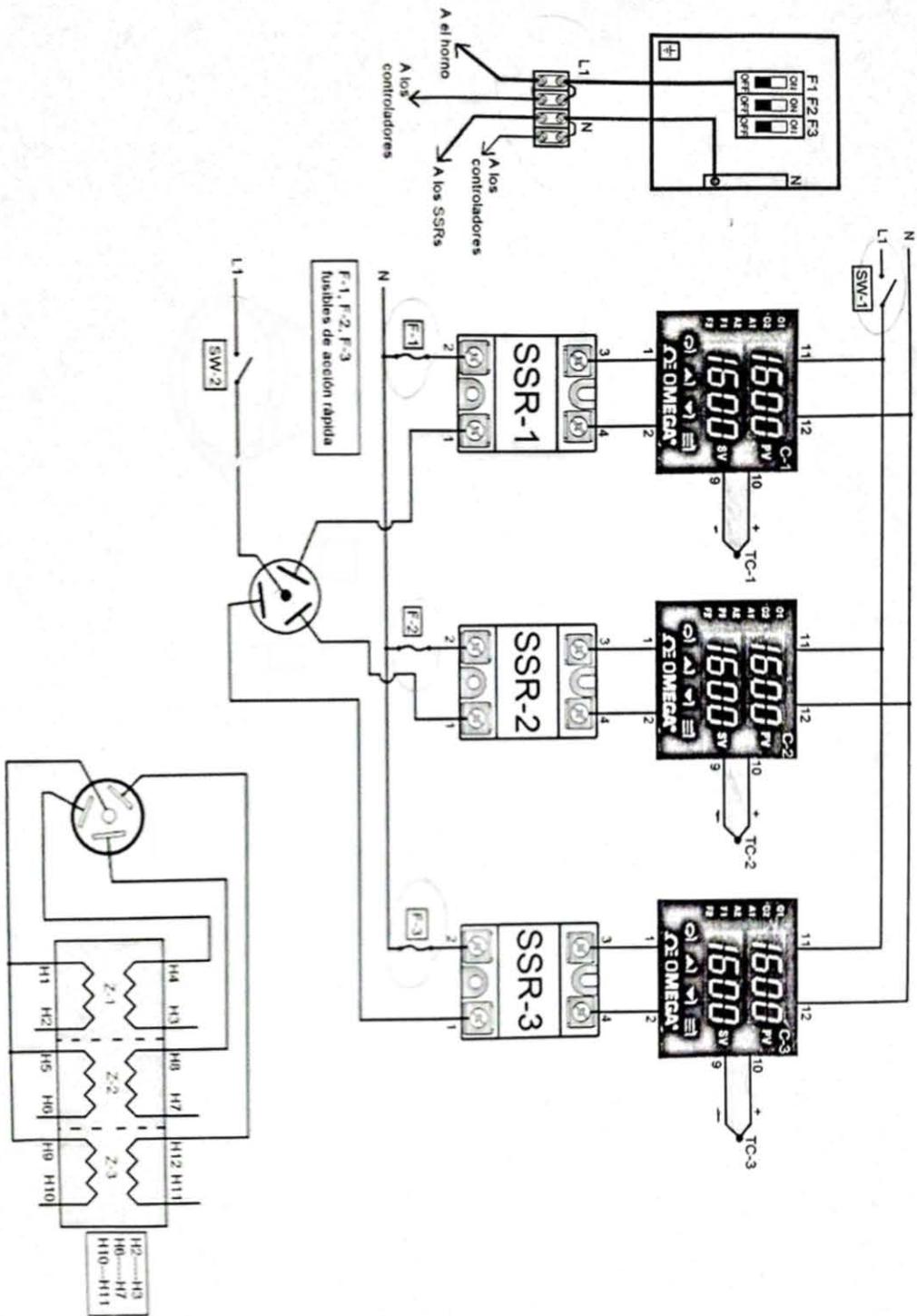


Imagen 4. Diagrama de flujo se sistema eléctrico de equipo de Spray Pirolisis

---

---

## 8. Referencias

---

- [1] O. Gomez., S. Sesma, MC, MSP, "Sistema de salud de México" Salud Pública Méx (2011); Vol. 53(2):220-232.
- [2] Current world fertilizer trends and outlook to 2015 food and agriculture organization of the United Nations Rome, (2011).
- [3] Asociación Nacional de la Industria Química A.C., Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana, 2014.
- [4] PT. Anastas and MM. Kirchhoff, "Origins, current status, and future challenges of green chemistry", Acc. Chem. Res. (2002) Vol. 35, 686-694.
- [5] A. Hoz, Á. Díaz., "Una orientación de la química para el siglo XXI (Química Sostenible)".
- [6] S. Fuentes., Díaz, G., "Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?".
- [7] Cinética Química, Gobierno de canarias, recuperado de <http://www3.gobiernodecanarias.org/medusa/lentiscal/1-CDQuimica TIC/Q2/Cinetica.htm>.
- [8] E. Smolentseva, A. Simakov, S. Beloshapkin, M. Estrada, E. Vargas, V. Sobolev, R. Kenzhin, S. Fuentes, "Gold catalysts supported on nanostructured Ce–Al–O mixed oxides prepared by organic sol–gel", Applied Catalysis B: Environmental, (2012) Vol.115–116, 117–128.
- [9] B. Acosta, E. Smolentseva, S. Beloshapkin, R. Rangel, M. Estrada, S. Fuentes, A. Simakov, "Gold Supported on ceria nanoparticles and nanotubes", Applied Catalysis A: General (2012) Vol.449, 96–104.
- [10] Missem, R., Mims, B., and Saville, "Introduction to chemical reaction engineering and kinetics", New York, N.Y.: John Wiley and Sons, Inc (1999).
- [11] J., Krijm. *Synthesis of solid catalyst*. Wiley CH, Verlag GmbH and Co. KGaA, (2009) 401.
- [12] JN. Armor, "A history of industrial catalysis" (2011) Vol.163, 3–9.
- [13] Rohr, M. C. *A new global chemicals leader emerge*. Obtenido de Albemarle Corporation: (2004). <http://www.sec.gov/Archives/edgar/data/915913/000119312504077587/dex991.htm>

- 
- [14] Chem Views. (2013). *Industrial RandD Investment 2011 Data*.
- [15] B. Acosta. “*Nanorreactores Core-Shell con núcleos bimetálicos Au-Pd*”, Tesis doctoral en el Posgrado en física de materiales, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.
- [16] Insituto Mexicano de Ejecutivos de Finanzas. (2016). *Asociación Nacional de la Industria Química*.
- [17] Henrik T., Bjerne S. Clausen and Franklin E., Massoth, “*Hydrotreating Catalysis*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996).
- [18] Rostrup N. JR In:Catalysis, Science and Technology, Springer, Berlin, (1983) Vol 5,1.
- [19] McKetta JJ (ed) “*Petroleunm Processing Handbook*”, Mrcel Dekker, (1992), New York.
- [20] Stanislaus, A., Marafi, A., and Rana, M. S., “*Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production*”. *Catal. Today*, (2010),N Vol.153(1-2), 1-68.
- [21]Pieterse, J., Top, H., Vollink, F., Hovin, K., and Brink, R. v.,“*Selective catalytic reduction of NOx in real exhaust gas of gas engines using unburned gas: Catalyst deactivation and advances toward long-term stability*”. *Chem. Eng. J.*, (2006), Vol.120(1-2), 17-23.
- [22] Okada, O., Tabata, T., Kokitsu, M., Ohtsuka, H., Sabatino, L., and Belluss, G., “*Advanced catalyst for NOx reduction using hydrocarbons from lean-burning gas engine*”, *Appl. Surf. Sci.*, (1997) Vol.121-122, 267-272.
- [23] Lee, J., Schmiegl, S., and Oh, S., “*Improved NOx reduction over the staged Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst system*”, *Appl. Catal. A: Gen.*, (2008), Vol.342 (1-2), 78-86
- [24] Goel, S., Pant, K., and Nigam, K., “*Extraction of nickel from spent catalyst using fresh and recovered EDTA*”, *J. Hazard Mater*, (2009), Vol.171(1-3), 253-261
- [25] Seshadri, H., Chitra, S., Paramasivan, K., and Sinha, P., “*Photocatalytic degradation of liquid waste containing EDTA*”, *Desalination*, (2008) Vol. 232(1-3), 139-144

- 
- [26] Pollmann, K., Raff, J., Merroun, M., Fahmy, K., and Selenska-Pobell, S., “*Metal binding by bacteria from uranium mining waste piles and its technological applications*”, *Biotechnol.Adv.*, (2006) Vol. 24(1),58-68
- [27] JF. Izquierdo, F. Cunill., J. Tejero., “*Cinética de las Reacciones Químicas*”, Edicions Universitat de Barcelona
- [28] Loana F., Ye W., Jacques C., “*The past, present and future of heterogeneous catalysis*”, *Catalysis Today*, (2012), Vol. 1(30), 2–27.
- [29] Haruta M., Hutchings G., “*A golden age of catalysis: A perspective*”, *Applied Catalysis A: General* (2005), Vol. 291, 2–5.
- [30] Schimp S., Lucas M., Mohr C., Rodemerck U., et all, “*Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions*”, *Catalysis Today* (2002) Vol. 72: 63–78.
- [31] Shi, D., Hu, G.-H., and Li, R., “*Concept of nano-reactor for the control of the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt*”, *Chem. Engin. Sci.*, (2006), Vol.61(11), 3780-3784.
- [32] Debasish S., Arup G., Rupali R., Kalyan M., “*Magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-hollow spheres*”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2015) Vol.393,192–198.
- [33]González T. Carreño a, Morales M.P., Gracia M. and Serna C.J., “*Preparation of uniform  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with nanometer size by spray pyrolysis*”, *Materials letters*, (1993) Vol.8 151-155 Nosh-Holland
- [34] Jianping G., Qiao Z., Tierui Z., and Yadong Y., “*Core–Satellite Nanocomposite Catalysts Protected by a Porous Silica Shell: Controllable Reactivity, High Stability, and Magnetic Recyclability*”, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, (2008), Vol.47(46), 8924-8.
- [35] Cargnello, M., Wieder, N., Montini, T., Gorte, R., and Fornasiero, P., “*Synthesis of Dispersible Pd@CeO<sub>2</sub> Core-Shell Nanostructures by Self-Assembly*”, *J. Am. Chem. Soc.*, (2010), VOL. 132 (4), 1402-1409.

- 
- [36] Qi, J., Chen J., Li G., Li S., Gao Y., Tang Z., "Facile synthesis of core-shell Au@CeO<sub>2</sub> nanocomposites with remarkably enhanced catalytic activity for CO oxidation", Energy & Environmental Science, (2012), Vol.5, 10-8937.
- [37] Arnal PM., Comotti M., and Schuth F., "High-Temperature-Stable Catalysts by Hollow Sphere Encapsulation" Angew. Chem. Int.Ed. (2006), Vol.45, 8224-8227,
- [38] Harada T., Ikeda S., Hashimoto F., Sakata T., Ikeue K., Torimoto T., et al., "Catalytic Activity and Regeneration Property of a Pd Nanoparticle Encapsulated in a Hollow Porous Carbon Sphere for Aerobic Alcohol Oxidation", Langmuir(2010) Vol.26 17720.
- [39] Huang X., Guo C., Zuo J., Zheng N., Stucky GD , "An assembly route to inorganic catalytic nanoreactors containing sub-10-nm gold nanoparticles with anti-aggregation properties" Small (Weinheim van der Bergstrasse, Germany), (2009), Vol.5(3), 361-5.
- [40] Joo, S. H., Park, J. Y., Tsung, C.-K., Yamada, Y., Yang, P., & Somorjai, G. a, "Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions". Nature materials, (2009), Vol.8(2), 126–31.
- [41] Evangelista V., Acosta B., Miridonof S., Smolentseva E., Fuentes S., Simakov A., "Highly active Au-CeO<sub>2</sub>@ZrO<sub>2</sub> yolk-shell nanoreactors for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol", (2015), 518–528.
- [42] Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., and Basset J.-M. "Magnetically recoverable nanocatalysts". Chem. Rev., (2011), Vol.111(5), 3036-3075.
- [43] Jae-H. L., Ji-wook K., and Jinwoo C., "Magnetic Nanoparticles for Multi-Imaging and Drug Delivery" Mol. Cells (2013). Vol.35, 274-284.
- [44] Venkatesan P, Santhanalakshmi J. "Designed synthesis of Au/Ag/Pd trimetallic nanoparticle-based catalysts for Sonogashira coupling reactions". Langmuir. (2010); Vol..26(14):12225-12229.
- [45] Cavaliere-Jaricot S., Darbandi M., Nann T. "Au-silica nanoparticles by "reverse" synthesis of cores in hollow silica shells", Chemical Communications, (2007), Vol. 20, 2031.

- 
- [46] Jong, K. P. Synthesis of solid catalyst. Wiley CH, Verlag GmbH and Co. KGaA, 401, (2009).
- [47] Turkevich, J., Stevenson, P., and Hillier, J., "*The formation of colloidal gold*". J. Phys. Chem., (1953) Vol. 57(7), 670-673.
- [48] Zhang, T., Ge, J., Hu, Y., Zhang, Q., Aloni, S., and Yin, Y. "*Formation of hollow silica colloids through a spontaneous dissolution–regrowth process*". *Angew. Chem. Int. Ed*, (2008) Vol. 47(31), 5806-5811.
- [49] Stöber, W., Fink, A., and Bohn, E., "*Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*". J. Colloid Inter. Sci., (1968). Vol. 26(1), 62-69.
- [50] Kaori K., Yu L., and Younan X., "*Synthesis and Characterization of Monodispersed Core-Shell Spherical Colloids with Movable Cores*", Journal of the American Chemical Society, (2003), Vol.125, 2384-5.
- [51] Luis M. Liz-M., Michael G., and Paul M., "*Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles*", Langmuir (1996), Vol.12, 4329-4335.
- [52] Prieto García F., José A. Rodríguez A. Castañeda O. y E. Bar Esteban, "*Síntesis hidrotermal de ferritas de plata. Una opción para depurar aguas residuales y recuperar plata en la industria minera*", (2002) Rev. LatinAm. Met. Mat. Vol.22 (1) Caracas.
- [53]and, "*Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Antimony Telluride Nanobelts*", J. Am. Chem. Soc., (2006) Vol.128 (51), 16490–16491.
- [ 54 ] Byrappa K. Yoshimura M. "*Handbook of hydrothermal technology*", Noyes Publications, NJ, USA. (2001), ISBN: 0-8155-1445-X.
- [55] Qingyi L., Feng G., and Dongyuan Z., "*One-Step Synthesis and Assembly of Copper Sulfide Nanoparticles to Nanowires, Nanotubes, and Nanovesicles by a Simple Organic Amine-Assisted Hydrothermal Process*", *Nano Letters*, (2002) Vol.2(7), 725–728.
- [56] Elmasry M.A.A., Gaber A., Khater E.M.H., "*Preparation of nickel ferrite using the aerosolization technique, Part I: Aerosolization behaviour of individual raw material solutions*", Powder Technology (1997) Vol.90, 161–164
- [57] Shao-Ju Shih, Wei-Lung Tzeng, "*Manipulation of morphology of strontium titanate particles by spray pyrolysis*", Powder Technology (2014) Vol.264, 291–297.

- 
- [58] Diptarka M., Toivo T. kodas: K., and Howard D. G., “*Gold Particle Generation by Spray Pyrolysis*” *Adv. Mater.* (1996), Vol. 12, 8.
- [59] Goulart C., Djurado E., “*Synthesis and sintering of Gd-doped CeO<sub>2</sub> nanopowders prepared by ultrasonic spray pyrolysis*”, *Journal of the European Ceramic Society* (2013) Vol.33, 769–778
- [60] Xin Z., Wei L., Zhang S., Liu L., Liu S., “*Facile fabrication of hollow and honeycomb-like carbon spheres from liquefied larch sawdust via ultrasonic spray pyrolysis*”, *Materials Letters* (2015) Vol.157, 135–138.
- [61] Xu X., Park J., Hong Y-K., , “*Ethylene glycol assisted spray pyrolysis for the synthesis of hollow BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> spheres*”, *Materials Letters* (2015) Vol.144, 119–122.
- [62] Jiang X., Ward TL., Cheng Y-S., et all. “*Aerosol Fabrication of Hollow Mesoporous Silica Shells and Encapsulation of L-Methionine as A Candidate Drug Cargo*”, *Chemical Communication*, (2010), Vol. 46, 3019-3021.
- [63] karasubramanian KS., Soundarajan P., Sethuraman K., Ramamurthi K., “*Chemical spray pyrolysis deposition of transparent and conducting Fe doped CdO thin films for ethanol sensor*”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, (2015) Vol. 40, 879–884.
- [64] Cho Y H., Kang Y C., Lee J-H, “*Highly selective and sensitive detection of trimethylamine using WO<sub>3</sub> hollow spheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis*”, *Sensors and Actuators* (2013)Vol. 176, 971– 977.
- [65] Dong F., Huang Y, Zou S., Liu J., and Lee SC., “*Ultrasonic Spray Pyrolysis Fabrication of Solid and Hollow PbWO<sub>4</sub> Spheres with Structure-Directed Photocatalytic Activity*” *J. Phys. Chem. C* (2011), Vol.115, 241–247.
- [66] Chen C-Y., Weng J-C., Chen J-H., et all. “*Photocatalyst ZnO-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder prepared by spray pyrolysis*” *Powder Technology* (2015) Vol.272, 316–321.
- [67] Hong, Son, & Kang. “*One-Pot facile synthesis of double-shelled SnO<sub>2</sub> Yolk-Shell-Structured POWDERS*”, *Advanced Materials*, (2013). Vol.25, 2279-2283.
- [68] Yu H., Zhi Z., Zhihui A., Lizhi Z., Xiaoxing F., and Zhigang Z., “*Core-Shell Microspherical Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Solid Solution Photocatalysts Directly from Ultrasonic Spray Pyrolysis*”, *J. Phys. Chem. B* (2006), Vol.110, 19323-19328.

- 
- [69] Xia B. B., Lenggoro I. W., and Okuyama K., “*Novel Route to Nanoparticle Synthesis by Salt-Assisted Aerosol Decomposition*”, *Adv. Mater.* (2001), Vol. 20. (13),
- [70] Roh HS, Kang Y.C, Park S.B, “*Morphology and Luminescence of (GdY)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu Particles Prepared by Colloidal Seed-Assisted Spray Pyrolysis*”, *J Colloid Interface Sci.*(2000); Vol.228 (2):195-199.
- [71] Kang Y. C., Roh H. S., Park S. B., “*Sodium Carbonate Flux Effects on the Luminescence Characteristics of (Y<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis*” *J. of the American Ceramic Society*, (2001) Vol. 84(2), 447- 449
- [72] Takashi O., Darmawan H., et all, “*Direct synthesis of highly crystalline transparent conducting oxide nanoparticles by low pressure spray pyrolysis*”, *Advanced Powder Technology*, (2009) Vol. 20(2), Pages 203-209.
- [73] By B. X. I. Wuled L., and Kikuo O., “*Novel Route to nanoparticle Synthesis by Salt-Assisted Aerosol Decomposition*”, *Advanced materials*, Vol.13, 1579–1582
- [74] Kyo K., Yun C. K., et all, “*Preparation of nano-sized BaTiO<sub>3</sub> particle by citric acid-assisted spray pyrolysis*”, *Journal of Alloys and Compounds*, (2005), Vol. 395, N. 1–2, Pages 280-285.
- [75] Jinrui G. and Kenneth S., “*Gold nanoparticles encapsulated in porous carbon*” Cite this: *Chem. Commun.*, (2012), Vol. 48, 11094–11096.
- [76] Young J. H., Yun C., “*One-pot synthesis of core–shell-structured tin oxide–carbon composite powders by spray pyrolysis for use as anode materials in Li-ion batteries*”, *CARBON* (2015) Vol.88, 262–269.
- [77] Reto S., Frank K., Wendelin J. Stark Et all. “*Flame spray synthesis of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their behavior in enantioselective hydrogenation*”, *Journal of Catalysis* (2004) Vol. 222, 307–31.
- [78] Ying B., Yang T., Zhihui W., Zhe J., Feng W., Chuan W., Gao L., “*Electrochemical performance of Si/CeO Polyaniline composites as anode materials for lithium ion batteries*”, *solid State Ionics*(2015) Vol.272 24-29.
- [79] Shao-J. S., Ying-Y. W., Chin-Y. C. and Chin-Y. Y., “*Controlled Morphological Structure of Ceria Nanoparticles Prepared by Spray Pyrolysis*”, *Procedia Engineering* (2012) Vol. 36 186 – 194.

- 
- [80] Huarui X., Lian G., Hongchen G., Jingkun G., and Dongsheng Y., “*Synthesis of Solid, Spherical CeO<sub>2</sub> Particles Prepared by the Spray Hydrolysis Reaction Method*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2002) Vol.85 139–44.
- [81] Shao-J., Wei L., Wei-Lun K., “*Fabrication of ceria particles using glycine nitrate spray pyrolysis*”, *Surface & Coatings Technology* (2014) Vol.259, 302–309.
- [82] E. Reverchon, G. Della Porta, “*Particle Design Using Supercritical Fluids*”, *Chemical Engineering & Technology* (2003) Vol.26, 840-845.
- [83] Jokanović V., Janačković D., Uskoković D., “*Influence of aerosol formation mechanism by an ultrasonic field on particle size distribution of ceramic powders*” *Ultrasonics Sonochemistry* (1999) Vol.6, 157–169.
- [84] Dae S. J., Seung B. P., and Yun C. K., “*Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application*”, *Korean J. Chem. Eng.*, (2010) Vol.27(6), 1621-1645.
- [85] Shenglei C., Osamu S.i, Kazuo S.i and Nobuyasu M., “*particle structure control through intraparticle reactions by spray pyrolysis*”, *J. Aerosol Sci.* (1998) Vol. 29, (.3), 271-278,
- [86] Douglas A., James H., Timothy A., “*Principles of Instrumental Analysis (Saunders Golden Sunburst Series)*”, Published by Brooks Cole (1998).
- [87] Shin, K., Cho, Y., Choi, J., and Kim, K. “*Facile synthesis of silver-deposited silanized magnetite nanoparticles and their application for catalytic reduction of nitrophenols*”, *Appl. Catal. A: Gen.*, (2012) Vol.413-414, 170-175.
- [88] Venkatesan, P., and Santhanalakshmi, “*Designed synthesis of Au/Ag/Pd trimetallic nanoparticle-based catalysts for sonogashira coupling reactions*”, *Langmuir*, (2010). Vol.26(14), 12225-12229.
- [89] Wunder, S., Polzer, F., Lu, Y., Mei, Y., and Ballauff, M. “*Kinetic analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles immobilized in spherical polyelectrolyte brushes*”. *J. Phys. Chem. C*, (2010) Vol.19 (114), 8814-8820.
- [90] Acosta B J., “*Nanorreactores Core-Shell con nucleos bimetalicos Au-Pd*”, Tesis doctoral, CICESE 2015.

- 
- [91] Chaudhari NS., Warule SS., Muduli S., Kale BB., Jouen S., Lefez B., Hannoys B., r and S., Ogale B., “*Maghemite (hematite) core (shell) nanorods via thermolysis of a molecular solid of Fe-complex*”, Dalton Trans, (2011), Vol.40, 8003
- [92] Lopez JA., González F., Bonilla FA. , Gustavo Z., et all., “*synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanofluid*”, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (2010) Vol.1 (30) 60-66.
- [93] Vargas E., Smolentseva E., Estrada M., Fuentes S., Simakov A., Lopez M., Beloshapkin S., “*CO oxidation over gold nanoparticles on Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO subjected to different redox treatments*”, Int. J. Nanotechnol., (2016) vol. 13,. 1/2/3.
- [94] Tae K., Grady A. Nunnery, Karl J., Justin S., Xiaotao L., and Rina T., “*Synthesis, Characterization, and alignment of magnetic carbon nanotubes tethered with maghemite nanoparticles*”, J. Phys. Chem. C (2010), Vol.114, 6944–6951.
- [95] Zhao B., Wang Y., Guo H., Wang J., He Y., Jiao Z., Wu M., “*Iron oxide (III) nanoparticles fabricated by electron beam irradiation method*”, Materials Science-Poland, (2007)Vol. 25, (4), 1143-1148.
- [96] Nerine J. Cherepy, Dorion B. Liston, Jennifer A. Lovejoy, Hongmei Deng, and Jin Z. Zhang, “*Ultrafast Studies of Photoexcited Electron Dynamics in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Semiconductor Nanoparticles*”, J. Phys. Chem. B (1998), vol. 102, 770-776
- [97] Herranz T., Rojas S., Perez F.J. A., Ojeda M., Terreros P., Fierro J.L.G., “*Carbon oxide hydrogenation over silica-supported iron-based catalysts Influence of the preparation route*”, Applied Catalysis A: General 308 (2006) 19–30
- [98] Zhou J., Zhang Z. Cheng B., YU J., “*Glycine-assisted hydrothermal synthesis and adsorption properties of crosslinked porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterials for p-nitrophenol*”, Chemical Engineering Journal (2012) Vol. 211–212 153–160.
- [99] Shin K S., Cho, Choi J., Kim “*Facile synthesis of silver-deposited silanized magnetite nanoparticles and their application for catalytic reduction of nitrophenols*”, Applied Catalysis A: General, (2012) Vol. 413–414, 170–175.
- [100] Lopez M., Olga A., Smolentseva E, Simkaov A., et all “*Gold Particle size effect in biomass-derived lignin hydroxymatairesinol oxidation over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*”, Applied Catalysis A:General (2015) Vol. 504,248–255.

---

[101] Zheng G., Altman E.I., “*The oxidation of Pd (111)*”, (10 August 2000), 151-168.

[102] Lee J., Park J.C. , Song H., “*A Nanoreactor Framework of a Au@SiO<sub>2</sub> Yolk/Shell Structure for Catalytic Reduction of p-Nitrophenol*”, *Adv.Mater* (2008) Vol.20, 1523–1528.